UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO "STRICTO SENSU" EM ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

ELETROCOAGULAÇÃO NA REMOÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM MEIO AQUOSO

LARISSA DESORDI BORTOLI

TOLEDO – PR - BRASIL Fevereiro de 2017

LARISSA DESORDI BORTOLI

ELETROCOAGULAÇÃO NA REMOÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM MEIO AQUOSO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Monitoramento e Controle Ambiental.

Orientadora: Prof.^a Dra. Soraya Moreno Palácio

Coorientadora: Prof.^a Dra. Eliane Hermes

TOLEDO – PR – BRASIL Fevereiro de 2017

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, por sempre estar ao meu lado, mostrar minha força interior para superar as dificuldades e me carregar em suas mãos durante esse percurso.

Agradeço imensamente minha mãe Gladis, meu pai Claudio e minha avó Lourdes, pelo apoio incondicional que me deram em todas as decisões que tomei. Por sempre acreditarem em mim e não me deixarem desistir nos momentos de dificuldade. Obrigada, por serem meus exemplos. Essa conquista dedico a vocês.

A minha irmã Laura pelo companheirismo e por torcer pelo meu sucesso.

Agradeço a minha orientadora, Prof^a. Dr^a.Soraya Moreno Palácio, pela compreensão, auxílio, incentivo à pesquisa e transmissão de conhecimentos no decorrer deste estudo. A minha coorientadora, Prof^a. Dr^a.Eliane Hermes, pelo apoio, incentivo e por sempre ter se disponibilizado a ajudar.

Aos demais professores do programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Unioeste, pelos ensinamentos.

A Universidade Federal do Paraná – UFPR.

Aos técnicos e professor responsável do laboratório de Biologia Molecular do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá – UEM, por todo auxílio necessário para o desenvolvimento experimental de parte deste trabalho.

Aos meus colegas de trabalho Guilherme, Aline, Maiara e Raquel, pela amizade, apoio e compreensão.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta pesquisa.

Meus sinceros agradecimentos

1.	IN	ſRODUÇÃO	1
2.	REVIS	SÃO BIBLIOGRÁFICA	3
	2.1	Nanopartículas de prata	4
	2.2	Síntese de nanopartículas	4
	2.2	2.1 Bottom-up e Top-down	4
	2.2	2.2 Síntese de nanopartículas de prata por redução química	5
2.3 Estabilidade de nanopart		Estabilidade de nanopartículas	6
	2.3.1	Potencial Zeta (ζ)	7
	2.4	Caracterização de nanopartículas de prata	8
	2.5	Toxicidade das nanopartículas de prata	. 12
	2.6	Nanopartículas de prata no ambiente	. 13
	2.6	5.1 Nanopartículas de prata no meio aquático	. 13
	2.6	5.2 Nanopartículas de prata no solo	. 17
	2.7	Eletrocoagulação	. 19
	2.7	7.1 Parâmetros operacionais da eletrocoagulação (EC)	. 22
		2.7.1.1 Efeito do pH	. 22
		2.7.1.2 Condutividade	. 23
		2.7.1.3 Temperatura	. 23
		2.7.1.4 Distância entre eletrodos	. 23
		2.7.1.5 Consumo dos eletrodos	. 23
		2.7.1.6 Consumo energético	. 24
		2.7.1.7 Passivação dos eletrodos	. 24
		2.7.1.8 Inversão de polaridade	. 25
		2.7.1.9 Intensidade de corrente elétrica	. 25
	2.7	7.2 Vantagens e desvantagens da eletrocoagulação	. 25
3.	MATI	ERIAIS E MÉTODOS	. 27
	3.1 N	lateriais	. 27
	3.2 Si	íntese de nanopartículas de prata	. 27
	3.3 C	aracterização das dispersões coloidais de AgNPs	. 29
	3.3	3.1 pH	. 30
	3.3	3.2 Condutividade	. 30
	3.3	8.4 Espectroscopia na região do UV-Visível	. 30
	3.3	8.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	. 30

SUMÁRIO

3.4 Tratamento por eletrocoagulação 3	31		
3.4.1 Estimativa de custos	32		
3.5 Determinação das concentrações de prata total, íons de prata e alumínio	32		
3.6 Ensaios de toxicidade aguda com o organismo-teste <i>Vibrio fischeri</i>	33		
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36		
4.1 Síntese e caracterização das dispersões de AgNPs	36		
4.1.1 Aspecto visual	36		
4.1.2 Espectroscopia UV-Vis	37		
4.1.3 Conversão reacional	39		
4.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)4	10		
4.1.5 Parâmetros físico-químicos: pH e condutividade	12		
4.2 Tratamento por eletrocoagulação4	13		
4.2.1 Concentrações de Ag $_{total}$, Ag * e Al em função do tempo de eletrólise4	13		
4.2.2 pH em função do tempo de eletrólise4	16		
4.2.3 Condutividade em função do tempo de eletrólise4	19		
4.2.4 Resumo dos tratamentos por eletrocoagulação5	52		
4.3 Estimativa de custos do tratamento por eletrocoagulação5	54		
4.4 Ecotoxicidade das nanopartículas de prata frente ao organismo-teste Vibrio fischeri 5	56		
5. CONCLUSÃO 5	;9		
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS			

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Esquema comparativo entre tamanho estruturas	de 03
Figura 2.2	Mecanismos de estabilização de partículas de soluções co (a) estabilização por repulsão de cargas elétricas e (b) estabi por efeito estérico	loidais. lização 07
Figura 2.3	Variação do potencial Zeta de uma solução em funç pH	ão do 08
Figura 2.4	Representação esquemática de oscilação plasmônica de su em partículas metálicas esféricas sob o efeito de um eletromagnético	perfície campo 09
Figura 2.5	Micrografias eletrônicas de transmissão de: (a) nanoesferas (b) nanobastões de <i>Au</i> e (c) nanoprismas de prata (d) disp coloidais de nanopartículas da liga <i>AuAg</i> (e) dispersões coloi nanobastões de <i>Au</i> e (f) dispersões coloidais de nanoprisr <i>Ag</i>	de Au bersões dais de mas de 10
Figura 2.6	Espectros de absorção na região do UV-vis de AgNP diferentes morfologias e características espectrais, (a) esfe cubo, (c) tetraedro, (d) octaedro, (e) placa triangular disco	era, (b) e (f)
Figura 2.7	Hidrólise do alumínio em função do pH	21
Figura 3.1	Fórmulas estruturais dos polímeros CMC, PVA e PVP	28
Figura 3.2	Esquema das rotas de síntese das dispersõe AgNPs	es de 28
Figura 3.3	Fotografia do sistema de eletrocoagulação em escala de ba com quatro eletrodos	ancada 31
Figura 4.1	Aspecto visual das seis dispersões de nanopartículas de denominadas: (A) AgNPs-CMC1 (B) AgNPs-CMC3 (C) A PVA1 (D) AgNPs-PVA3 (E) AgNPs-PVP1 e (F) A PVP3	e prata \gNPs- \gNPs- 36
Figura 4.2	Espectros de absorção molecular das dispersões de AgNPs sintetizadas denominadas: AgNPs-CMC1, AgNPs-CMC3, A PVA1, AgNPs-PVA3, AgNPs-PVP1 e AgNPs	recém- \gNPs- s-PVP3 38
Figura 4.3	Micrografias de MET das dispersões de AgNPs denominad AgNPs-CMC1 (B) AgNPs-CMC3 (C) AgNPs-PVA1 (D) A PVA3 (E) AgNPs-PVP1 e (F) AgNPs-PVP3	las: (A) \gNPs- 41
Figura 4.4	Concentração de prata total, íons de prata e alumínio em fun tempo de tratamento por eletrocoagulação das disperso AgNPs denominadas: (A) AgNPs-CMC1 (B) AgNPs-CM0 AgNPs-PVA1 (D) AgNPs-PVA3 (E) AgNPs-PVP1 e (F) A PVP3	ição do ões de C3 (C) \gNPs- 44

