

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

ELISEU DA SILVEIRA MENGER

**SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA ASSISTIDA POR MICRO-  
ONDAS: APLICAÇÃO DE TiO<sub>2</sub>/AgNPs NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE  
ÍNDIGO CARMIM**

Porto Alegre

2023

ELISEU DA SILVEIRA MENGER

**SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA ASSISTIDA POR MICRO-  
ONDAS: APLICAÇÃO DE TiO<sub>2</sub>/AgNPs NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE  
ÍNDIGO CARMIM**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto a atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para obtenção do grau de Química Industrial pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Profa. Dra. Silma Alberton Corrêa  
Orientadora

Porto Alegre  
2023

### CIP - Catalogação na Publicação

Menger, Eliseu da Silveira  
Síntese verde de nanopartículas de prata assistida  
por micro-ondas: aplicação de TiO<sub>2</sub>/AgNPs na degradação  
do corante índigo carmim / Eliseu da Silveira Menger.  
-- 2023.  
53 f.  
Orientadora: Silma Alberton Corrêa.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto  
de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre,  
BR-RS, 2023.

1. nanopartículas de prata. 2. TiO<sub>2</sub>. 3.  
fotocatálise. 4. índigo carmim. I. Corrêa, Silma  
Alberton, orient. II. Título.

ELISEU DA SILVEIRA MENGER

SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA ASSISTIDA POR MICRO-  
ONDAS: APLICAÇÃO DE TiO<sub>2</sub>/AgNPs NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE ÍNDIGO  
CARMIM

Trabalho de conclusão de curso

Aprovado pela banca examinadora em 04 de abril de 2023.

**BANCA EXAMINADORA**

Profa. Dra. Silma Alberton Corrêa  
Orientadora

Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel

Profa. Dra. Daniele Trajano Raupp

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à Deus pela minha vida e minha saúde.

À minha família, pelo amor e apoio.

À minha orientadora, professora Silma, por aceitar este desafio com grande dedicação, por toda compreensão, auxílio e ensinamentos.

Aos colegas do laboratório pelas conversas e apoio, mesmo que pelo breve período em que mantivemos contato. Em especial à Leila pelo auxílio em diversas etapas deste trabalho.

Aos meus amigos pela compreensão durante o período em que desenvolvi este trabalho, e também aqueles amigos que fiz durante o curso por me ajudar nos estudos e compartilhar os melhores e piores momentos da graduação.

A todos os professores pela instrução e educação, sendo essa uma profissão tão importante para a formação de uma pessoa. Graças a vocês estou concluindo este trabalho.

## RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo descrever um método de síntese verde de nanopartículas de prata (AgNPs) com o auxílio de irradiação micro-ondas, assim como a utilização das mesmas na impregnação de  $\text{TiO}_2$  e avaliação do sistema catalítico resultante para fotodegradação do corante índigo carmim. Sendo o índigo carmim um dos corantes mais utilizados na indústria têxtil, principalmente no tingimento do jeans, o desenvolvimento de métodos para sua degradação é de grande interesse tecnológico. As AgNPs foram sintetizadas com a utilização de reagentes economicamente acessíveis, utilizando amido de milho como agente estabilizante e redutor, e nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) como precursor metálico; parâmetros de síntese como concentração de amido e basicidade do meio foram otimizadas. As AgNPs sintetizadas foram caracterizadas por espectroscopia UV-Vis. Outros efeitos que poderiam influenciar na degradação do corante tais como fotólise e adsorção também foram estudados a fim de avaliar a real efetividade do sistema catalítico utilizado. A eficiência do processo de impregnação foi avaliada através da caracterização das amostras de  $\text{TiO}_2/\text{AgNPs}$  por meio de espectroscopia de reflectância difusa (DRS) e espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS). Os métodos de impregnação utilizados resultaram em uma pequena massa efetiva de Ag impregnada e diminuição no valor de *band gap* do substrato. Todas as amostras impregnadas apresentaram boa atividade catalítica, porém levemente inferiores ao  $\text{TiO}_2$  P25 comercial não impregnado.

**Palavras-chave:** nanopartículas de prata;  $\text{TiO}_2$ ; fotocatalise; índigo carmim.

## ABSTRACT

The present work aims to describe a method for green synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) by microwave irradiation, as well as their use in the impregnation of TiO<sub>2</sub> and evaluation of the resulting catalytic system for photodegradation of indigo carmine dye. Since indigo carmine is one of the most used dyes in the textile industry, mainly in jeans dyeing, the development of methods for its degradation is of great technological interest. The AgNPs were synthesized with the use of affordable reagents, using corn starch as a stabilizing and reducing agent, and silver nitrate (AgNO<sub>3</sub>) as metal precursor; synthesis parameters such as starch concentration and medium basicity were optimized. Synthesized AgNPs were characterized by UV-Vis spectroscopy. Other effects that could influence the dye degradation such as photolysis and adsorption were also studied in order to evaluate the real effectiveness of the catalytic system used. The efficiency of the impregnation process was evaluated by characterizing the TiO<sub>2</sub>/AgNPs samples by diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) techniques. The impregnation methods used resulted in a small effective mass of impregnated Ag and decrease in the band gap value of the substrate. All impregnated samples showed good catalytic activity, but slightly lower than the non-impregnated commercial TiO<sub>2</sub> P25.

**Keywords:** silver nanoparticles; TiO<sub>2</sub>; photocatalysis; indigo carmine.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Número de patentes sobre nanopartículas de prata entre os anos de 2012 e 2022.....	15
Figura 2 - Gráfico dos países com maior número de publicações de patentes com o termo “Silver Nanoparticles”.....	16
Figura 3 - Número de patentes sobre a síntese verde de nanopartículas entre os anos de 2012 a 2022.....	16
Figura 4 - Gráfico dos países com maior número de publicações de patentes com o termo “Silver Nanoparticles Green Synthesis”.....	17
Figura 5 - Número de publicações científicas sobre a síntese de nanopartículas de prata (em azul) e síntese verde de nanopartículas de prata (em verde) entre os anos de 2012 e 2022.....	18
Figura 6 - Número de publicações científicas sobre a síntese verde de nanopartículas de prata (em verde) e síntese verde de nanopartículas de prata por micro-ondas (em laranja), entre os anos de 2012 e 2022.....	18
Figura 7 - Estruturas químicas dos polissacarídeos componentes do amido, amilopectina (à esquerda) e amilose (à direita).....	21
Figura 8 - Indústrias responsáveis pela presença de corantes no meio ambiente....	24
Figura 9 - Estrutura química e aspecto físico do corante índigo carmim (a) e espectro UV-Vis para o intervalo de 800 – 300 nm de uma solução 40 mg L <sup>-1</sup> (b).....	24
Figura 10 - Representação esquemática do processo de degradação fotocatalítica do corante índigo carmim por meio de TiO <sub>2</sub> /Ag.....	26
Figura 11 - Esquema da síntese verde de AgNPs auxiliada por micro-ondas.....	28
Figura 12 - Esquema da impregnação de 0,5 e 1,0 % m/m Ag em P25.....	30
Figura 13 - Esquema da impregnação de 1,5 e 3,0 % m/m Ag em P25.....	31
Figura 14 - Esquema representativo dos ensaios de degradação do corante.....	33
Figura 15 - Curva analítica de absorbância máxima para o intervalo de concentrações de 0,908 mg L <sup>-1</sup> a 60,6 mg L <sup>-1</sup> de IC.....	34
Figura 16 - Espectro UV-VIS das AgNPs sintetizadas sem e com a etapa de pré-aquecimento. [AgNO <sub>3</sub> ] = 3 mmol L <sup>-1</sup> , [amido] = 10 g L <sup>-1</sup> e [NaOH] = 8 mmol L <sup>-1</sup> após 36 segundos de irradiação em micro-ondas. A amostra da síntese com pré-aquecimento foi diluída 2 vezes mais.....	36

Figura 17 - Espectro UV-VIS das AgNPs sintetizadas em diferentes concentrações adicionadas de NaOH e HNO <sub>3</sub> . [AgNO <sub>3</sub> ] = 3 mmol L <sup>-1</sup> e [amido] = 10 g L <sup>-1</sup> após 36 segundos de irradiação em micro-ondas.....	37
Figura 18 - Espectro UV-VIS das AgNPs sintetizadas em diferentes concentrações de amido. [AgNO <sub>3</sub> ] = 3 mmol L <sup>-1</sup> e [NaOH] = 8 mmol L <sup>-1</sup> após 36 segundos de irradiação em micro-ondas. ....	38
Figura 19 - Espectro UV-Vis para as sínteses e sobrenadantes utilizados nas impregnações dos catalizadores 0,5 e 1,0% m/m (a) e 1,5 e 3,0% m/m (b) em Ag. [AgNO <sub>3</sub> ] = 3 mmol L <sup>-1</sup> e [NaOH] = 8 mmol L <sup>-1</sup> após 36 segundos de irradiação em micro-ondas. ....	40
Figura 20 – Reflectância (%) para o P25 e para as amostras após impregnação de AgNPs em diferentes proporções.....	41
Figura 21 - Comportamento da função Kubelka-Munk com a energia de irradiação para o P25 não impregnado e para as amostras impregnadas com 0,5 a 3,0% m/m em Ag. Extrapolação do comportamento linear para obtenção dos valores de band gap (Miniatura).....	42
Figura 22 – Curva de calibração obtida a partir dos padrões de C, Pt, Ti e Si para o ajuste instrumental do sinal.....	43
Figura 23 - Espectros de RBS para as amostras de 1,5 % (a) e 3,0 % (b) m/m em Ag após calcinação. ....	44
Figura 24 - Absorbância de uma solução de IC 40 mg L <sup>-1</sup> para o intervalo de 0-120 min de irradiação (60W) sem a presença de um catalisador.....	45
Figura 25 - Ensaio de adsorção para uma solução de IC 40 mg L <sup>-1</sup> no intervalo de 0-75 min de agitação magnética (no escuro) com uma concentração de P25 não impregnado de 1 g L <sup>-1</sup> . ....	46
Figura 26 - Ensaio de degradação com P25 comercial não impregnado para uma solução de 40 mgL <sup>-1</sup> e 1 g L <sup>-1</sup> de catalisador para o intervalo de 0-75 min de irradiação (60W). ....	47
Figura 27 - Degradação fotocatalítica do IC para diferentes condições de impregnação do TiO <sub>2</sub> com AgNPs. Os testes foram realizados nas seguintes condições: 1 g L <sup>-1</sup> de catalisador, concentração inicial de IC 40 mg L <sup>-1</sup> ; potência da lâmpada de Hg/Xe 60 W. ....	48

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ e FWHM das bandas LSPR das AgNPs obtidas com diferentes concentrações de NaOH e 3 mmol L <sup>-1</sup> de AgNO <sub>3</sub> , após 36 segundos de irradiação micro-ondas.....	38
Tabela 2 - Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ e FWHM das bandas LSPR das AgNPs obtidas com diferentes concentrações de amido e 3 mmol L <sup>-1</sup> de AgNO <sub>3</sub> , após 36 segundos de irradiação micro-ondas.....	39
Tabela 3 - Quantidades relativas de Ag e Ti nas impregnações de 1,5 e 3,0 % m/m em Ag determinadas por RBS e respectivos valores efetivos calculados para % m/m Ag/TiO <sub>2</sub> . .....	44
Tabela 4 - Custo unitário por reagente utilizado na síntese de AgNPs. ....	49
Tabela 5 - Custo total para uma síntese de 30 mL de AgNPs. ....	49
Tabela 6 - Custo total para produção de 1 grama do catalisador TiO <sub>2</sub> /AgNP 1,0%. .	49

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AgNPs – Nanopartículas de prata

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

DRS – *Diffuse Reflectance Spectroscopy* – Espectroscopia de reflectância difusa

FWHM - *Full Width at Half Maximum* - Largura à meia altura

LSPR – *Localized Surface Plasmon Resonance* - Ressonância plasmônica de superfície localizada

MNP – *Metallic Nanoparticles* - Nanopartículas metálicas

POA – Processo Oxidativo Avançado

RBS – *Rutherford Backscattering Spectroscopy* – Espectroscopia de restroespalhamento de Rutherford

UV-Vis – UV-Visível

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2. ESTADO DA ARTE</b> .....	<b>15</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
3.1 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS (MNPs) .....	19
<b>3.1.1 Síntese de MNPs</b> .....	<b>19</b>
3.2 NANOPARTÍCULAS DE PRATA (AgNPs) .....	20
<b>3.2.1 Síntese verde de AgNPs</b> .....	<b>20</b>
3.2.1.1 O amido na síntese de AgNPs.....	21
3.2.1.2 Síntese verde de AgNPs assistida por micro-ondas .....	22
3.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO <sub>2</sub> ) .....	22
<b>3.3.1 Impregnação de TiO<sub>2</sub> com AgNPs</b> .....	<b>23</b>
3.4 CORANTES ORGÂNICOS SINTÉTICOS .....	23
<b>3.4.1 Corante índigo carmim (IC)</b> .....	<b>24</b>
<b>3.4.2 Degradação fotocatalítica de corantes orgânicos sintéticos</b> .....	<b>25</b>
3.4.2.1 Processos oxidativos avançados (POAs) .....	25
3.4.2.2 Mecanismo de degradação de corantes. ....	25
<b>4. OBJETIVOS</b> .....	<b>26</b>
4.1 OBJETIVOS GERAIS .....	26
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	27
<b>5. PROPOSTA TECNOLÓGICA</b> .....	<b>27</b>
<b>6. METODOLOGIA</b> .....	<b>27</b>
6.1 SÍNTESE VERDE DE AgNPs .....	27
<b>6.1.1 Preparação da solução de amido</b> .....	<b>27</b>
<b>6.1.2 Efeito da basicidade do meio reacional</b> .....	<b>28</b>
<b>6.1.3 Efeito da concentração de amido</b> .....	<b>28</b>
6.2 IMPREGNAÇÃO DE TiO <sub>2</sub> COM AgNPs .....	29
6.3 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS.....	31
<b>6.3.1 Espectroscopia UV-Visível</b> .....	<b>31</b>
<b>6.3.2 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)</b> .....	<b>31</b>
<b>6.3.3 Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)</b> .....	<b>32</b>
6.4 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO CATALISADOR.....	32
<b>6.4.1 Curva de calibração</b> .....	<b>33</b>

6.4.1 Efeito da fotólise do corante.....	34
6.5.2 Efeito da adsorção do corante.....	35
<b>7. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>35</b>
7.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE AgNPs.....	35
7.1.1 Efeito do pré-aquecimento da solução de amido.....	35
7.1.2 Otimização das concentrações de NaOH e amido. ....	36
7.2 IMPREGNAÇÃO .....	39
7.2.1 Caracterização do catalisador .....	40
7.2.1.1 DRS.....	40
7.2.1.2 RBS.....	42
7.3 ENSAIOS DE FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE .....	44
7.3.1 Efeitos de fotólise, adsorção e eficiência do P25 comercial .....	44
7.3.2 Avaliação da eficiência do sistema TiO <sub>2</sub> /Ag .....	47
<b>8. AVALIAÇÃO DE CUSTOS .....</b>	<b>49</b>
<b>9. CONCLUSÃO .....</b>	<b>50</b>
<b>10. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>51</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Em meio a demanda global crescente por água potável, cada vez mais buscam-se alternativas para métodos de tratamento de efluentes e contaminantes orgânicos que sejam economicamente acessíveis, eficientes e ambientalmente corretos. Nesse cenário, com o aumento da produção industrial, principalmente nos setores da indústria têxtil, uma grande quantidade de resíduos sintéticos começou a ser descartado em corpos d'água sem o tratamento apropriado. Além disso, a maioria das tecnologias disponíveis e largamente utilizadas para o tratamento de águas são limitadas no que diz respeito à degradação destes contaminantes. Entre esses resíduos, estão os corantes orgânicos sintéticos como o índigo carmim, sendo considerados contaminantes emergentes já que a real extensão de seus impactos no meio ambiente e à saúde humana é desconhecida.