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Correlação de tamanhos de AgNPs e comprimento de onda na análise por espectroscopia UV-vis10
Tabela 2.2	Efeito tóxico de AgNPs para invertebrados aquáticos e espécies de vertebrados16
Tabela 4.1	Percentuais de conversão de Ag ⁺ em AgNPs obtidos pelas dispersões: AgNPs-CMC1, AgNPs-CMC3, AgNPs-PVA1, AgNPs-PVA3, AgNPs-PVP1 e AgNPs-PVP340
Tabela 4.2	Características físico-químicas das dispersões de nanopartículas de prata sintetizadas por diferentes rotas42
Tabela 4.3	Variação do pH das dispersões de AgNPs em função do tempo de tratamento
Tabela 4.4	Condutividade das dispersões de AgNPs em função do tempo de tratamento
Tabela 4.5	Resumo dos resultados principais obtidos para os tratamentos por eletrocoagulação com maior remoção de prata total
Tabela 4.6	Tempo de tratamento por eletrocoagulação, tensão elétrica média aplicada ao sistema, massa de eletrodo consumida, consumo de energia elétrica e custo total por m ³ de dispersão de AgNPs tratada
Tabela 4.7	Fator de toxicidade (FT), CE ₂₀ e CE ₅₀ das dispersões de AgNPs antes e após eletrocoagulação com maior remoção de prata total

LISTA DE ABREVIAÇÕES

A - Ampére

AgNPs – Nanopartículas de Prata

CE₂₀ - Concentração que causa 20% de inibição da luminescência da bactéria *Vibrio fischeri*

CE50 - Concentração que causa 50% de inibição da luminescência da bactéria

Vibrio fischeri

- CMC Carboximetilcelulose sódica
- DDP Diferença de potencial
- DLS Dinamic Light Scattering
- DNA Ácido desoxirribonucleico
- EC Eletrocoagulação
- EDS Espalhamento Dinâmico de Luz
- Et Intensidade de luminescência
- F Constante de Faraday
- FT Fator de toxicidade
- I Corrente elétrica aplicada
- m_{el} Massa de eletrodo consumida
- MET Microscopia Eletrônica de Transmissão
- mV Milivolt
- n Número de elétrons
- NTU Nephelometric Turbidity Unit
- pH Potencial Hidrogeniônico.
- PVA Álcool Polivinílico
- PVP Polivinilpirrolidona
- t' Tempo de aplicação da corrente
- U Tensão elétrica aplicada no sistema
- UV-Vis Ultravioleta e Visível
- V Volume de efluente tratado
- m/v Massa / volume

ELETROCOAGULAÇÃO NA REMOÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM MEIO AQUOSO

AUTOR: LARISSA DESORDI BORTOLI

ORIENTADORA: PROF. DRA. SORAYA MORENO PALÁCIO

Dissertação de mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85.903-000 – Toledo – PR, Brasil, defendida em 13 de Março de 2017, 72 p.

RESUMO

Estudos recentes têm demonstrado que nanopartículas de prata (AgNPs) podem trazer riscos potenciais a saúde e ao meio ambiente. A crescente produção em escala industrial e ampla incorporação em diversos produtos aumentam os riscos desse nanomaterial alcançar os diferentes ecossistemas e, assim, causar impactos nesses ambientes e na saúde humana. Diante deste panorama, este trabalho teve como objetivo principal avaliar a eficiência do tratamento por eletrocoagulação de diferentes efluentes industriais sintéticos de AgNPs. Para isto, sintetizou-se distintas dispersões de AgNPs em meio aquoso por redução química, utilizando nitrato de prata (AqNO₃) como precursor, borohidreto de sódio (NaBH₄) como redutor, e os estabilizantes nas concentrações 1 e 3%, carboximetilcelulose sódica (CMC), álcool polivinílico (PVA) e polivinilpirrolidona (PVP), resultando nas dispersões denominadas AgNPs-CMC1 e AgNPs-CMC3, AgNPs-PVA1 e AgNPs-PVA3 e AgNPs-PVP1 e AgNPs-PVP3, respectivamente. Sintetizadas, as nanopartículas foram caracterizadas por espectroscopia UV-Vis, microscopia eletrônica de transmissão (MET), conversão reacional, pH, condutividade e turbidez. Os espectros de absorção UV-Vis das AgNPs obtidas pelas diferentes reações de síntese foram similares, apresentando bandas na região de 400 nm, característico de AgNPs com formato esférico. A aparência morfológica predominantemente esférica das AgNPs das diferentes dispersões foi confirmada pela microscopia eletrônica de transmissão. No tratamento por eletrocoagulação com eletrodos de alumínio as dispersões contendo CMC como agente estabilizante se demonstraram dificilmente tratáveis por eletrocoagulação. Após 15 min de eletrólise a dispersão AgNPs-CMC1 apresentou uma redução de 71,72% na concentração de prata total e a dispersão AgNPs-CMC3 52,15%. As dispersões AgNPs-PVA1, AgNPs-PVP1 e AgNPs-PVP3 obtiveram redução na concentração de prata total acima de 99,90% em 10 min de tratamento, e a dispersão AgNPs-PVP3 redução de prata total de 99,98% aos 20 min de eletrocoagulação. Destes resultados foi possível observar que a eliminação de AgNPs de efluentes é possível, e que a eficiência do tratamento por eletrocoagulação se relaciona diretamente com às características físico-químicas adquiridas pelas suspensões de AgNPs quando estabilizadas com diferentes compostos. Por fim, através das análises de toxicidade com o organismo- teste *Vibrio fischeri*, e de acordo com a Portaria IAP nº 019/2006 foi possível constatar que somente as dispersões que utilizaram PVP como agente protetor se tornaram aptas ao descarte após tratamento por eletrocoagulação.

Palavras-chave: Carboximetilcelulose; álcool polivinilico; polivinilpirrolidona; *Vibrio fischeri*.

ELECTROCOAGULATION IN THE REMOVAL OF SILVER NANOPARTICLES IN AQUEOUS MEDIUM

AUTHOR: LARISSA DESORDI BORTOLI

SUPERVISOR: PROF. DRA. SORAYA MORENO PALÁCIO

Master thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Western Paraná State University; 645 Faculdade St.; Toledo, Paraná, Brazil, 85.903-000, presented in March 13th, 2017, 72 p.