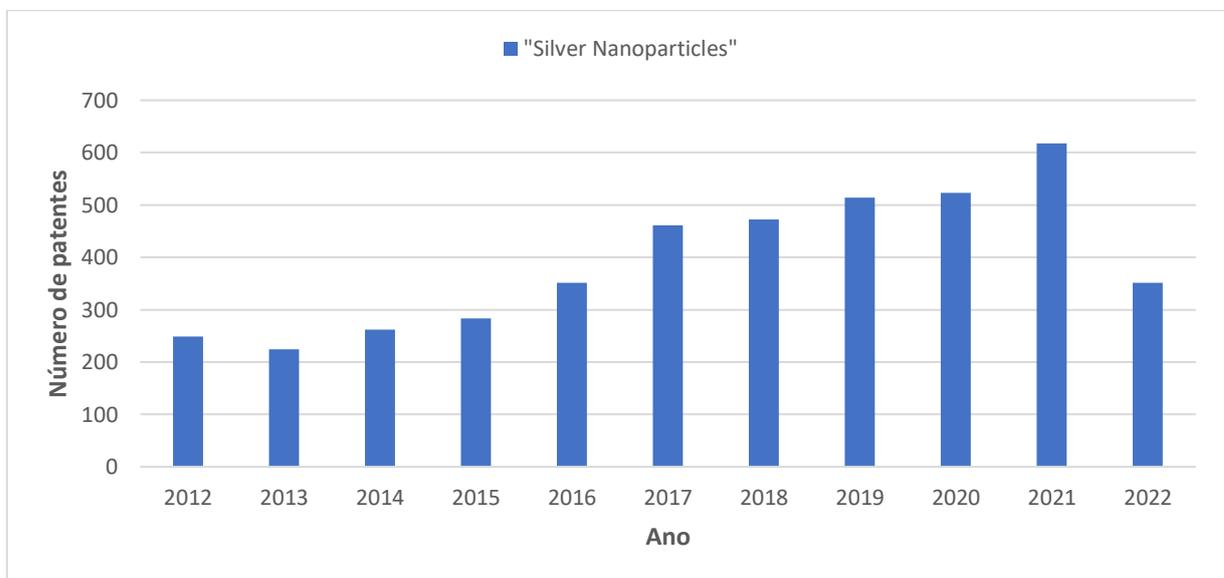
Por isso, com o auxílio de avanços na área da nanotecnologia novos métodos de tratamento de efluentes foram desenvolvidos para eliminação desses contaminantes. Entre esses avanços estão os chamados processos oxidativos avançados (POAs), baseados na geração de espécies reativas como os radicais hidroxila para degradação de compostos orgânicos complexos. O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um semicondutor de extrema importância tecnológica, sendo amplamente utilizado para geração de energia solar, mais especificamente, em células solares sensibilizadas por corante. Nos últimos anos esse material também tem sido extensivamente estudado em POAs para geração fotocatalítica de radicais hidroxila por irradiação UV. Porém, uma característica limitante desse material é a sua baixa absorção para comprimentos de onda na região do visível. Para contornar isso, a síntese de nanocompósitos catalíticos de  $\text{TiO}_2$  tem como estratégia aumentar a região de absorção pela diminuição do *band gap*, utilizando elementos auxiliares como os metais nobres. A partir da inserção de metais nobres no interior da estrutura de semicondutores, é possível estabilizar elétrons excitados na banda de condução. Entre os metais nobres utilizados está a prata, que além de diminuir o *band gap*, age como um retentor de elétrons diminuindo os efeitos de recombinação dos elétrons excitados e aumentando sua disponibilidade para reações de degradação. Nanocompósitos de  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  recebem particular atenção devido às suas propriedades antimicrobiológicas, o que torna o sistema de interesse para processos de purificação de águas.

## 2. ESTADO DA ARTE

A fim de entender o presente cenário industrial no que diz respeito a utilização de nanopartículas de prata, uma busca por patentes foi realizada na plataforma Patentscope, uma ferramenta que reúne mais de 107 milhões de documentos de dezenas de países<sup>1,2</sup>.

Inicialmente foi feita uma busca pelo termo “silver nanoparticles”, sendo as nanopartículas de prata amplamente utilizadas nas mais diversas vertentes tecnológicas e também um dos principais objetos de estudo deste trabalho. Optou-se por realizar a pesquisa para o período de 2012 a 2022, o que resultou em 4308 publicações (Figura 1).

Figura 1 - Número de patentes sobre nanopartículas de prata entre os anos de 2012 e 2022.

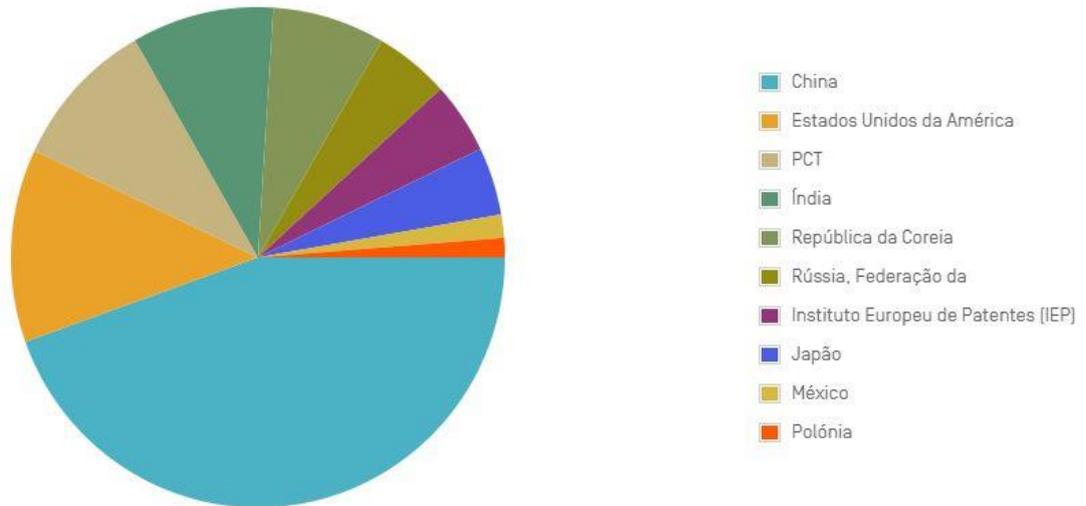


Fonte: Adaptado de PATENTSCOPE, 2023.

Constata-se um crescimento expressivo do interesse e da produção tecnológica no mercado das nanopartículas de prata, visto sua versatilidade e ampla gama de aplicações. Cerca de 42% do número total de patentes foram publicados pela China, seguido pelos Estados Unidos com 12%, como mostrado na Figura 2.

<sup>1</sup> <https://patentscope.wipo.int/search/pt/search.jsf>

Figura 2 - Gráfico dos países com maior número de publicações de patentes com o termo “Silver Nanoparticles”.

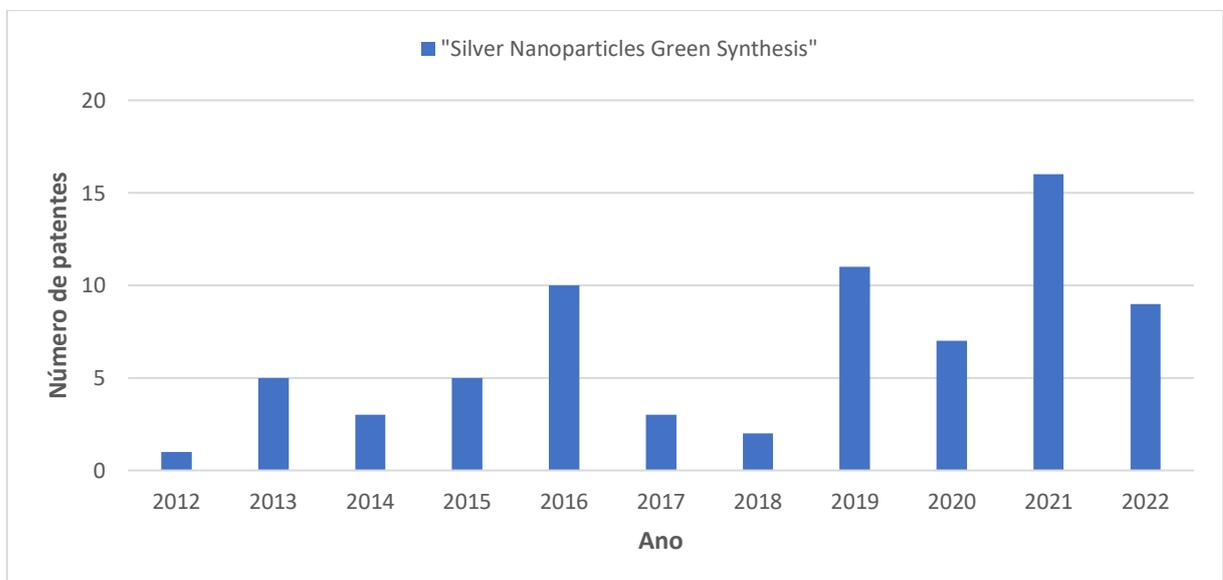


\*PCT – *Patent Cooperation Treaty*

Fonte: Adaptado de PATENTSCOPE, 2023.

Em seguida foi pesquisado o termo “silver nanoparticles green synthesis”, sendo essa a metodologia empregada na síntese das nanopartículas neste trabalho. A busca resultou somente em 79 publicações para o período (Figura 3), observa-se que o número apresentou um pequeno crescimento nos últimos anos.

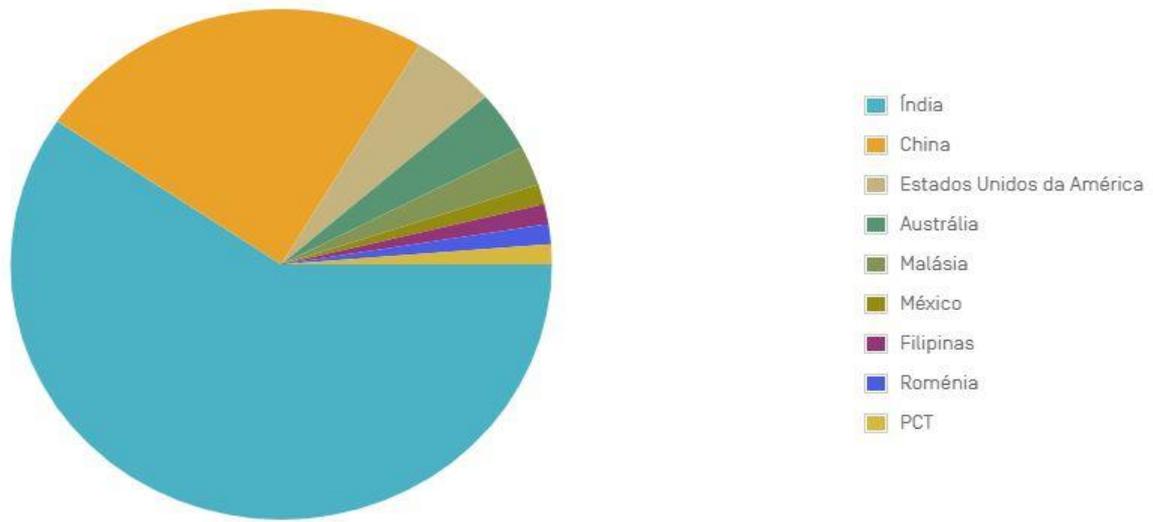
Figura 3 - Número de patentes sobre a síntese verde de nanopartículas entre os anos de 2012 a 2022.



Fonte: Adaptado de PATENTSCOPE, 2023.

Se verificou que diferentemente da pesquisa anterior, no que diz respeito à síntese verde de nanopartículas de prata, a Índia é o país líder no número de publicações no período, representando cerca de 60% do total de publicações, seguida por China e Estados Unidos (Figura 4).

Figura 4 - Gráfico dos países com maior número de publicações de patentes com o termo “Silver Nanoparticles Green Synthesis”.

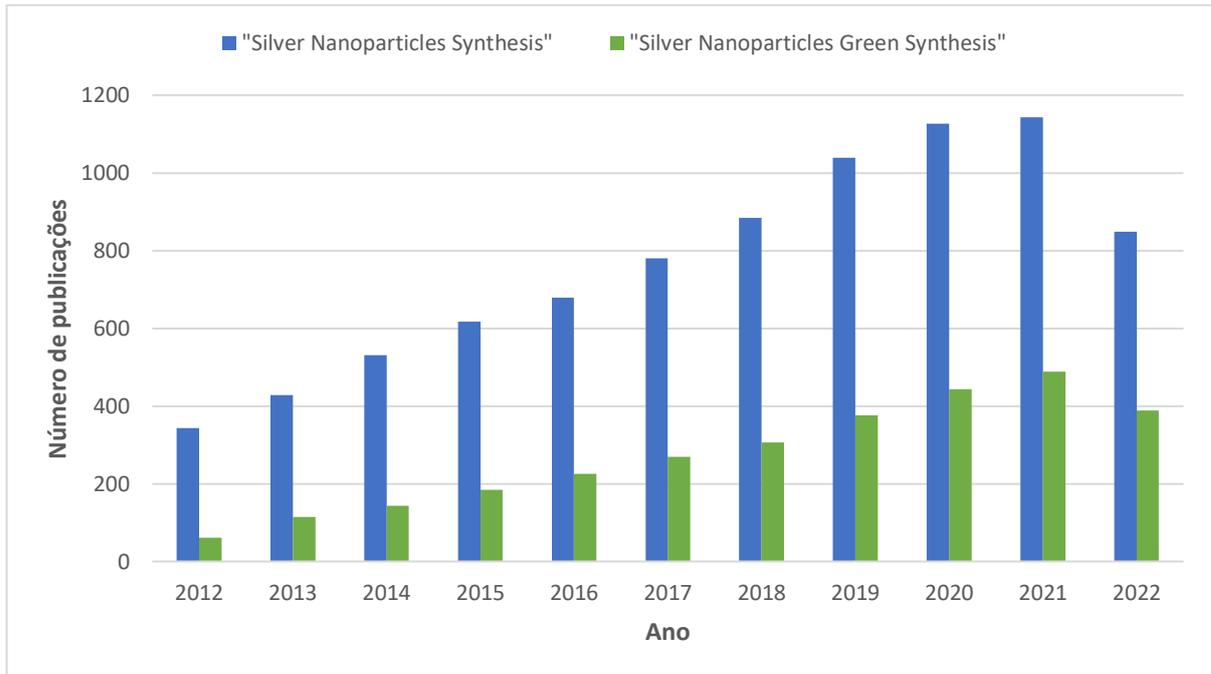


Fonte: Adaptado de PATENTSCOPE, 2023.

Também foi realizada uma pesquisa na base de dados Web of Science a fim de avaliar o atual cenário científico no que diz respeito a síntese de nanopartículas de prata. Como critério, foram pesquisadas as publicações que continham os termos “silver nanoparticles synthesis” e “silver nanoparticles green synthesis” no resumo do trabalho para o período de 2012 a 2022; as pesquisas retornaram 8422 e 3001 resultados, respectivamente (Figura 5).

Foi possível constatar para o período anterior à pandemia de COVID-19, que houve um crescimento anual médio no número de publicações superior a 14% para síntese de nanopartículas de prata e superior a 22% para métodos de síntese verde, demonstrando um aumento no interesse acadêmico não só pela síntese, mas também síntese verde de nanopartículas de prata.