ABSTRACT

Recent studies have shown that silver nanoparticles (AqNPs) can bring potential health and environmental risks. Its growing production on large scale and wide incorporation into several products increases the risks of this nanomaterial of reaching different ecosystems, impacting the environment and human health. Facing this panorama, this work has as main objective, evaluating the efficiency of the treatment by electrocoagulation of different synthetic industrial effluents of AgNPs. Therefore, distinct AgNPs dispersions were developed in aqueous medium by chemical reduction, using silver nitrate (AgNO₃) as a precursor, sodium borohydride (NaBH₄) as a reducer, and stabilizers in concentrations of 1 and 3% (m/v), sodium carboxymethylcellulose (CMC), polyvinyl alcohol (PVA) and polyvinylpyrrolidone (PVP), resulting in dispersions designated as AgNPs-CMC1 and AgNPs-CMC3, AgNPs-PVA1 and AgNPs-PVA3 and AgNPs-PVP1 and AgNPs-PVP3, respectively. Synthesized, the nanoparticles were characterized by UV-Vis spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), pH, conductivity and turbidity. The UV-Vis absorption spectra of the AgNPs obtained by different synthesis reactions were similar, presenting bands in the 400 nm region, typical of spherical-shaped AgNPs. The predominantly spherical morphological appearance of the AgNPs of the different dispersions was confirmed by transmission electron microscopy. In the treatment by electrocoagulation with aluminum electrodes, the dispersions containing CMC as a stabilizing agent proved to be difficult to treat by electrocoagulation. The dispersions AgNPs-CMC1 and AgNPs-CMC3 obtained a reduction in total silver concentration of 71.72 and 52.15%, respectively, after 15 min of electrolysis. While the dispersions AgNPs-PVA1, AgNPs-PVP1 and AgNPs-PVP3 obtained a reduction in total silver concentration above 99.90% in 10 minutes of treatment, and AgNPs-PVP3 route dispersion reduction of total silver of 99.98% at 20 min of electrocoagulation. From these results, it was possible to observe that the elimination of AgNPs from effluents is possible and that the efficiency of the treatment by electrocoagulation is directly related to the physicochemical characteristics acquired by the dispersions of AgNPs when stabilized with different compounds. Finally, through the toxicity analysis with the test organism *Vibrio fischeri*, and according to the IAP Ordinance No. 019/2006, it was possible to verify that only the dispersions that used PVP as a protective agent became suitable for disposal after treatment by electrocoagulation.

Keywords: Carboxymethylcellulose; polyvinyl alcohol; polyvinylpyrrolidone; *Vibrio fischeri.*

1. INTRODUÇÃO

A incessante busca por novos conhecimentos e o competitivo mercado mundial impulsionam o avanço da nanotecnologia, que é o ramo da ciência responsável pela criação, manipulação e exploração de materiais na escala nanométrica. Partículas nesta escala possuem dimensões extremamente pequenas, da ordem de um a cem nanômetros, apresentam grande área superficial e geralmente propriedades mecânicas, óticas, magnéticas e químicas distintas de partículas e superfícies macroscópicas.

Materiais em escalas maiores têm seu comportamento regido pela mecânica clássica, enquanto as partículas na escala nanométrica seguem os preceitos da mecânica quântica. Dessa forma, os nanomateriais encontram aplicações em uma diversidade de setores, como os de energia, eletrônica, embalagens, cosméticos, tecidos, fármacos, ótica, medicina, entre outros (ABDI, 2010; ZARBIN, 2007).

Desta forma, devido a abrangente gama de possibilidades de aplicações advindas destas propriedades únicas, nanopartículas estão sendo sintetizadas, processadas e descartadas, em proporções cada vez maiores, sem um conhecimento abrangente dos seus possíveis efeitos tóxicos.

Dentre as nanopartículas, destacam-se as de prata (AgNPs), pelas suas propriedades como, boa condutividade, efeito catalítico e atividade antimicrobiana que conferem a este nanomaterial uma alta demanda comercial. Segundo Vance et al. (2015) a prata é o nanomaterial mais utilizado. No entanto, as mesmas características que tornam as AgNPs tão atrativas, podem também ser responsáveis por desequilíbrios ambientais e efeitos nocivos aos organismos vivos e ao homem (LU et al., 2010; ASHARANI et al.,2009; NAVARRO et al., 2008; ASHARANI et al., 2008; MEYER et al.,2010; SONDI & SALOPEK-SONDI, 2004; ROH et al., 2009). Além disto, produtos contendo estas nanopartículas podem ser responsáveis pela sua entrada no ambiente, tendo como consequência sua persistência e bioacumulação (GOTTSCHALK et al., 2009; GERANIO et al., 2009).

O conhecimento dos riscos que as AgNPs podem causar ao homem e ao ecossistema é de suma importância, principalmente no que se refere ao meio aquático. A constante contaminação dos corpos hídricos por efluentes industriais e

atividades antrópicas, podem intensificar os problemas mundiais relacionados à escassez e disponibilidade de água para os mais variados usos, além de sua relevância para a saúde pública.

Inúmeras tecnologias de tratamento de efluentes, e água para consumo, estão disponíveis para serem empregadas, que abrangem, por exemplo, os processos biológicos, físico-químicos, membranares, tecnologias de oxidação avançada e os processos eletroquímicos, como a eletrocoagulação (CABRITA, 2013).

A eletrocoagulação é uma tecnologia que combina as funções e as vantagens da coagulação convencional e flotação, que vem atraindo grande atenção no tratamento de efluentes industriais por causa de sua versatilidade e compatibilidade ambiental. Segundo Kobya et al. (2006) esta técnica tem várias vantagens, em comparação com métodos convencionais, em termos de utilização de equipamentos simples, facilidade de operação, menor tempo de tratamento, redução ou ausência de adição de produtos químicos, rápida sedimentação dos flocos eletro-gerados e menor quantidade de produção de lodo. Além disto, a eletrocoagulação propicia a remoção de partículas coloidais menores quando comparada as técnicas convencionais (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

Assim sendo, o presente trabalho teve como objetivo estudar e comparar a eficiência de remoção de AgNPs em meio aquoso, proveniente de diferentes rotas sintéticas, por eletrocoagulação com eletrodos de alumínio. Além disso, avaliar a toxicidade destas dispersões coloidais usando a bactéria marinha bioluminescente *Vibrio fischeri*, antes e após o tratamento por eletrocoagulação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A nanotecnologia é um campo da ciência que estuda e manipula átomos, moléculas e macromoléculas com o objetivo de gerar novos materiais em escala nanométrica (ROCO et al., 2011). Essa tecnologia multidisciplinar, permite a caracterização, produção e aplicação de materiais ou estruturas com tamanhos que variam de 1 a 100 nanômetros (nm) (SOLOMON et al., 2007). Pode-se observar um panorama da dimensão da escala nano na Figura 2.1.



Figura 2.1: Esquema comparativo entre tamanho de estruturas. Fonte: http://www.wichlab.com/research/ Acesso em: 31 ago. 2016

Em decorrência do tamanho das partículas, as propriedades ópticas, elétricas, de transporte, magnéticas, catalíticas e mecânicas, podem ser drasticamente diferentes quando comparadas ao material em escalas maiores (GOGOTSI, 2006).

O óxido de zinco, usualmente branco e opaco, em nanoescala é transparente, o alumínio em escala nanométrica apresenta combustão espontânea e pode ser usado como combustível para projéteis e veículos lançadores (GOGOTSI, 2006). Nanotubos de carbono são rígidos e robustos, e ao mesmo tempo flexíveis, o que confere a este nanomaterial aplicações na construção de naves e elevadores espaciais, músculos artificias, veículos terrestres e marítimos (KUMAR, 2006), e as nanopartículas metálicas (Au e Ag) são potencialmente úteis

na detecção, catálise, transporte e outras aplicações em ciências biológicas e médicas (DANIEL & ASTRUC, 2004; MURPHY et al., 2008; TAO et al., 2008).

2.1 Nanopartículas de prata

A prata é um metal de transição que, embora geralmente encontrada em minérios de metais menos raros, como o cobre, chumbo e zinco, foi aparentemente descoberta em forma de pepita - chamada de prata nativa, por volta de 4000 a.C. Também é encontrada em minérios contendo arsênio, enxofre, antimônio e cloro (HELMENSTINE, 2010).

Na forma de nanopartícula (1-100 nm) a prata demonstra propriedades interessantes, tais como propriedades catalíticas, boa condutividade e efeito antimicrobiano. Estas características têm proporcionado sua extensa aplicação na indústria, principalmente nas áreas de medicina, têxteis, alimentos, catálise, eletrônica e ótica (ABOU EL-NOUR et al., 2010).