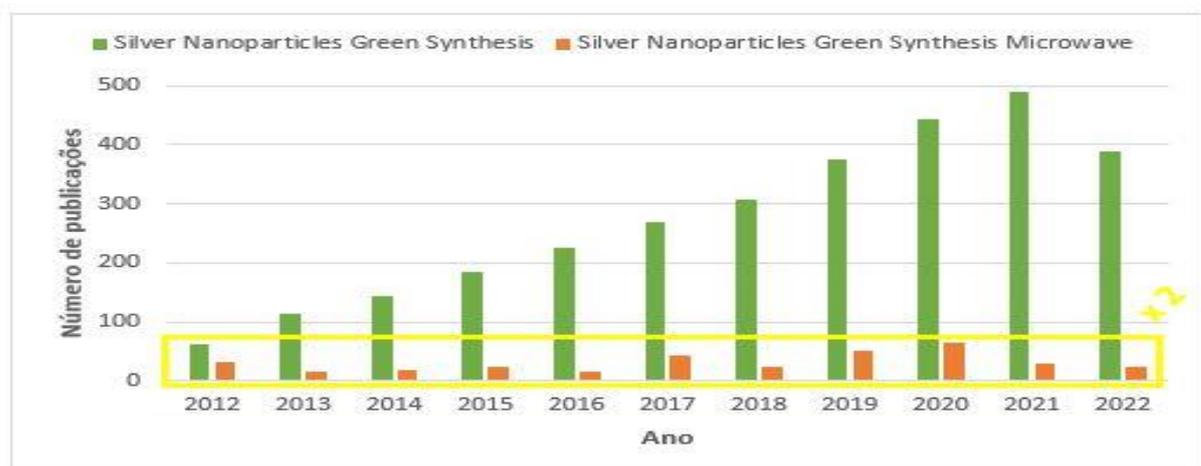
Figura 5 - Número de publicações científicas sobre a síntese de nanopartículas de prata (em azul) e síntese verde de nanopartículas de prata (em verde) entre os anos de 2012 e 2022.



Fonte: Adaptado de PATENTSCOPE, 2023.

Para fins de comparação, também foi pesquisado o termo “silver nanoparticles green synthesis microwave”, que é o método de síntese específico explorado neste trabalho. Constata-se que a síntese verde via micro-ondas das nanopartículas de prata não apresenta o mesmo crescimento observado nas pesquisas anteriores, apresentando somente 114 resultados para a busca (Figura 6).

Figura 6 - Número de publicações científicas sobre a síntese verde de nanopartículas de prata (em verde) e síntese verde de nanopartículas de prata por micro-ondas (em laranja), entre os anos de 2012 e 2022.



Fonte: Adaptado de PATENTSCOPE, 2023.

De forma geral, é possível concluir que tanto no cenário industrial como científico a síntese de nanopartículas tem sido de grande interesse. Quanto à síntese verde, no cenário científico o tema tem sido extensivamente explorado, especialmente na área de extratos vegetais; já o cenário industrial apresenta uma menor produção tecnológica, mostrando crescimento apenas no período mais recente. A utilização das micro-ondas como fonte alternativa de aquecimento para síntese ainda é relativamente recente, não havendo um grande número de trabalhos na literatura e poucas patentes publicadas.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS (MNPs)**

As MNPs são partículas metálicas com tamanhos de escala nanométrica, entre 1 - 100 nm, sintetizadas a partir de precursores metálicos<sup>3</sup>. Uma característica marcante das MNPs é o modo como interagem com a luz, absorvendo grandes faixas de comprimentos de onda no espectro eletromagnético da radiação solar.

A alta interação das MNPs com a luz se deve em parte ao seu tamanho, uma vez que a fotoatividade dos metais em escala *bulk* (macroscópica) é bastante limitada devido à baixa razão superfície/volume<sup>4</sup>. Outro fenômeno significativo para atividade óptica que se apresenta nesta escala é a ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR - *Localized Surface Plasmon Resonance*), um mecanismo pelo qual cargas são induzidas em partículas metálicas com a oscilação de ondas eletromagnéticas<sup>5</sup>.

Devido a essas propriedades ópticas singulares, esse tipo de material possui aplicações nas mais diversas vertentes tecnológicas, tais como no desenvolvimento de biosensores para diagnósticos médicos<sup>6</sup>, tratamento de águas residuais<sup>7</sup>, e dispositivos optoeletrônicos<sup>4</sup>.

##### **3.1.1 Síntese de MNPs**

A síntese de MNPs pode ser feita por meio de métodos físicos, químicos ou biológicos. Independentemente do método de síntese escolhido, ele pode ser classificado entre dois tipos diferentes de abordagem, *bottom-up* ou *top-down*. Na

abordagem do tipo *bottom-up*, também chamada de *building-up*, as nanopartículas são sintetizadas a partir dos precursores metálicos e substâncias simples; se encontram nesta categoria métodos como a síntese sol-gel, síntese verde, síntese por *spinning* e síntese bioquímica. Já a abordagem *top-down* é considerada destrutiva, sendo que as nanopartículas são obtidas a partir da decomposição de estruturas maiores; alguns métodos que se encontram nesta categoria são a moagem mecânica, ablação por laser e deposição de vapor químico.<sup>3</sup>

### 3.2 NANOPARTÍCULAS DE PRATA (AgNPs)

Entre as MNPs as AgNPs se destacam por sua versatilidade, acessibilidade e ampla utilização; suas propriedades físicas e químicas únicas como alta condutividade elétrica e térmica e alta estabilidade fazem com que possam ser aplicadas nos mais diversos ramos da indústria, como na área médica, alimentícia, farmacêutica, cosméticos, entre outras <sup>8</sup>. Além disso, a elevada atividade antimicrobiológica das AgNPs as torna especialmente atraentes para aplicações na área médica e na remediação ambiental.

#### 3.2.1 Síntese verde de AgNPs

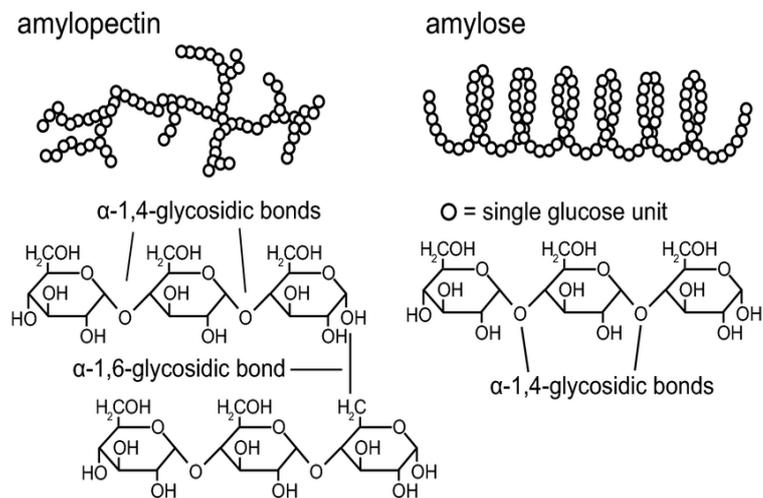
A redução química é o método de abordagem *bottom-up* mais comum utilizado para a síntese de AgNPs, já que possui como vantagens o alto rendimento e menor consumo de energia se comparado aos métodos físicos<sup>8,9</sup>. Assim como os outros métodos químicos de síntese, consiste na utilização de três reagentes principais: um precursor metálico, um agente redutor e um agente estabilizante.

Um problema frequente do método de redução química é a utilização de reagentes potencialmente perigosos tais como citrato de sódio e boridreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ).<sup>10</sup> Como solução, nos últimos anos tem se estudado a síntese sob os preceitos da química verde, por meio da substituição de reagentes por opções menos tóxicas e processos mais energeticamente econômicos. Nesse contexto, a utilização de extratos vegetais e moléculas naturais como enzimas, vitaminas e polissacarídeos para síntese de AgNPs se mostrou uma boa rota alternativa para síntese clássica e tem sido amplamente explorada no meio científico e industrial<sup>9</sup>.

### 3.2.1.1 O amido na síntese de AgNPs

A utilização de carboidratos como agentes redutores naturais alternativamente à redução por síntese química tem se consolidado como um dos principais caminhos no âmbito da síntese verde de AgNPs.<sup>11</sup> O amido é a segunda biomolécula mais abundante no planeta e, além de ser uma das principais fontes de alimentação humana, também é largamente utilizado na indústria como revestimento e na produção de filmes devido ao seu baixo custo e ampla disponibilidade.<sup>12,13</sup> Sendo considerado um polímero natural, sua estrutura polimérica é constituída por dois polissacarídeos: a amilose e a amilopectina, como ilustrado na Figura 7.<sup>14</sup>

Figura 7 - Estruturas químicas dos polissacarídeos componentes do amido, amilopectina (à esquerda) e amilose (à direita).



Fonte: BERTOFT, Eric, 2017.

Sua aplicação na síntese de nanopartículas se deve ao alto número de grupos hidroxila na cadeia polimérica, o que é excelente para complexação de metais e das nanopartículas em formação; adicionalmente, grupos aldeídos terminais podem auxiliar na redução dos íons de prata<sup>11</sup>. Destaca-se também o papel importante da glicose formada pela hidrólise do amido em solução, que ocorre entre pHs neutros e básicos, possivelmente agindo como um agente redutor.<sup>13</sup>

### 3.2.1.2 Síntese verde de AgNPs assistida por micro-ondas

A química mediada por micro-ondas tem sido largamente explorada nas mais diversas áreas da química. No campo da síntese de nanomateriais, a utilização desse método de aquecimento traz diversas vantagens como o alto rendimento, seletividade e reprodutibilidade. O aquecimento por micro-ondas difere dos métodos tradicionais no sentido de que ao invés da transferência de energia entre as moléculas adjacentes, está relacionado à propriedade intrínseca de cada material de absorver esse tipo de radiação e transformá-lo em energia térmica.<sup>15,16</sup>

A síntese de nanomateriais assistida por micro-ondas tem ganhado crescente destaque por sua compatibilidade com a metodologia da síntese verde. A síntese química de AgNPs em temperatura ambiente ocorre muito lentamente e por isso necessita de uma etapa de aquecimento para que a reação ocorra de forma mais rápida e eficiente, no entanto, os métodos de aquecimento mais clássicos como o eletrotérmico podem consumir grandes quantidades de energia e tempo. Como alternativa, o método de irradiação por micro-ondas tem sido explorado por ser uma opção mais econômica e rápida, além de oferecer um aquecimento homogêneo do meio reacional<sup>15</sup>.

### 3.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO<sub>2</sub>)

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é um semicondutor bastante conhecido por possuir inúmeras aplicações industriais, como componente das formulações de corantes, tintas e protetores solares, por exemplo<sup>17</sup>. É de especial interesse na área da nanotecnologia devido as possíveis aplicações de suas diferentes nanoestruturas, o que inclui nanopartículas, graças à alta atividade fotocatalítica do composto nestas formas. No entanto, por apresentar um *band gap* relativamente grande de 3,2 eV o óxido de titânio só é capaz de absorver luz com comprimentos de onda de maior energia, inferiores a 387 nm, apresentando baixa atividade fotocatalítica no espectro da luz visível (380 - 700 nm) devido à baixa absorção nesta região<sup>18,19</sup>. Assim, sua utilização na forma inalterada para processos mediados por luz solar seria ineficiente; para isso é necessário que haja modificações deste material com aditivos de forma a aumentar a atividade catalítica nesta região do espectro<sup>17</sup>.

### 3.3.1 Impregnação de TiO<sub>2</sub> com AgNPs

A utilização de materiais nanoestruturados do tipo óxido metálico-metal nobre são sugeridas pela literatura como ideais para processos fotocatalíticos mediados por energia solar, como a fotogeração de hidrogênio, redução fotocatalítica de CO<sub>2</sub> e a fotodegradação de poluentes orgânicos<sup>19</sup>. A impregnação com AgNPs é uma das estratégias utilizadas para o aumento da atividade catalítica do TiO<sub>2</sub>, já que os metais nobres em geral apresentam ampla faixa de absorção na região do visível devido ao fenômeno de LSPR<sup>5</sup>.

As AgNPs além de diminuïrem o *band gap*, possibilitando a absorção de luz com comprimentos de onda maiores, servem como auxiliares no processo fotocatalítico pois são bons receptores de elétrons, facilitando a transferência dos elétrons excitados gerados pelo TiO<sub>2</sub><sup>18</sup>. A impregnação também diminui o efeito de recombinação dos pares de elétrons excitados com as lacunas criadas na banda de condução, o que faz com que os elétrons fiquem disponíveis por mais tempo<sup>19</sup>.

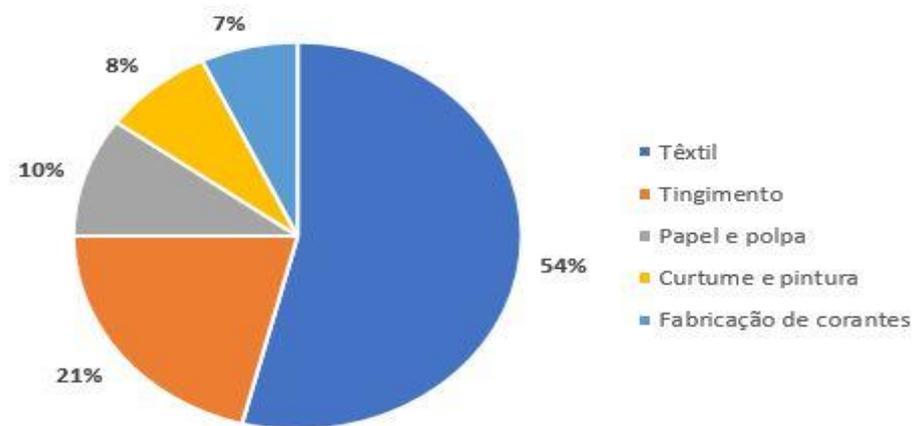
## 3.4 CORANTES ORGÂNICOS SINTÉTICOS

Corantes orgânicos sintéticos estão presentes nas mais diversas áreas da indústria química como no setor têxtil, papelero, plástico, alimentar e farmacêutico; o que faz com que o número de resíduos gerados contendo esses compostos seja muito expressivo.<sup>20</sup>

Em particular, há a preocupação da contaminação de meios aquáticos por corantes, sendo estes considerados contaminantes emergentes capazes de causar inúmeros impactos como a redução da fotossíntese e alteração das funções biológicas na fauna aquática, no entanto ainda pouco se sabe sobre a real extensão destes impactos<sup>21</sup>.

Com mais de 100 mil corantes diferentes disponíveis comercialmente, estima-se que a produção anual global de corantes orgânicos sintéticos seja por volta de 1 milhão de toneladas, sendo a indústria têxtil a principal responsável pelo descarte desses resíduos no ambiente (Figura 8). Somente na etapa de tingimento e acabamento de tecidos, que envolve a maior parte dos corantes utilizados industrialmente, estima-se que a quantidade de resíduos gerados esteja entre 50 a 100 litros de efluente por quilo de tecido fabricado<sup>22</sup>.

Figura 8 - Indústrias responsáveis pela presença de corantes no meio ambiente.



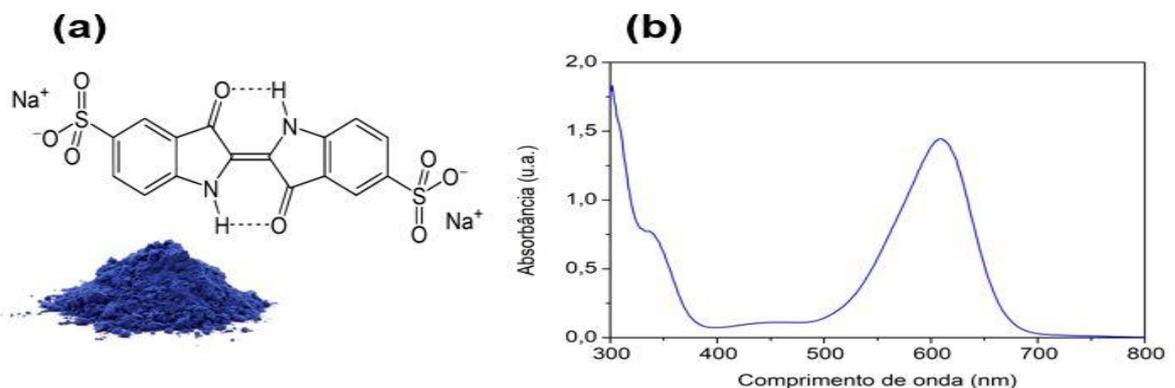
Fonte: Adaptado de CHOWDHURY, Mir Ferdous et al., 2020.

### 3.4.1 Corante índigo carmim (IC)

O índigo é um dos corantes naturais mais antigos conhecidos pela humanidade, sendo extraído da planta índigo (*Indigofera tinctoria*). No entanto, devido a sua solubilidade limitada em água é necessário que passe por diversos processos de oxidação-redução, resultando na classe de corantes sintéticos de índigo.<sup>23</sup>

Entre esses corantes está o índigo carmim que é amplamente consumido pela indústria têxtil, principalmente para o tingimento do tecido denim utilizado na fabricação do *jeans*. Sendo um sal dissódico é considerado um corante aniônico, possui absorvância máxima em um comprimento de onda de 610 nm e apresenta uma coloração azul intensa (Figura 9).

Figura 9 - Estrutura química e aspecto físico do corante índigo carmim (a) e espectro UV-Vis para o intervalo de 800 – 300 nm de uma solução 40 mg L<sup>-1</sup> (b).



Fonte: autoria própria.

### 3.4.2 Degradação fotocatalítica de corantes orgânicos sintéticos

Muitos métodos convencionais de tratamento de águas utilizados atualmente apresentam elevado custo e são incapazes ou removem de forma ineficiente alguns dos contaminantes orgânicos complexos mais recentes<sup>24</sup>.

Em meio a crescente demanda global por água potável e a necessidade de aprimoramento dos métodos de tratamento de águas, a degradação efetiva de corantes dos efluentes da indústria têxtil e manufatura tem se mostrado um desafio presente. Nesse cenário, os nanocompósitos de dióxido de titânio e prata vem sendo extensivamente estudados como alternativa para o tratamento de resíduos orgânicos complexos em águas, não só por sua atividade fotocatalítica, mas também antimicrobiológica<sup>25</sup>.

#### 3.4.2.1 Processos oxidativos avançados (POAs)

Os processos oxidativos avançados (POAs) são processos envolvendo a geração *in situ* de espécies fortemente oxidantes como os radicais de hidroxila, enxofre e cloro, a fim de degradar compostos orgânicos. Uma variedade de processos é utilizada para a geração dessas espécies como: processos mediados por ozônio, processos eletroquímicos, processos catalíticos e processos físicos.<sup>26</sup>

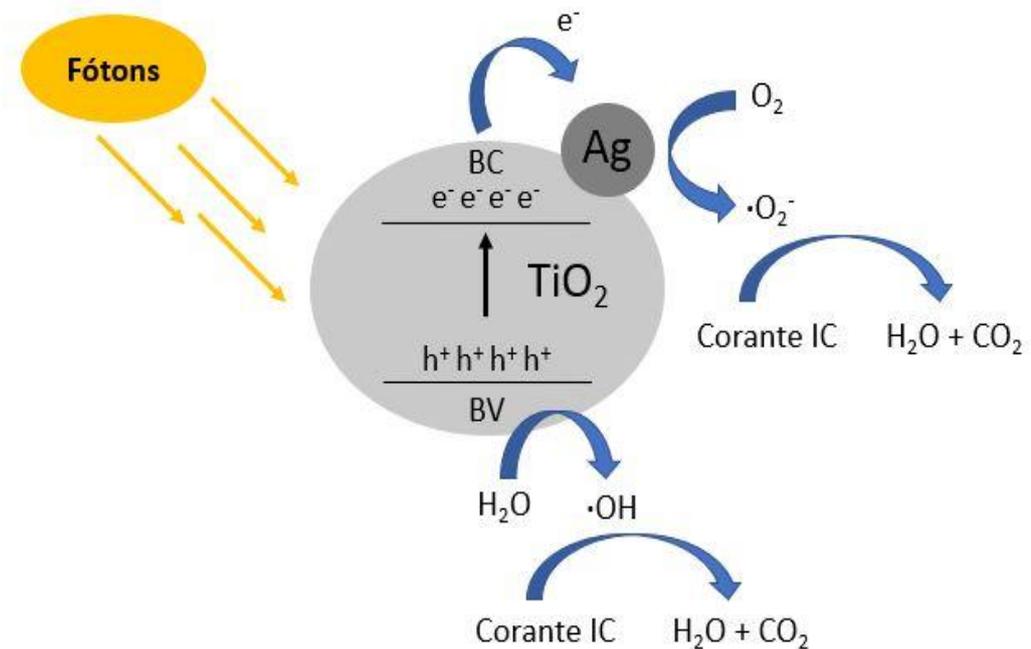
Entre esses processos está a geração fotocatalítica de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) mediada por semicondutores e radiação UV. Devido ao grande potencial, esse método tem sido estudado intensivamente nos últimos anos, visto que os radicais hidroxila apresentam elevada reatividade e baixa seletividade, o tornando aplicável para uma grande variedade de moléculas orgânicas.<sup>27</sup>

#### 3.4.2.2 Mecanismo de degradação de corantes.

Conforme descrito na literatura<sup>28</sup> de forma simplificada e ilustrado pela Figura 10, podemos afirmar que a degradação de um corante, tomando como exemplo o índigo carmim, ocorre por meio do seguinte mecanismo: após o semicondutor absorver radiação, os elétrons na banda de valência (BV) são excitados e passam para banda de condução (BC) criando uma lacuna ( $h^+$ ), onde são capturados pela prata impregnada no catalisador.

A degradação do corante ocorre por dois mecanismos principais: a água sofre quebra da ligação pela lacuna formando radicais hidroxila que por sua vez oxidam o corante; simultaneamente, o oxigênio captura o elétron aprisionado da prata formando o íon radical superóxido ( $\cdot\text{O}_2^-$ ), causando a oxidação do corante.

Figura 10 - Representação esquemática do processo de degradação fotocatalítica do corante índigo carmim por meio de  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ .



Fonte: autoria própria.

## 4. OBJETIVOS

### 4.1 OBJETIVOS GERAIS

Desenvolver um método verde de síntese de nanopartículas de prata assistida por micro-ondas, e avaliar a aplicação de  $\text{TiO}_2/\text{AgNPs}$  como fotocatalisador para degradação do corante índigo carmim.

## 4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

I. Otimizar a síntese verde de nanopartículas de prata assistida por micro-ondas utilizando reagentes ambientalmente corretos e amplamente disponíveis comercialmente.

II. Realizar a impregnação de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  comercial (P25) com as nanopartículas sintetizadas

III. Caracterizar as nanopartículas por espectrofotometria UV-Vis, e impregnações por UV-difuso (DRS) e Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS).

IV. Avaliar a eficiência de  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  como fotocatalisador para degradação do corante índigo carmim.

## 5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

A síntese verde das nanopartículas de prata assistida por micro-ondas é competitiva e traz diversas vantagens frente métodos convencionais. O sistema  $\text{TiO}_2/\text{AgNPs}$ , caso eficiente, poderia ser aplicado como alternativa acessível e econômica para degradação de contaminantes orgânicos complexos como os corantes orgânicos sintéticos, em processos de tratamento de efluentes.

Até então, por nosso conhecimento, a literatura ainda não reportou a utilização de nanomateriais de  $\text{TiO}_2/\text{AgNPs}$  sintetizados por meio de amido de milho comercial via micro-ondas para degradação de corantes orgânicos, sendo essa uma nova abordagem deste trabalho.

## 6. METODOLOGIA

### 6.1 SÍNTESE VERDE DE AgNPs

#### 6.1.1 Preparação da solução de amido

As soluções de amido foram preparadas pela dissolução de amido de milho comercial (Maizena) em água deionizada sob aquecimento de modo que chegassem

até o ponto de fervura e ocorresse a completa dissolução de todo amido em solução. Em seguida as soluções foram resfriadas até a temperatura ambiente.

Um esquema da síntese está representado na Figura 11. As nanopartículas foram sintetizadas pela adição, sob agitação, de um volume fixo (180  $\mu\text{L}$ ) da solução estoque de  $\text{AgNO}_3$  (0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ ) à 30 mL da solução de amido previamente preparada. Após a breve agitação da mistura, a mesma era transferida para um reator de teflon e levada a um micro-ondas doméstico (1400 W na potência máxima) e então submetida à irradiação por 36 segundos, previamente otimizada.

Figura 11 - Esquema da síntese verde de AgNPs auxiliada por micro-ondas.



Fonte: autoria própria.

### 6.1.2 Efeito da basicidade do meio reacional

A fim de testar a influência da basicidade do meio reacional nas nanopartículas obtidas foram realizadas sínteses em diferentes condições de pH. Para isso, foram adicionados volumes crescentes de soluções de  $\text{NaOH}$  (3 mol  $\text{L}^{-1}$ ) ou de  $\text{HNO}_3$  (65%) à solução de amido previamente preparada, descrita na seção 6.1 e utilizada na síntese. Os resultados obtidos para as amostras sintetizadas com o meio reacional que teve adição de  $\text{NaOH}$  ou de  $\text{HNO}_3$  foram comparados com amostras obtidas apenas com solução de amido.

### 6.1.3 Efeito da concentração de amido

Diferentes soluções de amido nas concentrações de 1,25 a 10 g  $\text{L}^{-1}$  foram preparadas a fim de observar o efeito da variação desse fator na formação das

nanopartículas. Também foi feita a comparação da preparação da solução de amido com uma etapa de pré-aquecimento, a fim de observar o impacto na síntese das nanopartículas.

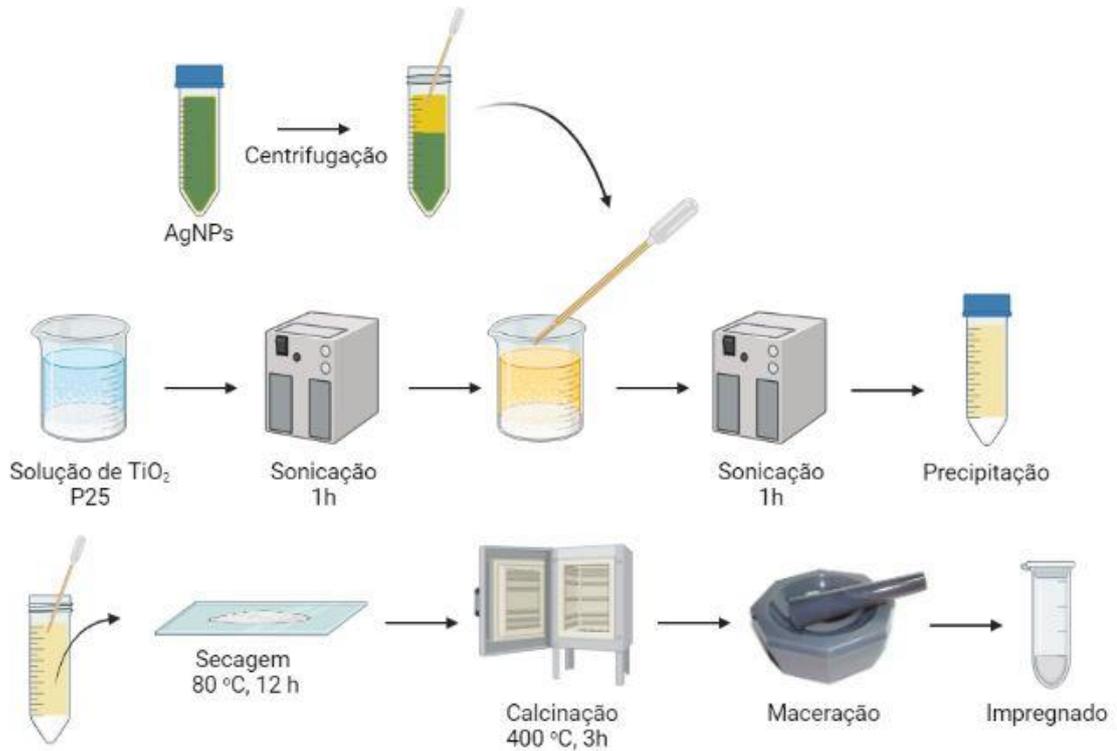
## 6.2 IMPREGNAÇÃO DE TiO<sub>2</sub> COM AgNPs

Foram preparados quatro catalisadores com 0,5; 1,0; 1,5 e 3,0% m/m de prata em relação ao TiO<sub>2</sub> (P25 – Evonik).

Para os catalisadores de 0,5 e 1,0% m/m em prata, um esquema do procedimento de impregnação está apresentado na Figura 12. Inicialmente, foi pesado em um béquer aproximadamente 1 g do TiO<sub>2</sub> comercial P25 (uma mistura de aproximadamente 75% da fase anatase e 25% da fase rutilo) e adicionou-se 50 mL de água. A mistura foi sonicada por cerca de 1 hora. Durante a sonicação centrifugou-se a solução de AgNPs sintetizadas em uma centrífuga para falcons por aproximadamente 20 minutos a 4000 rpm. Volumes do sobrenadante da solução foram adicionados à suspensão de TiO<sub>2</sub> de acordo com a massa desejada de prata na impregnação. A mistura foi então levada novamente à sonicação por mais 1 hora.

A solução resultante foi transferida novamente para falcons onde foi deixada em repouso para decantação por cerca de 3 dias. O sobrenadante da solução foi removido e o precipitado foi transferido para uma placa de vidro e levado para secagem na estufa a 80 °C por 12 horas. Após, a amostra foi raspada e transferida para um cadinho de porcelana, que foi então levado à mufla e calcinado em ar atmosférico por 3 horas a 400 °C (rampa 5°C/min). Finalmente, a amostra foi macerada em um gral de ágata até se obter um pó homogêneo.

Figura 12 - Esquema da impregnação de 0,5 e 1,0 % m/m Ag em P25.



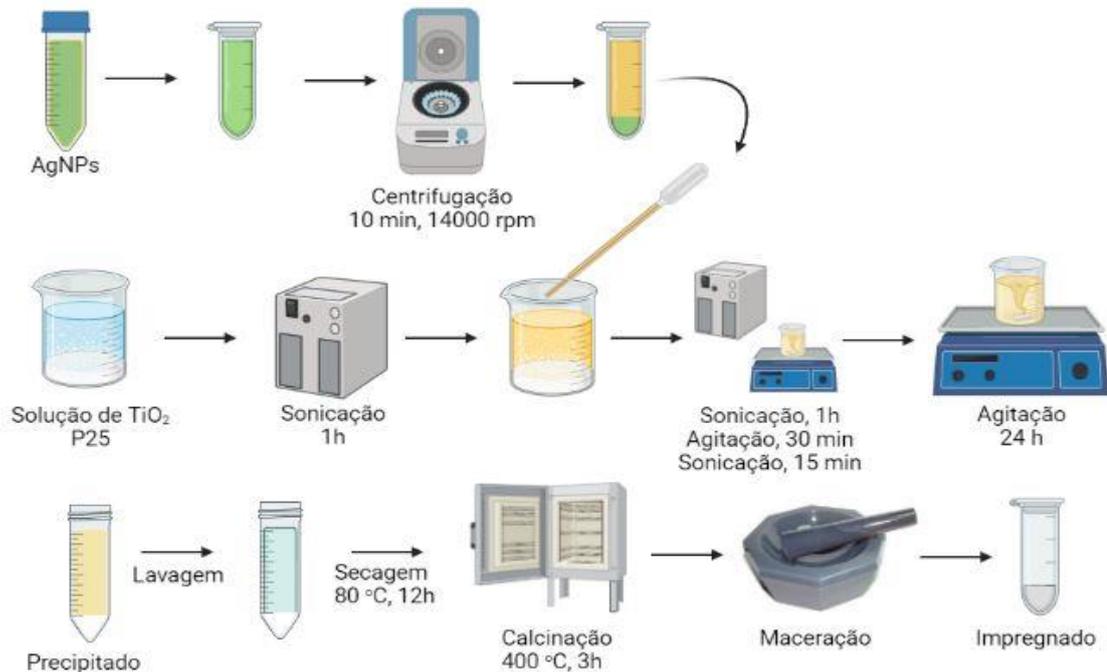
Fonte: autoria própria.