Diante deste cenário, com o crescente uso de produtos de consumo contendo prata, uma mudança na exposição humana e ambiental é esperada.

2.2 Síntese de nanopartículas

2.2.1 Bottom-up e Top-down

Nanomaterias podem ser obtidos por duas maneiras gerais. No modo *bottom-up* (de baixo para cima), o nanomaterial é formado a partir de seus componentes básicos (átomos e moléculas), e no modo *top-down* (de cima para baixo), o material na escala nanométrica é obtido pelo fracionamento sucessivo de um material de escala maior (HOSOKAWA et al., 2007).

Técnicas envolvendo a estratégia *top-down* incluem moagem ou atrito e litografia. Os tamanhos de nanopartículas que podem ser produzidos com estas técnicas variam entre 10 e 100 nm. As técnicas envolvendo a estratégia *bottom-up*

são em sua maioria baseadas na química coloidal, eletroquímica, reações de síntese via combustão e suas variantes no estado sólido, líquido, gasoso ou assistidas com a utilização de plasma, e são muito mais populares na síntese de nanopartículas, visto que apresentam melhores possibilidades de obtenção de nanoestruturas com menos defeitos e composições químicas mais homogêneas (KLABUNDE, 2001).

2.2.2 Síntese de nanopartículas de prata por redução química

Estudos com uma variedade de métodos para síntese de AgNPs como a decomposição térmica, microemulsão, sol-gel, processo de poliol, síntese verde, térmica, radiação e redução química na presença ou ausência de agentes estabilizantes, são demonstrados na literatura (JIANG et al., 2005; TOSHIMA et al., 1993; MAFUNE et al., 2000; COSKUN et al., 2011; SADHASIVAM et al., 2010; CHEN et al., 2007; SUN et al., 2003; CALLEGARI et al., 2003). No entanto, a redução química é o método frequentemente utilizado na síntese de AgNPs, por causa de sua simplicidade, versatilidade e qualidade elevada de nanopartículas produzidas (CHEN et al., 2007; ZHANG et al., 2000; SUN et al., 2002).

Esta técnica de obtenção de nanopartículas se baseia em quatro componentes: meio, agente precursor, agente redutor e estabilizante. O meio é a fase líquida onde a reação ocorrerá. O precursor o composto químico fonte do metal, geralmente é o sal do metal, no caso de nanopartículas metálicas. O agente redutor é o composto químico que fornece elétrons e que reduz o íon, transformando-o na espécie metálica. O agente estabilizante é o composto que protege a superfície das nanopartículas, mantendo-as afastadas e dispersas no meio (ROCHA, 2008).

No caso da síntese de AgNPs a redução normalmente é realizada pelos agentes redutores borohidreto, citrato, ascorbato e hidrogênio elementar, e formam partículas de prata coloidal com os mais diversos diâmetros na escala nanométrica. A redução de complexos com íons de prata forma átomos de prata (Ag^0), posteriormente ocorre a aglomeração de oligômeros, que por fim formam as partículas de prata coloidais. (KAPOOR et al., 1994).

Um método comum para obtenção de AgNPs é o método de Lee & Meisel (1982), em que o nitrato de prata (AgNO₃) é usado como agente precursor e o borohidreto de sódio (NaBH₄) como agente redutor, conforme descrito pela equação 2.1:

$$AgNO_{3(aq)} + NaBH_{4(aq)} \to Ag_s^0 + 1/2H_{2(g)} + 1/2B_2H_{6(g)} + NaNO_{3(aq)}$$
(2.1)

As nanopartículas obtidas pela técnica de redução química permanecem dispersas na solução original, com comportamento semelhante a uma solução homogênea. Quando em meio aquoso, estas partículas representam na realidade uma dispersão coloidal. O termo colóide é mais amplo, sendo utilizado para sistemas compostos por pequenas partículas (até 1 µm) dispersas de forma homogênea em um meio contínuo (gás, líquido ou sólido) (ZANCHET, 1999).

A distribuição de tamanho das nanopartículas metálicas, a sua estabilidade e propriedades são fortemente influenciadas pelo método de preparação e as condições de síntese, devido a isso cuidados em relação a pureza dos solventes e reagentes, vidraria utilizada, entre outros são essenciais nesta técnica (ŠILEIKAITĖ et al., 2006).

2.3 Estabilidade de nanopartículas

Partículas na escala nanométrica apresentam elevada energia superficial, devido a isto as mesmas tendem a se aglomerar e crescer para que, assim, ocorra a diminuição na energia total do sistema. Para evitar o desencadeamento do processo de aglomeração existem dois mecanismos básicos de estabilização da solução: (i) repulsão por cargas elétricas e (ii) neutralização de partículas por adição de um material estabilizante (efeito estérico) (ZANCHET, 1999). Na figura 2.2 podese visualizar um esquema de funcionamento destes mecanismos.



Figura 2.2: Mecanismos de estabilização de partículas de soluções coloidais. (a) estabilização por repulsão de cargas elétricas e (b) estabilização por efeito estérico. Fonte: (ZANCHET, 1999).

Quando passivados, colóides apresentam diversas vantagens pela estabilidade que geralmente adquirem em solução, podendo ser filtrados, secados e redissolvidos sem que ocorram perdas características da dispersão. Além disto, a camada passivadora (protetora) influencia tanto nas características individuais das partículas (solubilidade, estrutura) como na sua distribuição espacial. Dentre os materiais usados como passivantes (estabilizantes) podemos citar moléculas orgânicas com grupos polares, surfactantes e polímeros, como por exemplo, polivinilpirrolidona (PVP), polivinil álcool (PVA) e carboximetilcelulose sódica (CMC) (ZANCHET, 1999; WILEY et al., 2005; EL BADAWY et al., 2010; PENCHEVA et al., 2012; GARCIA, 2011).

2.3.1 Potencial Zeta (ζ)

De um modo geral o potencial Zeta representa a carga elétrica superficial que uma partícula adquire mediante os contra-íons que a engloba quando em solução, devido à diferença de cargas entre eles (MASSCHELEIN, 1996).

Com o conhecimento da magnitude do potencial Zeta, é possível determinar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais. A estabilidade do colóide depende do seu potencial total, que é influenciado pelo potencial do solvente, potencial de atração e do potencial repulsivo, ou seja, da adsorção de íons (BECHTOLD, 2011).

O potencial Zeta (ζ) também varia em função do pH da solução. A regra geral para a estabilidade eletrostática da solução se relaciona com a faixa do potencial Zeta de +/- 30 mV. Solução com potencial dentro desta faixa pode ser considerada instável, em outras palavras um potencial entre -30 mV $\leq \zeta \leq$ 30 mV indicará uma

tendência a aglomeração das partículas, sabendo que a taxa de aglomeração aumenta quando o potencial Zeta está próximo de zero. Pode-se visualizar esta regra geral na Figura 2.3 (ANDRADE, 2008).



Figura 2.3: Variação do potencial Zeta de uma solução em função do pH. Fonte: (ANDRADE, 2008).

2.4 Caracterização de nanopartículas de prata

A caracterização físico-química quanto ao tamanho, forma, morfologia, composição química, área superficial, porosidade, carga superficial e grau de aglomeração definem as propriedades mais importantes de um nanomaterial. Além disso, definem as suas possíveis aplicações e implicações ecotoxicológicas (HANDY et al. 2008a; HANDY et al. 2008b).