Para as impregnações de 1,5 e 3,0% m/m em prata, um esquema do procedimento de impregnação está apresentado na Figura 13. Inicialmente, 200 mg de TiO<sub>2</sub> foram pesados em um béquer e sonicados com 25 mL de água por 1 hora. Durante a sonicação centrifugou-se as sínteses de AgNPs preparadas em uma centrífuga para microtubos a 14000 rpm por 10 minutos. Volumes do sobrenadante da solução foram adicionados à suspensão de TiO<sub>2</sub> de acordo com a massa desejada de prata na impregnação. A mistura foi então levada novamente à sonicação por 1 hora seguida de agitação magnética por 30 minutos, sonicação por 15 minutos e finalmente deixada 24 horas sob agitação magnética.

Após esse período, as soluções resultantes foram transferidas para falcons onde foram deixadas em repouso para decantação por cerca de 3 dias. O sobrenadante da solução foi removido e o precipitado foi lavado com volumes de água deionizada até que o aspecto da solução se tornasse límpida, em seguida foi transferido para uma placa de vidro e levado para secagem na estufa a 80 °C por 12 horas. Após, a amostra foi raspada e transferida para um cadinho de porcelana, que foi então levado à mufla e calcinado em ar atmosférico por 3 horas a 400 °C

(rampa 5°C/min). Finalmente, a amostra foi macerada em um gral de ágata até se obter um pó homogêneo.

Figura 13 - Esquema da impregnação de 1,5 e 3,0 % m/m Ag em P25.



Fonte: autoria própria.

## 6.3 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

### 6.3.1 Espectroscopia UV-Visível

A fim de observar a formação e caracterizar as AgNPs sintetizadas, foi utilizado um equipamento de espectroscopia UV-Vis. As soluções obtidas após as sínteses no micro-ondas foram diluídas e analisadas em um equipamento Cary® 50 UV-VIS – Agilent dentro de uma cubeta de quartzo de dimensão 1x1 cm<sup>2</sup>, na faixa de comprimentos de onda 800-200 nm.

### 6.3.2 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

A fim de avaliar a efetividade das impregnações, o sólido resultante foi analisado em um equipamento de espectroscopia de reflectância difusa (DRS). As impregnações obtidas foram analisadas dentro de um compartimento na sua forma

sólida em um equipamento Cary® 5000 UV-Vis-NIR – Varian para a faixa de comprimentos de onda 800-200 nm.

### 6.3.3 Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

A quantidade efetiva de prata presente nas amostras de  $\text{TiO}_2$  após a impregnação foi determinada por RBS<sup>29</sup>. Para isso, cerca de 30 mg das amostras obtidas após a calcinação foram suspensas em 100  $\mu\text{L}$  de isopropanol. Gotas sucessivas da suspensão foram depositadas sobre substrato de C (99,8% de pureza, 1 mm espessura). As análises foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica (IF-UFRGS), no acelerador Tandetron de 3 MV, utilizando um feixe de  $\text{He}^+$  de 2000 keV, com incidência perpendicular à superfície da amostra. Detectores de estado sólido foram empregados, sendo o ângulo de detecção de  $165^\circ$  em relação à direção do feixe incidente. Os dados obtidos foram analisados usando o software SIMNRA<sup>30</sup>, sendo determinada a composição e as quantidades relativas dos elementos presentes na amostra de interesse. As razões atômicas obtidas foram convertidas em massa e os resultados comparados com os dados nominais utilizados nas impregnações.

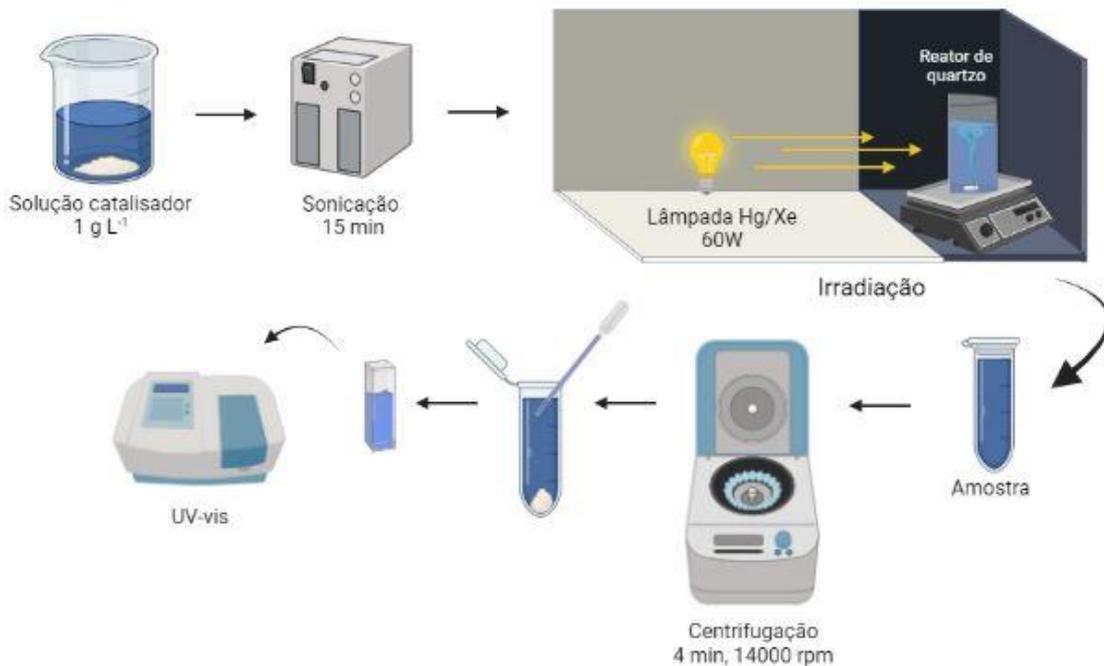
## 6.4 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO CATALISADOR

Para os ensaios de degradação fotocatalítica do corante, inicialmente 35 mg do catalisador eram colocados em um béquer de 50 mL com 35 mL da solução mãe 40 mg  $\text{L}^{-1}$  de índigo carmim. A mistura era então sonicada por 15 minutos e transferida para um reator de quartzo em uma caixa escura onde permanecia sob agitação magnética por 45 minutos.

A Figura 14 apresenta um esquema representativo dos ensaios de degradação do corante. Após o período inicial de agitação, iniciava-se a irradiação utilizando uma lâmpada de arco de Hg/Xe (Sciencetech) como fonte luminosa à uma potência de 60W, mantendo a solução sob agitação magnética. Em intervalos regulares de tempo, um volume de amostra era coletado com uma pipeta Pasteur e centrifugado em uma centrífuga para microtubos por aproximadamente 4 minutos a 14000 rpm. O sobrenadante da solução era então transferido para uma cubeta de poliestireno e

analisado por UV-vis. Após a análise, a solução era devolvida ao reator de forma a não alterar o volume total ou a concentração de catalisador.

Figura 14 - Esquema representativo dos ensaios de degradação do corante.



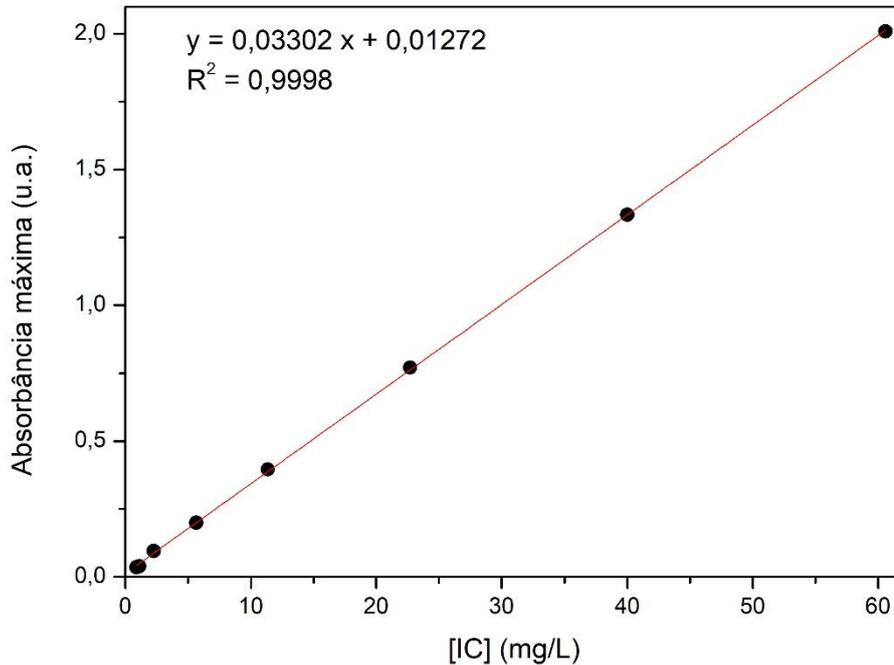
Fonte: autoria própria.

Também foi avaliado a efetividade do TiO<sub>2</sub> P25 comercial não impregnado e outros efeitos que poderiam contribuir paralelamente para diminuição da concentração do corante em solução, o que inclui efeitos de fotólise e adsorção do corante no catalisador.

#### 6.4.1 Curva de calibração

A fim de monitorar a mudança de concentração das soluções e para realização de ensaios de degradação do corante estudado, foi construída uma curva de calibração para diferentes concentrações do corante a fim de relacionar a absorbância máxima da solução a 610 nm com a concentração de IC (Figura 15).

Figura 15 - Curva analítica de absorvância máxima para o intervalo de concentrações de 0,908 mg L<sup>-1</sup> a 60,6 mg L<sup>-1</sup> de IC.



Fonte: autoria própria.

A curva resultante apresentou um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,9998 o que indica boa linearidade, sendo possível relacionar a absorvância máxima obtida pela solução no intervalo de concentrações estudado.

#### 6.4.1 Efeito da fotólise do corante

Como é sugerido pela literatura<sup>31</sup>, o corante índigo carmim pode sofrer fotodegradação por meio de reações em seu estado excitado mesmo sem a presença de um catalisador. Por isso decidiu-se por avaliar a contribuição deste efeito por meio de um teste de fotodegradação sob irradiação UV-Vis. Para isso, 35 mL de uma solução de 40 mg L<sup>-1</sup> de índigo carmim foram irradiados por um tempo total de 120 minutos em um reator de quartzo sem qualquer catalisador.

### 6.5.2 Efeito da adsorção do corante

Também, para melhor compreensão das interações entre o corante e o substrato um estudo sobre a adsorção do corante foi realizado. Inicialmente, 35 mg de catalisador foram dispersos em uma solução de IC 40 mg L<sup>-1</sup> por meio de sonicação por 15 minutos seguidos de 45 minutos de agitação magnética. Este procedimento foi repetido para todos ensaios de degradação envolvendo P25 e as amostras impregnadas.

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 7.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE AgNPs

Diversos fatores da síntese foram variados para avaliar o impacto dessas variáveis na reprodutibilidade, na eficiência e nas propriedades ópticas das AgNPs. Optou-se por manter a concentração de AgNO<sub>3</sub> adicionada fixa. As nanopartículas sintetizadas foram caracterizadas por meio de espectroscopia UV-Vis. O comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) e o método matemático da largura a meia altura (FWHM - *Full Width at Half Maximum*) foram utilizados como parâmetros para escolha da melhor condição de síntese pois são parâmetros conhecidos por indicar a distribuição de tamanhos de nanopartículas<sup>32</sup>. As condições que resultaram em um pico mais intenso e estreito, um indicativo de menor distribuição de tamanho das NPs, foram utilizadas para as sínteses posteriores.

#### 7.1.1 Efeito do pré-aquecimento da solução de amido

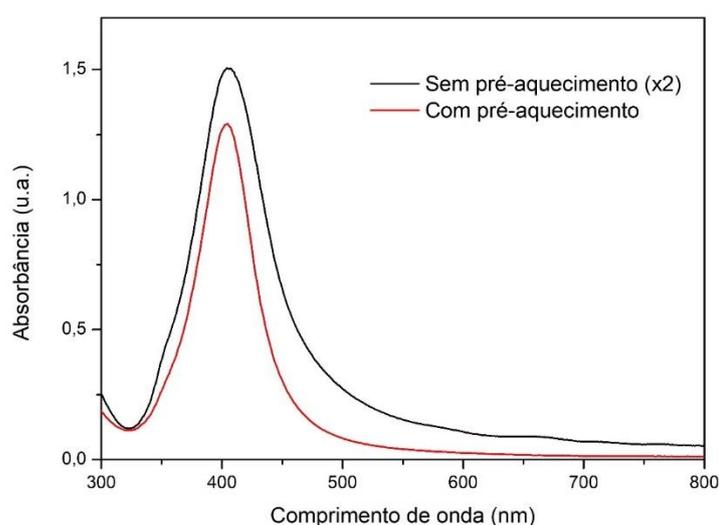
Durante a preparação das primeiras sínteses de AgNPs verificou-se que as soluções de amido, apesar de apresentarem uma boa dissolução inicialmente, com o tempo separavam-se em fases e havia a formação de precipitado. Portanto, para garantir a melhor solubilização do amido em solução e obter uma mistura mais homogênea, optou-se por realizar uma etapa de pré-aquecimento da solução até a fervura da mesma.

Também, sem o aquecimento prévio da solução, após a irradiação no micro-ondas verificava-se a formação de um precipitado gelatinoso no fundo do reator

devido à precipitação do amido e à ação da temperatura. Isso não foi verificado com a utilização da etapa de pré-aquecimento.

Verificou-se que o aquecimento prévio da solução de amido resultava em um sinal de perfil mais simétrico e estreito (Figura 16) o que indica uma menor distribuição de tamanhos para as nanopartículas sintetizadas. Também devido ao grande aumento de intensidade do sinal, foi necessário diluir duas vezes mais a amostra da síntese com pré-aquecimento para análise UV-Vis. Por esse motivo, optou-se por realizar essa etapa no preparo das sínteses para o restante das otimizações.

Figura 16 - Espectro UV-VIS das AgNPs sintetizadas sem e com a etapa de pré-aquecimento.  $[AgNO_3] = 3 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[\text{amido}] = 10 \text{ g L}^{-1}$  e  $[NaOH] = 8 \text{ mmol L}^{-1}$  após 36 segundos de irradiação em micro-ondas. A amostra da síntese com pré-aquecimento foi diluída 2 vezes mais.

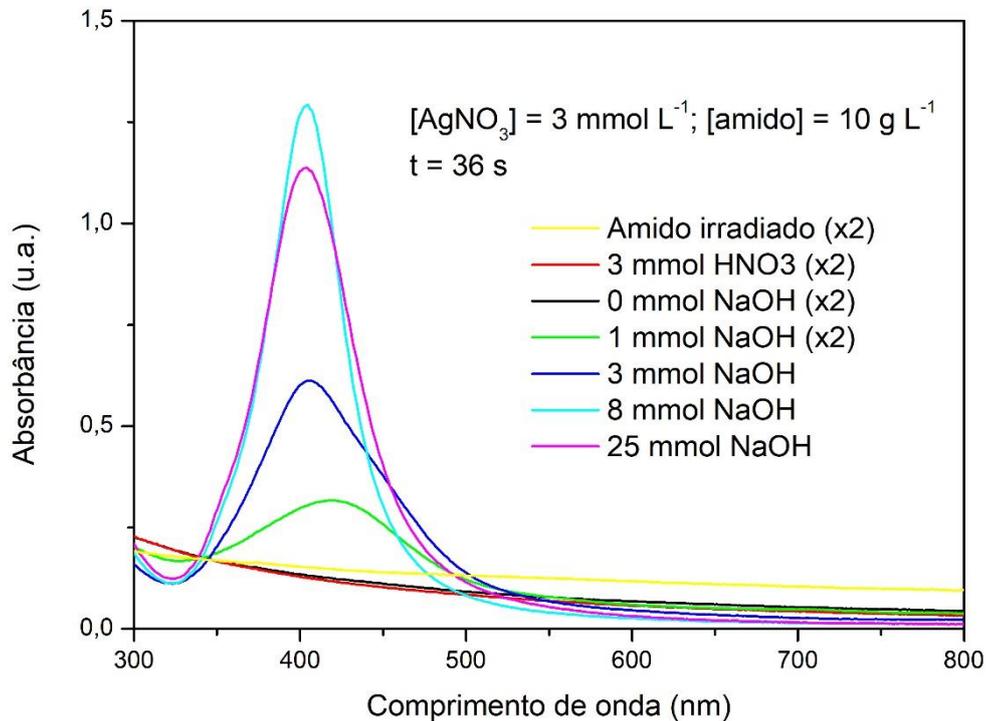


Fonte: autoria própria.

### 7.1.2 Otimização das concentrações de NaOH e amido.

Inicialmente, foi investigada a concentração ideal de NaOH que deve ser adicionada à solução de amido para obter um pico mais intenso e mais estreito nas análises de UV-Vis. O NaOH está associado a basicidade do meio e, conseqüentemente, à redução dos íons  $Ag^+$ , enquanto o amido está relacionado à estabilização das nanopartículas em formação. Os resultados obtidos para as diferentes condições testadas estão dispostos na Figura 17.

Figura 17 - Espectro UV-VIS das AgNPs sintetizadas em diferentes concentrações adicionadas de NaOH e HNO<sub>3</sub>. [AgNO<sub>3</sub>] = 3 mmol L<sup>-1</sup> e [amido] = 10 g L<sup>-1</sup> após 36 segundos de irradiação em micro-ondas.



Fonte: autoria própria.

Verificou-se que para meios ácidos e neutros não existe formação de AgNPs, provavelmente devido a não ocorrência da hidrólise do amido, que acontece de forma significativa em meios básicos. Por isso, essas condições não foram investigadas.

Na Tabela 1 foram reunidos os resultados obtidos para as diferentes condições de basicidade testadas. O  $\lambda_{\text{máx}}$  variou entre valores de 404 a 418 nm. Constatou-se que a utilização de concentrações menores que 8 mmol L<sup>-1</sup> ocasionaram um deslocamento do  $\lambda_{\text{máx}}$  para maiores comprimentos de onda, o que indica o aumento do tamanho médio das nanopartículas formadas. Além disso, constata-se também o estreitamento do pico (FWHM de 132 para 54 nm) com o aumento da concentração de base, sugerindo uma menor distribuição de tamanhos das AgNPs sintetizadas.

Tabela 1 - Valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  e FWHM das bandas LSPR das AgNPs obtidas com diferentes concentrações de NaOH e  $3 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{AgNO}_3$ , após 36 segundos de irradiação micro-ondas.

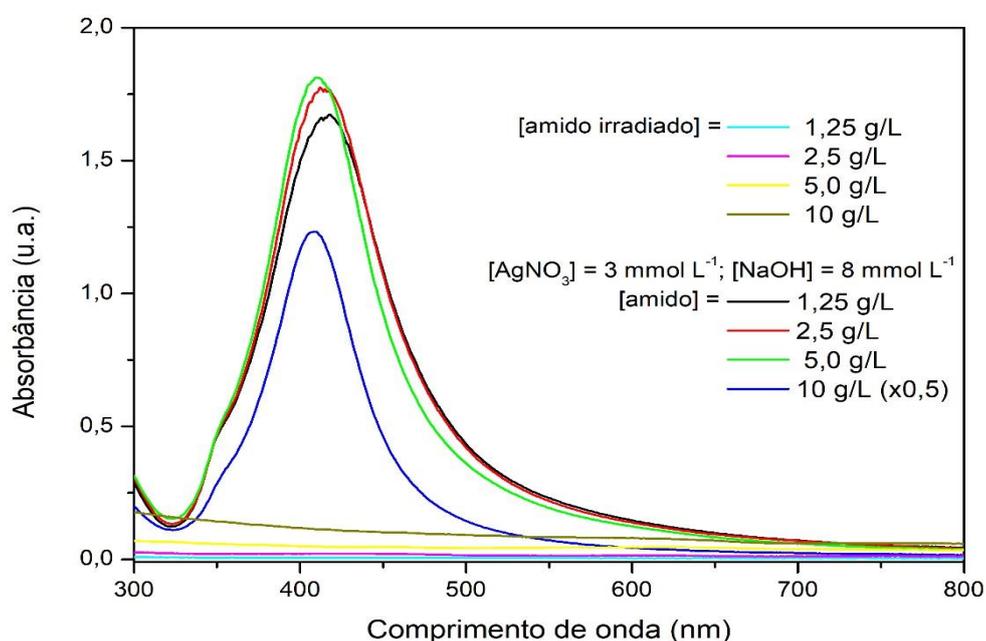
[NaOH] ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	[amido] ( $\text{g L}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	FWHM (nm)
1	10	418	132
3	10	406	94
8	10	404	54
25	10	404	67

Fonte: autoria própria.

A concentração de  $8 \text{ mmol L}^{-1}$  de NaOH foi escolhida para realização dos experimentos posteriores, por apresentar os melhores resultados em relação aos valores de  $\lambda_{\text{máx}}$ , FWHM e também maior intensidade, o que indica maior eficiência da síntese.

Posteriormente avaliou-se também o efeito da variação da concentração de amido. Para isso a concentração de amido foi aumentada a partir de uma concentração inicial de  $1,25 \text{ g L}^{-1}$  utilizando a concentração otimizada fixa de  $8 \text{ mmol L}^{-1}$  de NaOH. Como parâmetros de avaliação foram observados os valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  (nm), FWHM (nm) além da intensidade do sinal (Figura 18).

Figura 18 - Espectro UV-VIS das AgNPs sintetizadas em diferentes concentrações de amido.  $[\text{AgNO}_3] = 3 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $[\text{NaOH}] = 8 \text{ mmol L}^{-1}$  após 36 segundos de irradiação em micro-ondas.



Fonte: autoria própria.

Verificou-se que há um deslocamento para maiores comprimentos de onda com a diminuição da concentração do amido, o que indica o aumento do tamanho médio das nanopartículas formadas. Além disso, constata-se também o estreitamento do pico (FWHM de 86 para 64 nm) com o aumento da concentração de base, sugerindo uma menor distribuição de tamanhos das AgNPs sintetizadas. Na Tabela 2 foram reunidos os resultados obtidos para as diferentes concentrações de amido testadas.

Constatou-se que o aumento da concentração de amido causa o deslocamento da banda para esquerda ( $\lambda_{\text{máx}}$  de 418 nm para 408 nm) e também o estreitamento da banda evidenciado pela diminuição do valor de FWHM (de 86 para 64 nm). Entretanto, o aumento na intensidade do sinal observado foi mínimo. Assim, a concentração de 10 g L<sup>-1</sup> de amido foi utilizada para os demais experimentos.

Tabela 2 - Valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  e FWHM das bandas LSPR das AgNPs obtidas com diferentes concentrações de amido e 3 mmol L<sup>-1</sup> de AgNO<sub>3</sub>, após 36 segundos de irradiação micro-ondas.

[amido] (g L <sup>-1</sup> )	[NaOH] mmol L <sup>-1</sup>	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	FWHM (nm)
1,25	8	418	86
2,5	8	412	82
5,0	8	410	76
10,0	8	408	64

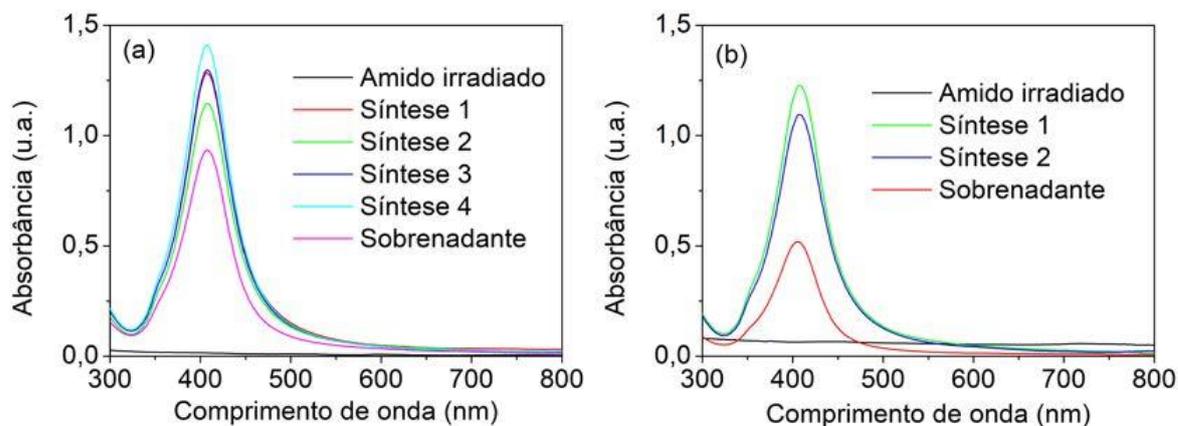
Fonte: autoria própria.

## 7.2 IMPREGNAÇÃO

Em cada impregnação foram utilizados diferentes volumes do sobrenadante da síntese. Sendo o volume total do meio reacional 30 mL, para maiores quantidades de AgNPs, necessárias para impregnar quantidades maiores de TiO<sub>2</sub>, era necessário realizar mais de uma síntese. Assim, 4 sínteses foram utilizadas para as impregnações de 0,5 e 1,0% m/m Ag, enquanto apenas 2 sínteses foram utilizadas para as impregnações de 1,5 e 3,0% m/m Ag. Para cada síntese individual, foi feita a caracterização por espectroscopia UV-Vis.

Após a centrifugação os sobrenadantes das sínteses foram misturados formando uma única solução e também analisado por espectroscopia UV-Vis a fim de avaliar a distribuição das nanopartículas entre a fase aquosa e orgânica da mistura sintética.

Figura 19 - Espectro UV-Vis para as sínteses e sobrenadantes utilizados nas impregnações dos catalizadores 0,5 e 1,0% m/m (a) e 1,5 e 3,0% m/m (b) em Ag.  $[AgNO_3] = 3 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $[NaOH] = 8 \text{ mmol L}^{-1}$  após 36 segundos de irradiação em micro-ondas.



Fonte: autoria própria.

Pela Figura 19 nota-se que houve variação na intensidade das sínteses realizadas indicando a formação de concentrações diferentes de AgNPs, porém as sínteses para ambas impregnações apresentaram intensidade semelhante.

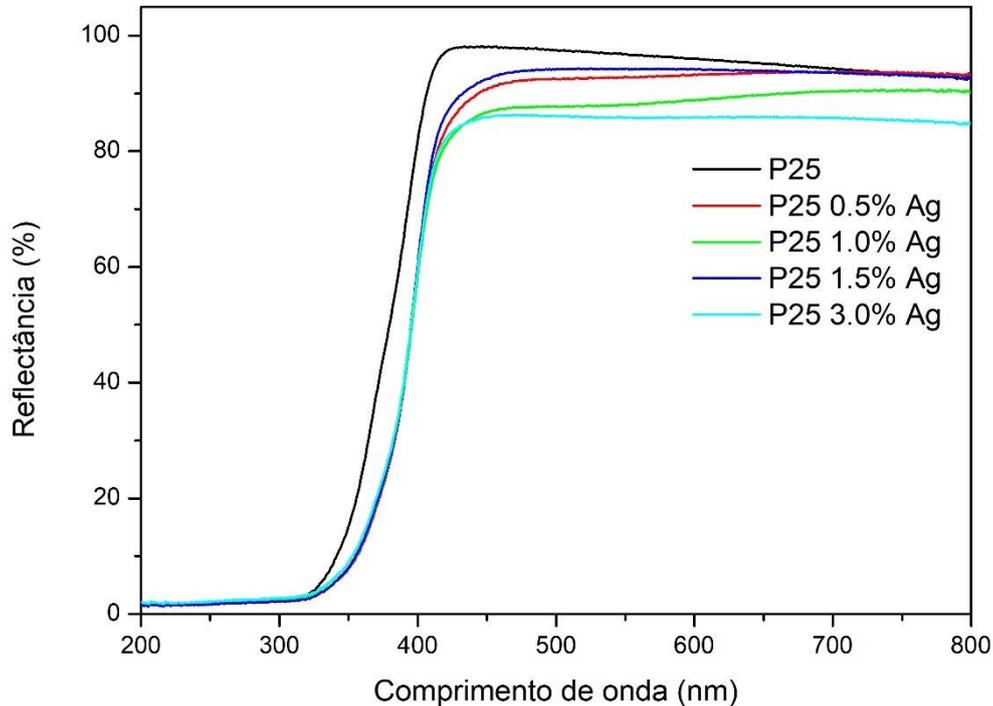
Para o sobrenadante, percebe-se a menor intensidade em relação às sínteses devido à retenção das nanopartículas no centrifugado rico em amido (fase orgânica). Além disso, o sobrenadante (b) apresenta menor intensidade que (a) indicando a menor concentração de nanopartículas. Isso ocorreu possivelmente devido a diferença nos processos de centrifugação e decantação da fase sólida da mistura.

## 7.2.1 Caracterização do catalisador

### 7.2.1.1 DRS

A partir da análise de espectroscopia de reflectância difusa, foi possível caracterizar as impregnações resultantes quanto a efetividade de fixação das AgNPs. Na Figura 20, estão apresentados os dados de reflectância para a amostra de P25 e para as amostras calcinadas após impregnação.

Figura 20 – Reflectância (%) para o P25 e para as amostras após impregnação de AgNPs em diferentes proporções.

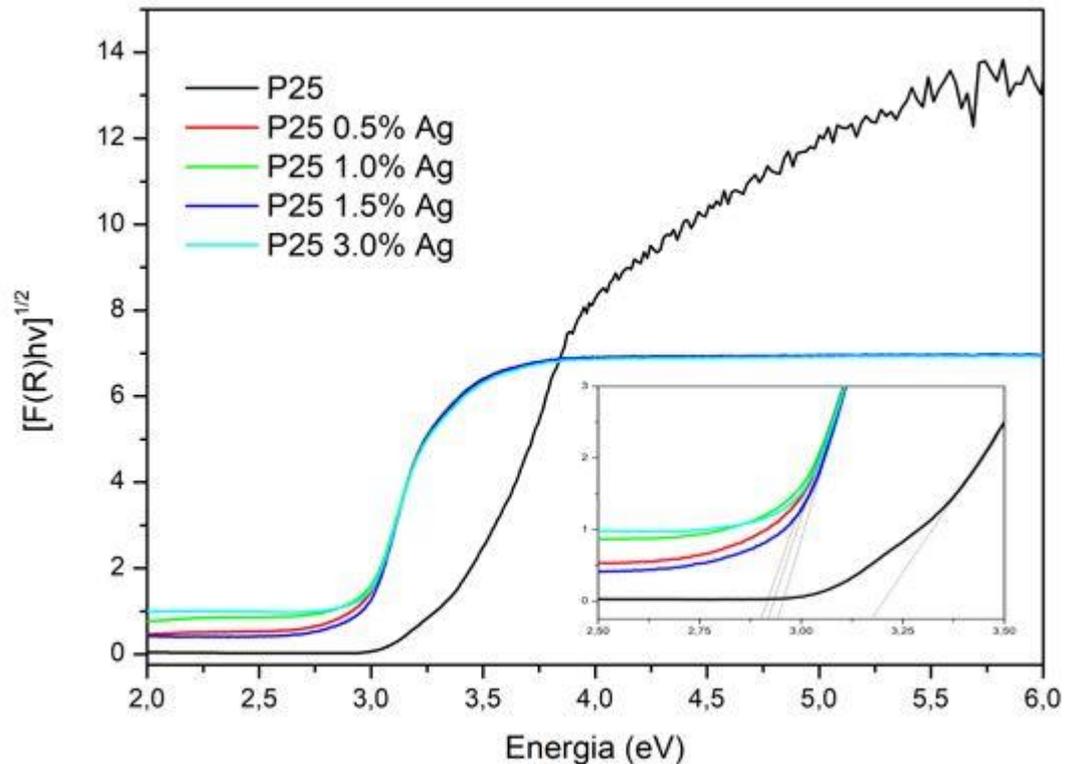


Fonte: autoria própria.