O espectro de absorção de partículas metálicas de alguns nanômetros apresenta uma intensa banda alargada, não encontrada nos metais massivos. Esta banda corresponde a um *plasmon* de superfície e se deve a elevada razão superfície/volume das nanopartículas, que ocorre devido à oscilação coletiva dos elétrons de condução em resposta a excitação óptica promovida pela aplicação de um campo eletromagnético externo (HAMMOND et al., 2014). Na Figura 2.4 podemos ver uma representação da oscilação *plasmon* em partícula metálica esférica.



Figura 2.4: Representação esquemática de oscilação plasmônica de superfície em partículas metálicas esféricas sob o efeito de um campo eletromagnético. Fonte: Adaptado de Hammond et al. (2014).

O campo elétrico da radiação incidente induz a formação de um dipolo nas nanopartículas. A força restauradora na nanopartícula tenta compensar a formação do dipolo, o que resulta numa ressonância de comprimento de onda único. O comprimento de onda da oscilação depende de um número de fatores, entre os quais o tamanho, forma das partículas e a natureza do meio envolvente são os mais importantes. (VIAU et al., 2003; MULVANEY, 1996).

Metais como o ouro e a prata apresentam uma forte ressonância de *plasmon* para as frequências de luz visível, pois possuem elétrons livres na banda de condução, o que confere cores intensas nos sistemas que contém tais partículas. O surgimento de intensa cor nos sistemas possui dependência principalmente com o tamanho e morfologia das partículas, mas também com a natureza do meio em que está dispersa e o material estabilizante (MORTIER, 2006; JAIN et al., 2007).

Na Figura 2.5 pode-se visualizar a influência das características das nanopartículas sob sua coloração. Nas imagens d, e e f as diferentes colorações se devem ao aumento da concentração de ouro, aumento da agregação dos nanobastões de ouro e aumento do tamanho lateral dos nanoprismas de prata, respectivamente. Estas mudanças de coloração são consequentes do aumento destes fatores e ocorrem da esquerda para a direita.



Figura 2.5: Micrografias eletrônicas de transmissão de: (a) nanoesferas de Au (b) nanobastões de Au e (c) nanoprismas de prata (d) dispersões coloidais de nanopartículas da liga AuAg (e) dispersões coloidais de nanobastões de Au e (f) dispersões coloidais de nanoprismas de Ag. Fonte: (LIZ-MARZÁN, 2004).

Dessa forma, a espectroscopia UV-Vis é um dos métodos mais difundidos na caracterização de nanopartículas, pois é uma maneira rápida de avaliar qualitativamente a formação, tamanho médio e distribuição de tamanhos das partículas nanométricas. A posição e o número de picos nos espectros de absorção dependem da forma das partículas: para uma nanopartícula elipsoidal existem dois picos, enquanto que para as nanopartículas de prata esféricas existe apenas um pico centrado em cerca de 400 nm (PETIT et al., 1993).

Na Tabela 2.1 pode-se observar uma correlação entre o diâmetro médio das nanopartículas de prata esféricas e o comprimento de onda observado na banda de ressonância plasmônica.

Tabela 2.1: Correlação de tamanhos de	AgNPs e comprimento de onda na análise
por espectroscopia UV-Vis.	
— — — — — — — — — —	

Tamanho da partícula (nm)	Comprimento de onda (nm)
5 – 10	380 - 390
10 – 14	395 – 405
35 – 50	420 – 435
60 - 80	438 – 450
Fonte: SOLOMON et al. (2007)	

Fonte: SOLOMON et al. (2007)

Conforme a teoria de Mie, para AgNPs não-esféricas, a anisotropia de forma pode levar à ocorrência de duas ou mais bandas de ressonância plasmônica (SOSA et al., 2003). A Figura 2.6 apresenta exemplos de espectros de absorção resultantes de amostras de AgNPs de diversas formas.



Figura 2.6: Espectros de absorção na região do UV-vis de AgNPs com diferentes morfologias e características espectrais, (a) esfera, (b) cubo, (c) tetraedro, (d) octaedro, (e) placa triangular e (f) disco. Fonte: (XIA et al., 2009).

Segundo Xia et al. (2009), a simetria de forma pode alterar a banda de ressonância plasmônica, com o número de picos observados correlacionando-se com o número de modos pelos quais a densidade eletrônica pode ser polarizada (isto é, menor simetria significa mais picos). Além disso, a simetria de forma afeta a intensidade da banda de ressonância. Quando as cargas superficiais de uma nanopartícula são separadas por simetria de espelho (sem o plano espelhado bissectando através de um vértice), o momento dipolar efetivo será muito grande e

quanto maior o momento dipolar efetivo maior será a intensidade da ressonância dipolar.

2.5 Toxicidade das nanopartículas de prata

O mecanismo de ação das nanopartículas de prata (AgNPs) em organismos vivos não é totalmente elucidado, embora existam muitas evidências desta ação, seja pela interação direta com a membrana celular de bactérias, ou indireta, pela liberação de íons de prata pelas AgNPs (MARAMBIO-JONES & HOEK 2010; MIAO et al. 2010).

Estudos têm demonstrado que as diferentes propriedades das AgNPs como tamanho, forma, recobrimento, estabilidade, dentre outras contribuem para sua toxicidade (SHRIVASTAVA et al., 2007; SONDI & SALOPEK-SONDI, 2004). Observa-se, por exemplo, maior toxicidade para nanopartículas de menor tamanho devido a sua maior área de contato com o meio quando comparadas com nanopartículas maiores na mesma concentração (XIU et al., 2012).

Em humanos o efeito adverso da exposição crônica a prata mais descrito é a descoloração permanente azul-acinzentada (argiria) da pele ou olhos. Além desta descoloração, exposição a prata solúvel pode produzir danos ao fígado e rim, irritação dos olhos, pele, trato respiratório, trato intestinal e alteração nas células sanguíneas (DRAKE & HAZELWOOD, 2005).

Quando em escala nanométrica, *in vitro* a prata demonstra-se tóxica, para as células de mamíferos derivadas da pele, fígado, pulmão, cérebro, sistema vascular e órgãos reprodutivos. Além disto, as AgNPs têm demonstrado potencial de afetar os genes associados com a progressão do ciclo celular, danos no DNA e apoptose em células humanas em doses não citotóxicas (AHAMED et al., 2010).

Em ratos e camundongos, estudos de biodistribuição demonstraram que nanopartículas de prata, administradas por inalação, ingestão ou injeção intraperitoneal foram subsequentemente detectadas no sangue e causaram toxicidade em vários órgãos, incluindo o fígado e o cérebro. Além disso, alguns estudos indicaram que as AgNPs exerceram malformações estruturais e de desenvolvimento em organismos-teste (AHAMED et al., 2010; WIJNHOVEN et al., 2009; CHRISTENSEN et al., 2010; STENSBERG et al., 2011).

12

Neste contexto, a crescente demanda por produtos contendo prata na sua forma nano estruturada gera preocupações com o destino dessas espécies no meio ambiente. Sua elevada área superficial, variedade de formas, tamanhos e recobrimentos os tornam extremamente dinâmicos na natureza, dificultando prever como se comportam, quando indevidamente descartados.

2.6 Nanopartículas de prata no ambiente

A crescente produção e uso de AgNPs em produtos de consumo e aplicações médicas implicam no aporte deste nanomaterial no meio ambiente, seja durante sua síntese, processo de incorporação em produtos de consumo, utilização ou deposição final destes produtos, elevando os riscos de se tornarem biodisponíveis, ocasionando toxicidade e desequilíbrio ambiental.

Considerada relativamente tóxica para a biota e o ser humano, até a década de 1970 a contaminação ambiental pela prata de origem antrópica era advinda da indústria fotográfica (PURCELL & PETERS, 1998). A prata iônica é persistente no ambiente, podendo acumular em organismos, visto que podem atravessar a membrana celular. Além disto, o aumento da demanda comercial de AgNPs pode resultar em acúmulo de espécies de prata em diversos compartimentos ambientais, gerando impactos negativos aos ecossistemas.

2.6.1 Nanopartículas de prata no meio aquático

No ambiente aquático, a prata está presente como íon monovalente, bicarbonato, sulfureto, sais de sulfato, adsorvido em algum material inorgânico ou orgânico, e como complexos estáveis com o cloreto ou tiossulfato (PURCELL & PETERS, 1998; HIRIART-BAER et al., 2006).

Nanopartículas de prata nos ecossistemas aquáticos podem sofrer diversos processos que irão interferir em sua rota. A composição química da água (pH, carbono orgânico dissolvido, partículas em suspensão, concentrações de matéria orgânica natural e eletrólitos) influencia fortemente as dispersões de AgNPs em relação ao tamanho das partículas, dissolução, estabilidade, biodisponibilidade e

toxicidade (FABREGA et al., 2009; GAO et al., 2009; ERICKSON et al., 1998; LUOMA et al., 1995).

Um número de modelos tem sido desenvolvido para descrever o processo de dissolução das nanopartículas. No entanto, nenhum modelo leva em consideração todos os parâmetros que possivelmente desempenham um papel neste processo, como por exemplo, o tamanho das partículas, estado de agregação, revestimento de partículas, química da água e influência da matéria orgânica natural (GAO et al., 2009).

Os impactos ambientais das AgNPs não são bem elucidados. Porém, o conhecimento prévio sobre as implicações ambientais e fisiológicos de exposição dos organismos, aos íons de prata dissolvidos e sais de prata em água doce e salgada fornecem embasamento para avaliação e motivo de preocupação. Mediante este embasamento podem ser explorados os efeitos potenciais e impactos da AgNPs em organismos e ecossistemas (RATTE, 1999).

Em ambiente aquático de água doce a matéria orgânica e o sulfureto possuem uma afinidade elevada com a prata, que provavelmente domina sua especiação e reduz sua biodisponibilidade. Em ambiente marinho, o complexo cloro prata é altamente biodisponível e é a forma primária em águas de salinidade superior a cerca de 3%. As taxas de absorção em peixes dos complexos de cloro não são tão rápidas como a dos íons de prata livre, porém as concentrações dos complexos de cloro são muito mais elevadas do que as concentrações de íons de prata livre na maioria dos sistemas aquáticos. Logo, organismos marinhos são mais suscetíveis à bioacumulação de prata do que os organismos de água doce em condições equivalentes de contaminação (LUOMA, 2008; LUOMA et al., 1995).

Nanopartículas de prata quando se apresentam instáveis em águas doces naturais podem se depositar em sedimentos, no entanto, quando estáveis, podem ser transportadas para estuários ou até mesmo ambientes marinhos (Wen et al., 1997), onde a sua estabilidade pode, então, mudar e, potencialmente, impactar neste ambiente (BRADFORD et al., 2009).

Poucos estudos têm investigado os efeitos *in vivo* das AgNPs em peixes (GRIFFITT et al., 2009; SCOWN et al., 2010; YEO & PAK, 2008) (Tabela 2.2). Os resultados iniciais indicam que AgNPs com tamanhos na faixa de 10-80 nm afetam

o desenvolvimento na fase inicial de vida, como deformidades na medula espinhal, arritmia cardíaca e longevidade (ASHARANI et al., 2008; YEO & PAK, 2008). As AgNPs também podem se acumular nas brânquias e tecidos do fígado afetando a capacidade dos peixes em lidar com baixos níveis de oxigênio e induzir o estresse oxidativo (SCOWN et al., 2010). No entanto, o limite em que tais efeitos ocorrem é variável entre estes estudos, até para a mesma espécie (Tabela 2.2). Tal variabilidade pode ocorrer por diferenças nas escolhas de condições experimentais ou diferenças no comportamento das partículas.

Em invertebrados aquáticos, estudos demonstram que a prata na escala nanométrica é a forma mais tóxica (GRIFFITT et al., 2008; ROH et al., 2009), enquanto outro estudo demonstra que AgNPs são menos tóxicas que íons de prata (KVITEK et al., 2009). O modo de ação das AgNPs em *Caenorhabditis elegans* difere dos íons de prata, com as nanopartículas afetando o potencial de reprodução e induzindo níveis elevados de estresse oxidativo (ROH et al., 2009) (Tabela 2.2).

Alguns estudos investigaram o efeito das AgNPs sobre o crescimento de algas (MIAO et al., 2009; NAVARRO et al., 2008b) (Tabela 2.2), onde verificaram que as AgNPs não demonstraram toxicidade em concentrações esperadas em corpos d'água contaminados, tanto para a *Chlamydomonas reinhardtii* de água doce como para a diatomácea marinha *Thalassiosira weissflogii*. No entanto, no estudo de Navarro et al. (2008b) com a alga de água doce *C. reinhardtii*, as AgNPs demonstram ser muito mais tóxicas do que os íons de prata, quando comparados em quantidades iguais, indicando um efeito potencial das nanopartículas devido à interação com as células da alga.

Por apresentar ação bactericida, as AgNPs podem apresentar efeito tóxico aos microrganismos responsáveis pelo processo de desnitrificação, e consequentemente provocar à eutrofização de ecossistemas aquáticos, além de ocasionar a morte de diversos microrganismos presentes (THROBACK et al., 2007). Deste modo, quando descartadas nos efluentes domésticos e industriais, as AgNPs poderão atingir as estações de tratamento de esgoto convencionais, que não sendo capazes de tratar eficientemente tais resíduos, acabam por lançar seus efluentes no ambiente aquático e no solo, causando perturbação e desequilíbrio nos ecossistemas aquáticos, tais como a persistência, aumento da toxicidade e biomagnificação ao longo da cadeia alimentar (TANG et al., 2004; YANG & WATTS, 2005).

Tabela 2.2: Efeito tóxico de AgNPs para invertebrados aquáticos e espécies de vertebrados.

Organismo	Tamanho (nm)	DL ₅₀	Regime posológico	Efeitos principais	Referência	
Vertebrados						
Embrião de <i>Danio rerio</i>	20-30	$1 \times 10^{-5} - 2$ $\times 10^{-5} mg L^{-1}$	72 h	Penetração de agregados de AgNPs na pele e sistema circulatório	Yeo & Yoon (2009)	
Danio rerio	10-20	$0,4-4 mg L^{-1}$	2-36 dias	Alteração do gene p53. Defeitos na regeneração da barbatana e penetração nas organelas e núcleo da célula	Yeo & Pak (2008)	
Danio rerio	26,8 + 8,8	$1000 \ mg \ L^{-1}$	48 h	Forte ligação das AgNPs com as brânquias	Griffitt et al. (2009)	
Embrião de <i>Danio rerio</i>	5-20	$5 - 100 mg L^{-1}$	72 h	Deposição no núcleo da célula, cérebro, sistema nervoso e no sangue	Asharani et al. (2008)	
Salmo trutta	10-35	$0,01 - 0,1 mg L^{-1}$	10 dias	Absorção dependente da dimensão das AgNPs. Concentração nas brânquias e fígado. Aumento do estresse oxidativo nas brânquias	Scown et al. (2010)	
Vertebrados e algas	6					
Daphnia pulex	20-30	$0,04 \ mg \ L^{-1}$	48 h	Baixa toxicidade das AgNPs em comparação aos íons Ag	Griffitt et al. (2009)	
Ceriodaphnia	20-30	$0,067 mg L^{-1}$	48 h	Elevada toxicidade das AgNPs em comparação aos íons Ag	Griffitt et al. (2009)	
Caenorhabditis Elegans	14-20	$0,05 - 0,5 \ mg \ L^{-1}$	24-72 h	Sucesso reprodutivo reduzido, e aumento do estresse oxidativo das AgNPs acumuladas em torno da área uterina	Roh et al. (2009)	
Chlamydomonas reinhardtii	25 + 13	0,3564 mg L ⁻¹ (1h) 0,0895 mg L ⁻¹ (5h)	1-5 h	Toxicidade das AgNPs mediadas pelos íons de Ag liberados	Navarro et al. (2008a, b)	
Thalassiosira Weissflogii	60-70	$2,16 \times 10^{-6}$ - 2,16 $\times 10^{-8} mg L^{-1}$	48 h	Liberação de íons Ag de AgNPs reduziu o crescimento celular, fotossíntese e produção de clorofila	Miao et al. (2009)	