É possível perceber uma queda na reflectância para maiores comprimentos de onda nas impregnações em comparação ao P25 não impregnado. Isso é um indicativo que a absorbância para irradiações de menor energia, ou seja, em direção ao espectro visível é ligeiramente maior para os sistemas catalíticos sintetizados.

A fim de determinar os valores numéricos de *band gap* para os sistemas observados foi utilizado a função de Kubelka-Munk que relaciona a reflectância com a energia da irradiação incidente -  $F(R) = (1-R)^2/(2R)$ , onde R é a reflectância<sup>33</sup>. Os valores foram obtidos pela extrapolação dos comportamentos lineares apresentados pela função  $[F(R)hv]^{1/2}$  onde “h” é a constante de Planck e “v” é a frequência da luz (Figura 21).

Figura 21 - Comportamento da função Kubelka-Munk com a energia de irradiação para o P25 não impregnado e para as amostras impregnadas com 0,5 a 3,0% m/m em Ag. Extrapolação do comportamento linear para obtenção dos valores de band gap (Miniatura).



Fonte: autoria própria.

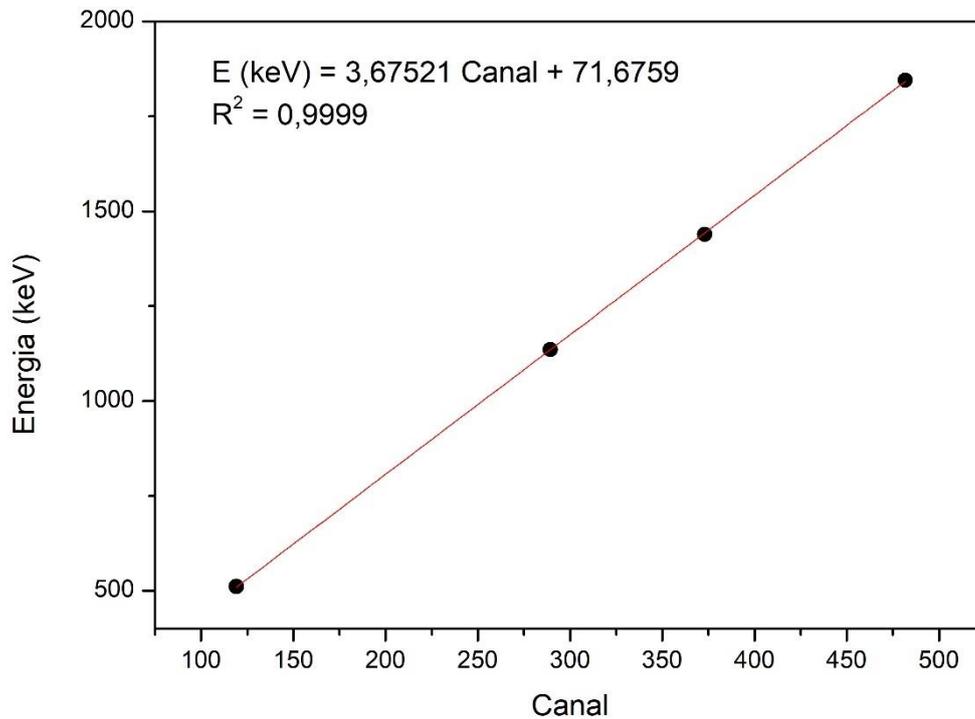
Os valores de *band gap* encontrados para o P25; P25 0,5% Ag; P25 1,0% Ag; P25 1,5% Ag e P25 3,0% Ag foram de 3,17; 2,91; 2,90; 2,94 e 2,91 eV respectivamente, o que sugere baixa eficiência das impregnações. A redução observada sugere que ocorreu a estabilização dos elétrons na banda de condução pelas AgNPs.

#### 7.2.1.2 RBS

A fim de avaliar a eficácia do processo de impregnação, a análise de RBS foi utilizada para determinar as quantidades de Ag introduzidas no TiO<sub>2</sub> para cada condição de impregnação utilizada. Inicialmente foi feito um ajuste do sinal instrumental utilizando padrões de amostras contendo C, Pt, Ti e Si. A partir de amostras com composição conhecida, é possível obter uma curva de calibração que

define a energia com que as partículas de He<sup>+</sup> serão retroespalhadas para cada elemento presente na amostra (Figura 22).

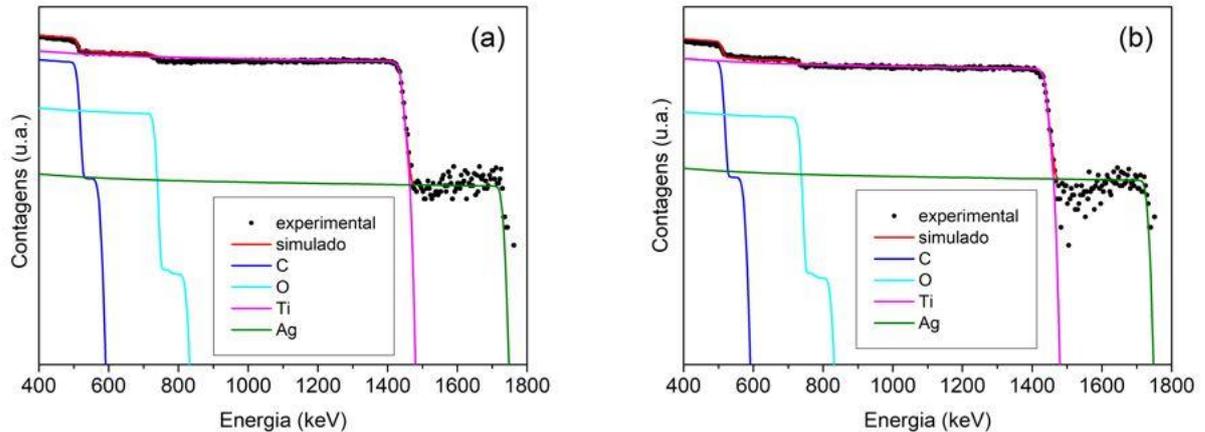
Figura 22 – Curva de calibração obtida a partir dos padrões de C, Pt, Ti e Si para o ajuste instrumental do sinal.



Fonte: autoria própria.

Na Figura 23, estão apresentados os dados obtidos para amostras impregnadas de 1,5 e 3,0% m/m em Ag após calcinação. A partir das quantidades relativas de Ag e Ti nas amostras, por meio da razão molar, calculou-se a equivalência em massa e então a % m/m de Ag em relação à massa de TiO<sub>2</sub> nas impregnações.

Figura 23 - Espectros de RBS para as amostras de 1,5 % (a) e 3,0 % (b) m/m em Ag após calcinação.



Fonte: autoria própria.

Para as impregnações almeçadas de 1,5 e 3,0% em massa de Ag, obtiveram-se os valores de 0,24 e 0,41 % respectivamente. O que indica a baixa eficácia da impregnação e sugere que não houve diferença significativa na quantidade de Ag impregnada pelo uso dos diferentes processos de impregnação utilizados. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Quantidades relativas de Ag e Ti nas impregnações de 1,5 e 3,0 % m/m em Ag determinadas por RBS e respectivos valores efetivos calculados para % m/m Ag/TiO<sub>2</sub>.

Elemento	Quantidade relativa	
	Impregnação 1,5% Ag	Impregnação 3,0% Ag
Ti	6,10E-02	4,50E-02
Ag	1,10E-04	1,35E-04
% Ag/TiO <sub>2</sub>	0,24	0,41

Fonte: autoria própria.

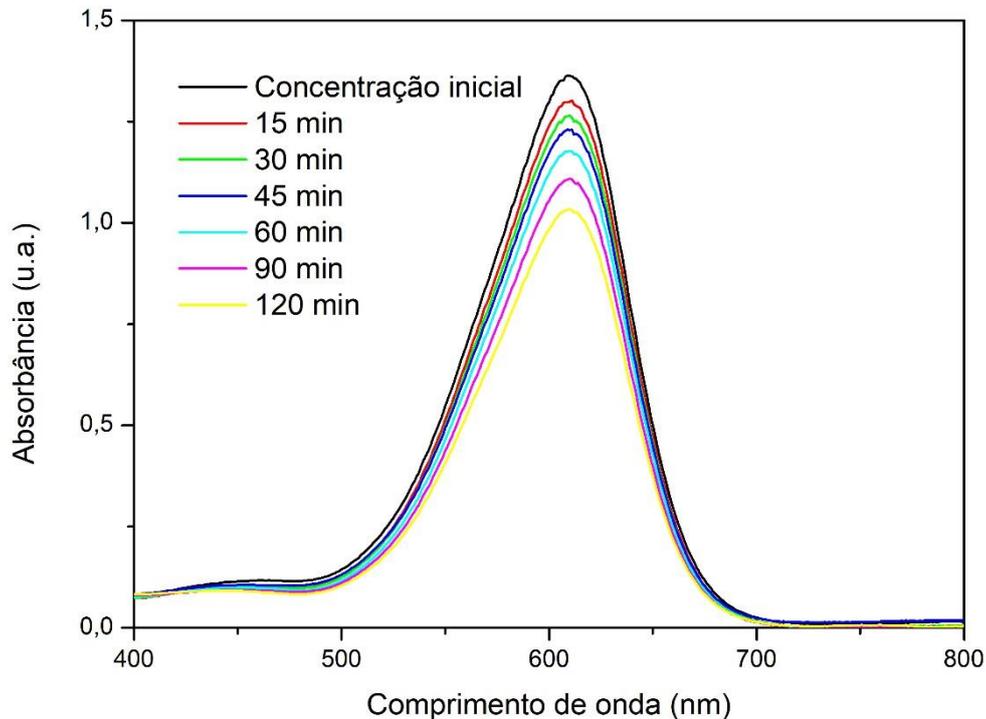
### 7.3 ENSAIOS DE FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE

#### 7.3.1 Efeitos de fotólise, adsorção e eficiência do P25 comercial

A fim de verificar os efeitos da irradiação sobre o índigo carmim, uma solução de corante foi irradiada com a lâmpada de Hg/Xe na ausência de catalisador. Os resultados do teste de fotólise estão apresentados na Figura 24, sendo constatado que após 120 min de irradiação a 60 W, a solução de 40 mg L<sup>-1</sup> apresentou uma degradação de 23,7% em relação à concentração inicial. O que mostra que o corante

índigo carmim é suscetível à fotoexcitação e degradação sem a presença de um catalisador.

Figura 24 - Absorbância de uma solução de IC 40 mg L<sup>-1</sup> para o intervalo de 0-120 min de irradiação (60W) sem a presença de um catalisador.

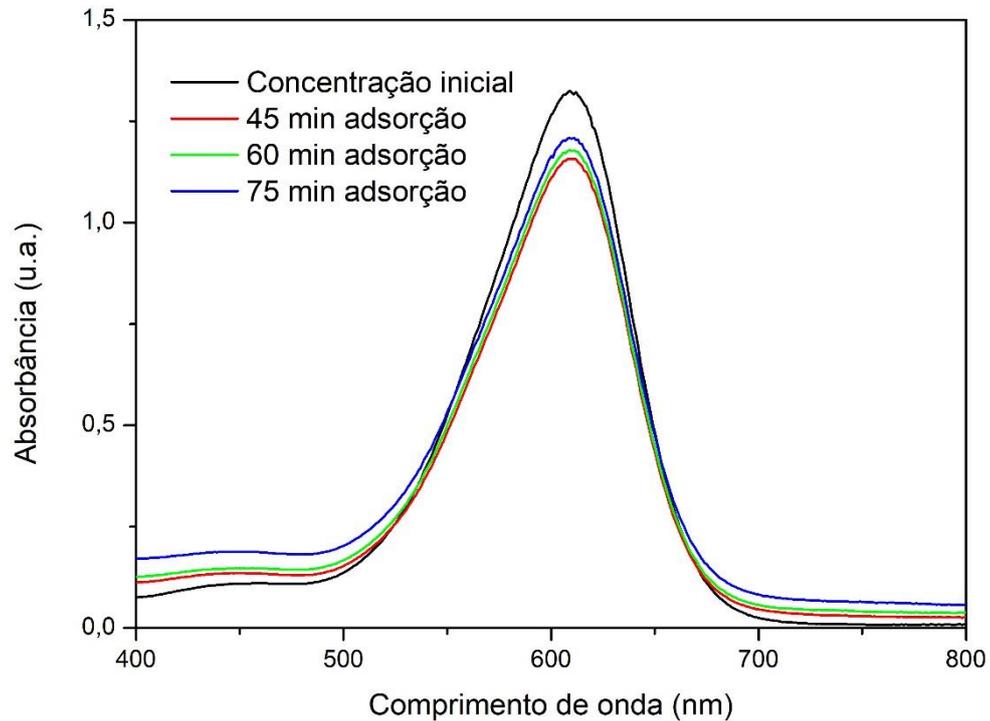


Fonte: autoria própria.

Sendo a adsorção um fator fundamental para a ocorrência da reação de degradação e ligada diretamente à eficiência da mesma, um estudo foi feito sobre a mesma. Os resultados dos testes de adsorção no escuro estão apresentados na Figura 25, sendo verificado que o sistema atingia um máximo de adsorção aos 45 minutos de agitação magnética e então variava pouco após esse intervalo.

Também se constatou que o sistema era sensível à variação de temperatura do ambiente, já que ela influencia consideravelmente no equilíbrio de adsorção. Por este motivo, decidiu-se realizar os ensaios de adsorção e, posteriormente, de irradiação em ambiente com refrigeração com ar condicionado ( $T$  ambiente  $\sim 25$  °C), visando minimizar o efeito da variação da temperatura durante os ensaios.

Figura 25 - Ensaio de adsorção para uma solução de IC  $40 \text{ mg L}^{-1}$  no intervalo de 0-75 min de agitação magnética (no escuro) com uma concentração de P25 não impregnado de  $1 \text{ g L}^{-1}$ .

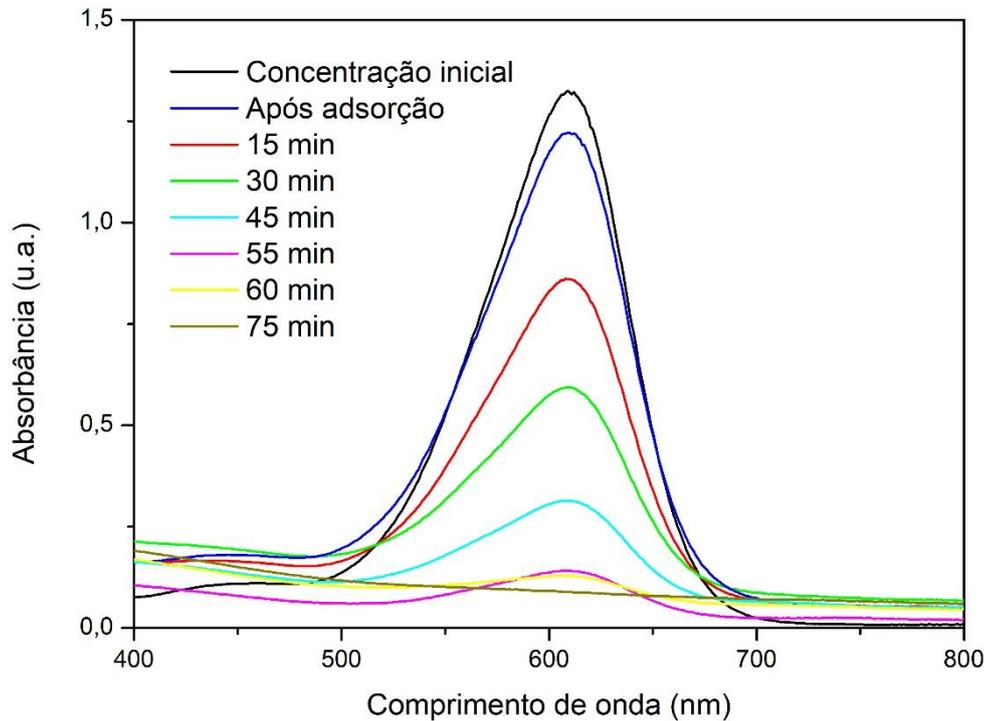


Fonte: autoria própria.