Fonte: Adaptado de Fabrega et al. (2011).

2.6.2 Nanopartículas de prata no solo

Nanopartículas de prata podem aportar no solo por deposição úmida ou seca quando suspensas no ar, ou a partir de fontes pontuais, tais como instalações de produção, reciclagem de lodo de esgoto como fertilizante para solos agrícolas, instalações de incineração de resíduos e aterros, ou a partir de fontes difusas, tais como produtos de consumo contendo AgNPs. Além disso, plantas de tratamento de águas residuais, disposição inadequada, derrames acidentais, bem como a aplicação de AgNPs como pesticida também podem contaminar significativamente diferentes solos (ANJUM et al., 2013).

A prata no solo se comporta basicamente como em sistemas aquáticos, isto é, os processos de agregação, aglomeração, transporte, especiação, biodisponibilidade e toxicidade das nanopartículas de prata dependem fortemente do tamanho da partícula, revestimento, duração da exposição, pH e concentração de íons no solo (DARLINGTON et al., 2009; COUTRIS et al., 2012).

Quando comparado com os sistemas aquáticos, a biodisponibilidade da nanoprata em solos é afetada por um número de fatores adicionais ou específicos do solo. Tais como:

- Quanto mais elevada a força iônica do solo e menor a quantidade de matéria orgânica presente, maior a agregação das AgNPs aos solos. Além disso, também se verifica que uma maior força iônica favorece a instabilidade das AgNPs e promove uma maior adsorção de partículas ao solo, enquanto uma maior presença de matéria orgânica dissolvida reduz essa mesma adsorção (BAE et al., 2013);

 Nanoprata quando dissociada origina íons de prata (Ag⁺) que podem manterse nesse estado ou formar outros compostos, sendo os mais encontrados nos solos Ag₂S, AgBr, AgCl e AgNO₃ (LINDSAY, 2001);

- A presença de matéria orgânica natural pode desacelerar a dissociação das partículas, logo este atraso pode permitir a incorporação das AgNPs na matriz sólida do solo ao invés de se verificar uma dissociação rápida e sua transferência para a solução do solo (KAEGI et al., 2011);

- Solos mais ácidos apresentam maior quantidade de íons de prata (CORNELIS et al., 2012);

- Solos mais básicos e capacidade de troca de cátions aumentam a tendência de adsorção da prata ao solo, devido à maior quantidade de zonas negativamente carregadas e de trocas catiônicas (OROMIEH, 2011).

- Solos com potenciais mais negativos auxiliam na mobilidade das AgNPs (ANJUM et al.,2013);

- Solos com uma grande quantidade de matéria orgânica têm tendência a sorver maior quantidade de prata do que solos com maior quantidade de componentes minerais (ANJUM et al.,2013);

- Argilas tendem a reter as AgNPs nos solos, devido ao processo de agregação (ANJUM et al.,2013; CORNELIS et al., 2012);

- Solos mais finos (com maior área superficial) facilitam a retenção das partículas de prata (JACOBSON et al., 2005);

 O transporte de nanopartículas em solos é favorecido por uma superfície lipofílica ou com partículas de carga negativa e (principalmente) impedida por cargas positivas. Thio et al. (2011) demonstraram que AgNPs revestidas com citrato e PVP foram altamente móveis em superfícies de sílica sobre uma vasta gama de condições de pH e de força iônica;

- A química do solo, sorção e complexação não são estáticas, mas altamente dinâmicas devido à variação temporal no clima e atividade biológica. Em climas temperados, solos abaixo da profundidade de congelamento são durante todo o ano, metabolicamente ativos, apesar de picos de atividade em condições moderadamente quentes e suficientemente úmidas. Isto significa que, dependendo das condições, as nanopartículas são suscetíveis de ser (des) agregadas, (re) dissolvidas, precipitadas e até mesmo formadas de novo (AKAIGHE et al., 2011).

Dessa forma, pode-se perceber que a interação solo - nanoprata é bastante complexa, e que os efeitos das nanopartículas variam com o tipo de solo. As alterações de forma, tamanho e reatividade destas nanopartículas são fatores que influenciam o seu grau de toxicidade, e devido a isto devem ser cuidadosamente estudados.

O efeito das AgNPs em minhocas foi estudado, constatando-se uma diminuição da reprodução destes organismos (BENOIT et al., 2013). Além disto, a

18

utilização de lodos contaminados com AgNPs na agricultura pode vir a contaminar plantas e vegetais, e consequentemente causar malefícios a saúde humana e animal (SHAFER et al.,1998).

2.7 Eletrocoagulação

A eletrocoagulação (EC) é uma tecnologia que combina as funções e as vantagens da coagulação convencional e flotação no tratamento da água e efluentes. Segundo Crespilho & Rezende (2004) em relação à coagulação e à floculação convencionais esta tecnologia apresenta como principal vantagem a eliminação de partículas coloidais menores devido ao campo elétrico gerado.

Está técnica também chamada de eletrofloculação ou eletroflotação consiste na formação de flocos de um hidróxido metálico de um efluente a tratar, pela passagem de corrente elétrica em um reator eletroquímico, onde são gerados coagulantes *in situ*, por oxidação eletrolítica de um material apropriado no ânodo. (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

Um grande interesse por este processo tem sido despertado, devido à sua simplicidade de operação e aplicação nos mais variados tipos de efluentes e água potável, tais como: descontaminação de águas subterrâneas (POON, 1997), tratamento de água potável (SANFAN et al., 1987; VIK et al., 1984), tratamento de esgoto sanitário (WIENDL, 1998), tratamento de efluentes de indústria de processamento de coco (CRESPILHO & REZENDE,2004), indústria de óleo (MOSTEFA & TIR, 2004; SANTOS et al., 2006), lavanderias (GE et al., 2004), remoção de íon fluoreto (SHEN et al.,2003), indústria de alimentos e remoção de polifenóis (CRESPILHO & REZENDE, 2004); tratamento de efluentes de curtumes (MURUGANANTHAN et al., 2004 a), tratamento de efluentes têxteis (CERQUEIRA, 2006; CHEN et al., 2005; KOBYA et al., 2003), recuperação de metais (CHEN, 2004), separação de partículas ultrafinas (MATTESON et al., 1995), entre outros.

A eletrocoagulação ocorre basicamente em quatro etapas: geração eletroquímica do agente coagulante; adsorção, neutralização e varredura (eletrocoagulação); eletrofloculação; e flotação das impurezas.