Para os ensaios de degradação com o P25 comercial, primeiramente, foi realizada a etapa de adsorção, de modo a garantir que o equilíbrio de adsorção fosse atingido, antes de iniciar a irradiação a 60 W.

Conforme pode ser observado na Figura 26, o P25 comercial, ou seja, mesmo antes da adição de Ag, apresentou alta atividade catalítica, sendo capaz de degradar 94% do corante em 75 minutos de irradiação a 60 W.

Figura 26 - Ensaio de degradação com P25 comercial não impregnado para uma solução de  $40 \text{ mgL}^{-1}$  e  $1 \text{ g L}^{-1}$  de catalisador para o intervalo de 0-75 min de irradiação (60W).

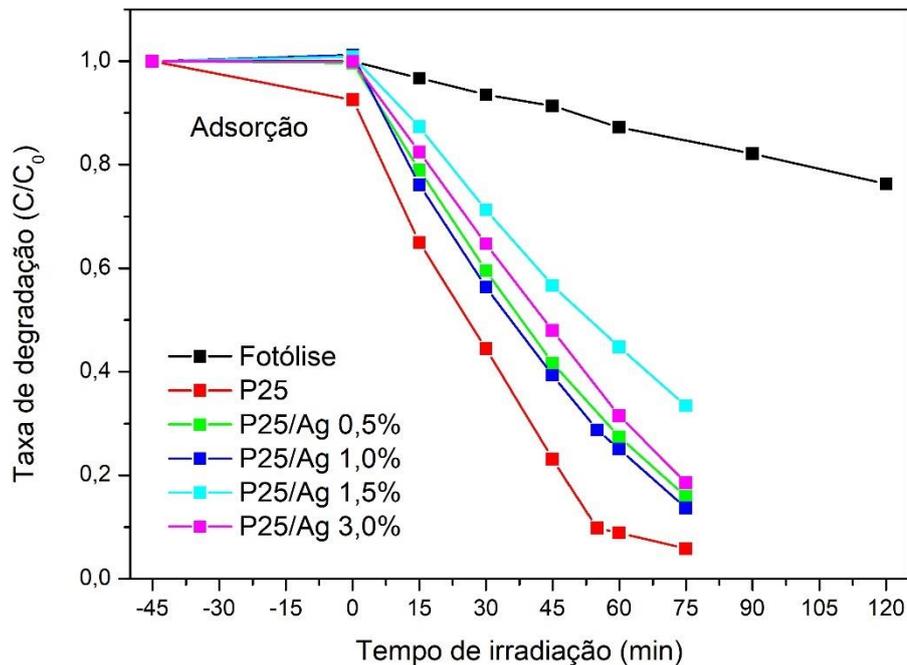


Fonte: autoria própria.

### 7.3.2 Avaliação da eficiência do sistema $\text{TiO}_2/\text{Ag}$

A figura 27 apresenta os resultados obtidos para os testes de degradação do índigo carmim usando as amostras de  $\text{TiO}_2$  impregnadas com AgNPs. Para comparação, também são apresentados os resultados dos testes de fotólise, adsorção e os dados para o catalisador P25 não impregnado (Figura 26).

Figura 27 - Degradação fotocatalítica do IC para diferentes condições de impregnação do  $\text{TiO}_2$  com AgNPs. Os testes foram realizados nas seguintes condições:  $1 \text{ g L}^{-1}$  de catalisador, concentração inicial de IC  $40 \text{ mg L}^{-1}$ ; potência da lâmpada de Hg/Xe  $60 \text{ W}$ .



Fonte: autoria própria.

Nenhum dos sistemas impregnados apresentou degradação acima de 86% após 75 min de irradiação, demonstrando perda de eficiência em relação ao P25 não impregnado.

Conforme os dados de DRS haviam demonstrado, a impregnação com as AgNPs não levou a alterações significativas no valor de *band gap* do  $\text{TiO}_2$ , o que sugere que a presença de AgNPs não foi eficiente de forma a garantir a estabilidade dos elétrons excitados na banda de valência do  $\text{TiO}_2$ . Assim, é possível que tenha ocorrido a aglomeração das nanopartículas impregnadas, diminuindo a área superficial efetivamente impregnada do catalisador.

Já os dados de RBS sugerem que as impregnações não foram efetivas sendo que apenas pequenas massas de Ag foram efetivamente impregnadas no substrato. Devido à utilização de uma alta concentração de amido é possível que a superfície do catalisador tenha sido revestida com uma quantidade considerável de carbono (matéria orgânica).

## 8. AVALIAÇÃO DE CUSTOS

A fim de fazer a avaliação de custos, foram consultados os catálogos de preço para os reagentes utilizados. Para o amido de milho foi consultado no site oficial da Maizena® e para os reagentes AgNO<sub>3</sub> e NaOH foi consultado catálogo de produtos do fornecedor Sigma Aldrich (Merck) a fim de obter os valores. Na tabela 4, encontra-se o custo, as quantidades e o custo unitário dos reagentes.

Tabela 4 - Custo unitário por reagente utilizado na síntese de AgNPs.

Reagente	Quantidade (g)	Custo (\$)	Custo unitário (R\$/g)
AgNO <sub>3</sub> (>99%)	100	7453,00	74,53
NaOH (>98%)	500	127,00	0,25
Amido	200	6,39	0,03

Fonte: adaptado de Sigma Aldrich.

A seguir, considerando que para uma síntese otimizada são utilizados 180 µL de uma solução AgNO<sub>3</sub> 0,5 M, 80 µL de uma solução de NaOH 3 M e 30 mL de uma solução 10 g L<sup>-1</sup> de amido, o custo por síntese foi calculado de acordo com a massa em gramas utilizadas de cada reagente (Tabela 5).

Tabela 5 - Custo total para uma síntese de 30 mL de AgNPs.

Reagente	Massa (g)	Custo (R\$)
AgNO <sub>3</sub>	0,0153	1,14
NaOH	0,0096	< 0,01
Amido	0,3	0,01
<b>Total</b>		<b>1,15</b>

Fonte: autoria própria.

Além disso, também foi calculado o custo para produção de 1 g de P25 (Degussa) impregnado com 1,0% m/m Ag, já que esta foi a amostra que apresentou o melhor resultado durante os ensaios de degradação (Tabela 6).

Tabela 6 - Custo total para produção de 1 grama do catalisador TiO<sub>2</sub>/AgNP 1,0%.

Componente	Quantidade	Custo (R\$)	Custo unitário	Quantidade utilizada	Custo (R\$)
P25	100 g	1750	17,50 R\$/g	1 g	17,50
Síntese	30 mL	1,15	0,04 R\$/mL	30,9 mL	1,17
<b>Total</b>					<b>18,67</b>

Fonte: autoria própria.

É possível identificar que o maior custo no processo de síntese do fotocatalisador é com a compra do substrato, que compõe a maior parte da massa do sistema catalítico. Supõe-se que não haveria custo energético para o processo de irradiação caso fosse comprovada a eficiência do sistema catalítico, visto que a radiação solar poderia ser utilizada como fonte de energia para a reação.

Para uma escala de laboratório, o modelo do micro-ondas utilizado custa em média R\$ 670,00 já o reator de teflon customizado pode chegar à um valor de aproximadamente R\$ 5.000,00. Caso o sistema fosse aplicado em escala industrial, assume-se que a maior parte do custo seria o investimento inicial em um sistema de micro-ondas robusto e um reator com alta capacidade. Além disso, não é necessário que o reator utilizado seja feito de teflon, materiais mais baratos como polipropileno são capazes de suportar as condições reacionais utilizadas. Presume-se que um investimento inicial para compra destes equipamentos não seria por menos de R\$ 300.000,00.

Ao estabelecer-se um sistema contínuo de tratamento de efluentes com corantes, é possível que o custo se torne mais atrativo do que outras formas de tratamento devido aos benefícios inerentes do método.

## 9. CONCLUSÃO

Os resultados experimentais mostraram que o método desenvolvido para síntese verde de AgNPs utilizando amido em meio básico e irradiação por micro-ondas apresentou boa eficiência e reprodutibilidade. A caracterização das AgNPs sintetizadas por meio de UV-Vis tornou possível a definição dos melhores parâmetros de síntese. Constatou-se que a utilização de 10 g L<sup>-1</sup> de amido e 8 mmol L<sup>-1</sup> de NaOH são ideais para síntese de AgNPs nas condições observadas pois geraram sinais mais simétricos e intensos.

Após a realização de 4 impregnações de TiO<sub>2</sub> com as AgNPs sintetizadas, constatou-se por meio de análises de DRS e RBS que as mesmas não foram efetivas, resultando em pouca diminuição no valor de *band gap* para o TiO<sub>2</sub> e baixos valores de massa de Ag efetivamente impregnada.

O estudo dos efeitos de fotólise e adsorção do corante foram de suma importância para observação dos ensaios de degradação, visto que são fatores imprescindíveis para avaliação da efetividade do catalisador. Todas as amostras

observadas apresentaram uma eficiência maior do que a fotólise, porém nenhum dos catalisadores impregnados com AgNPs apresentou uma eficiência maior que o P25 comercial não impregnado para o mesmo período de irradiação.

Embora o sistema não tenha sido eficiente para a degradação, melhorias no processo de impregnação como a otimização de parâmetros de pH e volume total de solução poderiam ser feitos; ou ainda, poderia-se avaliar a aplicação das nanopartículas obtidas para outros objetivos como a geração de hidrogênio ou avaliação da ação antimicrobiológica..

Caso o catalisador fosse bem sucedido, a maior parte do custo de instalação de um sistema em escala industrial para o tratamento de efluentes com corantes se daria ao investimento inicial nos equipamentos necessários, sendo o baixo custo dos reagentes para síntese e do processo de irradiação um benefício desse processo.

## 10. REFERÊNCIAS

- [1] PATENTSCOPE. **PESQUISA SIMPLES**. Disponível em: <https://patentscope.wipo.int/search/pt/search.jsf> Acesso em: 31 out. 2022
- [2] BRASIL. **Guia Prático para Buscas de Patentes**. Disponível em: <https://www.gov.br/inpi/pt-br/assuntos/informacao/guia-pratico-para-buscas-de-patentes>. Acesso em: 31 out. 2022
- [3] KHAN, Ibrahim; SAEED, Khalid; KHAN, Idrees. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 908-931, 2019.
- [4] KAMAT, Prashant V. Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 32, p. 7729-7744, 2002.
- [5] ZHANG, Zhenglong et al. Plasmon-driven catalysis on molecules and nanomaterials. **Accounts of Chemical Research**, v. 52, n. 9, p. 2506-2515, 2019.
- [6] ANKER, Jeffrey N. et al. Biosensing with plasmonic nanosensors. **Nature Materials**, v. 7, n. 6, p. 442-453, 2008.
- [7] THERON, Jacques; WALKER, Joseph Adrian; CLOETE, Thomas Eugene. Nanotechnology and water treatment: applications and emerging opportunities. **Critical Reviews in Microbiology**, v. 34, n. 1, p. 43-69, 2008.
- [8] ZHANG, Xi-Feng et al. Silver nanoparticles: synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 17, n. 9, p. 1534, 2016.
- [9] RAFIQUE, Muhammad et al. A review on green synthesis of silver nanoparticles and their applications. **Artificial cells, Nanomedicine, and Biotechnology**, v. 45, n. 7, p. 1272-1291, 2017.
- [10] AMOOAGHAIE, Rayhaneh; SAERI, Mohammad Reza; AZIZI, Morteza. Synthesis, characterization and biocompatibility of silver nanoparticles synthesized from *Nigella sativa* leaf extract in comparison with chemical silver nanoparticles. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 120, p. 400-408, 2015.

- [11] RAGHAVENDRA, Gownolla Malegowd et al. Step-reduced synthesis of starch-silver nanoparticles. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 86, p. 126-128, 2016.
- [12] JUNG, Jeyoung et al. One-step synthesis of starch-silver nanoparticle solution and its application to antibacterial paper coating. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 2285-2290, 2018.
- [13] COOKE, Jason; HEBERT, Dominique; KELLY, Joel A. Sweet nanochemistry: a fast, reliable alternative synthesis of yellow colloidal silver nanoparticles using benign reagents. **Journal of Chemical Education**, v. 92, n. 2, p. 345-349, 2015.
- [14] BERTOFT, Eric. Understanding starch structure: Recent progress. **Agronomy**, v. 7, n. 3, p. 56, 2017.
- [15] GAWANDE, Manoj B. et al. Microwave-assisted chemistry: synthetic applications for rapid assembly of nanomaterials and organics. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, n. 4, p. 1338-1348, 2014.
- [16] KUMAR, Anuj et al. Microwave chemistry, recent advancements, and eco-friendly microwave-assisted synthesis of nanoarchitectures and their applications: a review. **Materials Today Nano**, v. 11, p. 100076, 2020.
- [17] CHEN, Xiaobo; MAO, Samuel S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. **Chemical reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891-2959, 2007.
- [18] GUPTA, Shipra Mital; TRIPATHI, Manoj. A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639-1657, 2011.
- [19] LIU, Xueqin et al. Noble metal–metal oxide nanohybrids with tailored nanostructures for efficient solar energy conversion, photocatalysis and environmental remediation. **Energy & Environmental Science**, v. 10, n. 2, p. 402-434, 2017.
- [20] JOSEPH, Siby; MATHEW, Beena. Microwave-assisted green synthesis of silver nanoparticles and the study on catalytic activity in the degradation of dyes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 204, p. 184-191, 2015.
- [21] TKACZYK, Angelika; MITROWSKA, Kamila; POSYNIK, Andrzej. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of The Total Environment**, v. 717, p. 137222, 2020.
- [22] DE ALMEIDA, Érica Janaina Rodrigues; DILARRI, Guilherme; CORSO, Carlos Renato. A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes. **BOLETIM DAS ÁGUAS, Departamento de Bioquímica e Microbiologia, Universidade Estadual Paulista (UNESP)**, p. 1-18, 2016.
- [23] CHOWDHURY, Mir Ferdous et al. Current treatment technologies and mechanisms for removal of indigo carmine dyes from wastewater: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 318, p. 114061, 2020.
- [24] ADELEYE, Adeyemi S. et al. Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: Costs, benefits, and applicability. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 640-662, 2016.
- [25] KHAN, Sadaf Aiman et al. Leveraging the potential of silver nanoparticles-based materials towards sustainable water treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 319, p. 115675, 2022.
- [26] MIKLOS, David B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review. **Water research**, v. 139, p. 118-131, 2018.
- [27] NOSAKA, Yoshio; NOSAKA, Atsuko Y. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 17, p. 11302-11336, 2017.

- [28] SUWANCHAWALIT, Cheewita et al. Enhancement of the photocatalytic performance of Ag-modified TiO<sub>2</sub> photocatalyst under visible light. **Ceramics International**, v. 38, n. 6, p. 5201-5207, 2012.
- [29] STEDILE, F. C.; DOS SANTOS, J. H. Z. Analysis and characterization of real catalysts using ion beam analysis. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 136, p. 1259-1266, 1998.
- [30] MAYER, Matej. SIMNRA user's guide. 1997. Disponível em: <https://mam.home.ipp.mpg.de/>. Acesso em: 19 mar. 2023.
- [31] FILHO, Antonio H. da S. et al. Photoinduced degradation of indigo carmine: Insights from a computational investigation. **Journal of Molecular Modeling**, v. 26, p. 1-9, 2020.
- [32] ZAMIRI, Reza et al. The effect of laser repetition rate on the LASiS synthesis of biocompatible silver nanoparticles in aqueous starch solution. **International Journal of Nanomedicine**, p. 233-244, 2013.
- [33] MARQUES, José O. et al. Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic activity of iron oxide/carbon nanotube/Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanocomposites. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, p. 2301-2312, 2017.