Para que a eletrocoagulação ocorra de maneira controlada e eficiente, vários fatores devem ser considerados, como, por exemplo, a resistividade do meio, condutividade da solução, o potencial aplicado entre os eletrodos e a corrente

gerada. Uma vez controlado estes fatores, a geração do agente coagulante passa a ser monitorada pela corrente obtida (CHEN, 2004).

Na etapa de geração do agente coagulante, o metal carregado positivamente pode reagir com partículas de cargas negativas, ou seja, ocorre a coagulação das partículas. Para que isto ocorra é de grande interesse que a hidrólise resulte em hidróxido, uma vez que esse composto será o maior responsável por remover as impurezas do efluente (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

A eletrocoagulação utilizando eletrodos de alumínio tem sido bastante relatada na literatura (SANFAN & QINLAI, 1987; GE et al., 2004; SHEN et al., 2003; CERQUEIRA, 2006; DIA et al., 2017).

A seguir, são apresentadas as equações que descrevem as etapas de hidrólise do Al^{3+} :

Oxidação do $Al_{(S)}$:

$$Al \to Al^{3+} + 3e^{-} \tag{2.2}$$

Solvatação do cátion formado:

$$Al^{3+} + 6H_20 \rightarrow Al(H_20)_6^{3+}$$
 (2.3)

Formação do agente coagulante:

$$Al(H_2O)_6^{3+} \to Al(OH)_{3(S)} + 3H^+$$
 (2.4)

Reações secundárias:

 $nAl(OH)_3 \to Al_n(OH)_{3n(S)} \tag{2.5}$

Pode-se notar pelas reações secundárias (Equação 2.5) que vários complexos de alumínio podem ser formados. Esses complexos em solução aquosa conferem uma característica gelatinosa ao meio, e são os responsáveis pela remoção dos contaminantes, pois se adsorvem nas partículas, originando coágulos

maiores (flocos). Porém, a estabilidade do hidróxido de alumínio depende do pH do meio, conforme demonstrado na Figura 2.7 (MOLLAH et al., 2001).



Figura 2.7: Hidrólise do alumínio em função do pH. Fonte: (HOLT et al., 2002).

Após a eletrocoagulação, ocorre a etapa de floculação, onde os complexos de hidróxido de alumínio adsorvem-se em partículas coloidais, originando partículas maiores (flocos), que podem ser removidos por decantação, filtração ou flotação (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

Para se obter uma floculação satisfatória, entender o sistema coloidal do efluente a ser tratado é essencial para que os parâmetros desta etapa sejam controlados.

Conforme a teoria desenvolvida por Deryaguin-Landau e Verwey-Overbeek (DLVO), a aproximação dos coloides presentes em solução se deve ao movimento browniano das partículas (DERYAGUIN & LANDAU, 1941; VERWEY & OVERBEEK, 1948). Quando dois colóides se aproximam, ocorre a repulsão em razão da força eletrostática entre os mesmos (cargas de mesmo sinal). No entanto, elas sofrem ação de forças de van der Waals do tipo dipolo induzido e dipolo permanente, que atuam nos átomos dos coloides, e provocam atração entre as partículas coloidais. Desta forma, a etapa de floculação é regida pela interação entre as forças de repulsão de origem eletrostática e de atração do tipo van der Waals (HOLT et al., 2002).

Em decorrência do potencial aplicado, microbolhas de hidrogênio podem ser formadas no cátodo, conforme Equação 2.6:

$$2H^+ + 2e^- \to H_2 \tag{2.6}$$

As microbolhas formadas são responsáveis pela flotação dos compostos particulados. Tipicamente, bolhas menores são preferíveis em decorrência da elevada área superficial, o que facilita a remoção do material particulado e das partículas em suspensão. Quanto mais elevada a concentração iônica das espécies em solução, maior será a corrente elétrica do sistema e, assim, maior será a quantidade de bolhas produzidas (CHEN, 2004).

2.7.1 Parâmetros operacionais da eletrocoagulação (EC)

A eletrocoagulação é uma técnica complexa, em que diversos parâmetros devem ser considerados e controlados, tanto parar obter resultados satisfatórios quanto para minimizar os custos operacionais. Dentre estes parâmetros destacamse o pH, condutividade, consumo mássico de eletrodo, distância entre eletrodos, material do eletrodo, entre outros, os quais devem ser considerados e estudados para a otimização do processo.

2.7.1.1 Efeito do pH

Na eletrocoagulação o pH do efluente influencia a eficiência da corrente, bem como a solubilidade dos hidróxidos metálicos. Com eletrodos de alumínio as eficiências de corrente geralmente são mais elevadas em condições ácidas ou alcalinas do que em neutras. Além disto, o desempenho do tratamento depende da natureza dos poluentes, sendo que a melhor remoção destes contaminantes se encontra perto de pH 7. O consumo de energia é, no entanto, maior a pH neutro devido à variação de condutividade. Quando a condutividade é alta, o efeito do pH não é significativo (CHEN, 2004).
2.7.1.2 Condutividade

A condutividade do efluente é diretamente proporcional à quantidade de íons condutores presentes neste meio. Desta forma, quanto maior for a concentração desses íons na água residual, maior será sua capacidade de condutividade elétrica e, consequentemente, maior será a possibilidade de ocorrer reações entre as espécies presentes no efluente, o que possibilita a redução do consumo energético (CERQUEIRA, 2006).

2.7.1.3 Temperatura

A temperatura tem grande importância, pois pode acelerar ou desacelerar as reações químicas, e aumentar ou diminuir a solubilidade de gases (CERQUEIRA, 2006). Além disto, alguns estudos realizados na Rússia revelaram que a eficiência da eletrocoagulação, quando utilizados eletrodos de alumínio, aumenta com a temperatura até 60°C. Acima desse valor, a eficiência diminui. No entanto, o consumo de energia elétrica diminui, porque a condutividade aumenta com o aumento da temperatura (CHEN, 2004).

2.7.1.4 Distância entre eletrodos

A diferença de potencial (ddp) deve aumentar com o aumento da distância entre os eletrodos, pois a solução possui resistividade a passagem de corrente elétrica. Logo, conforme as características do efluente, a distância entre os eletrodos pode variar para otimizar o processo. Distâncias maiores podem ser aplicadas em efluentes de condutividade elevada; caso contrário, a distância deve ser a menor possível para que não ocorra aumento excessivo do potencial (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

2.7.1.5 Consumo dos eletrodos

Quando uma ddp é aplicada entre dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica, reações de oxirredução começam a ocorrer no ânodo e no cátodo, respectivamente. Tal fato está diretamente relacionado ao desgaste do eletrodo (corrosão) no processo de geração do agente coagulante. Assim, a geração do metal em solução está intimamente relacionada à carga, que pode ser controlada pela corrente obtida (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

A corrente medida por um multímetro durante a eletrocoagulação é, a princípio, proporcional a quantidade do metal carregado gerado em solução. A massa de eletrodo consumida (m_{el}), em gramas, pode ser calculada pela seguinte equação:

$$m_{el} = \frac{I \times t' \times M}{F \times n} \tag{2.7}$$

Sendo I a corrente elétrica aplicada (A); t['], o tempo de aplicação da corrente (s); M, a massa molar do elemento predominante do eletrodo (g mol⁻¹); n, o número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento do ânodo; e F, a constante de Faraday (9,65 x 10^4 C mol⁻¹).

2.7.1.6 Consumo energético

Além do consumo do material do eletrodo em uma célula de eletrocoagulação o maior custo operacional é o consumo de energia (GAO et al., 2005).

De acordo com Kobya et al. (2006) o consumo energético em um reator batelada é expresso pela seguinte equação:

$$C_{energia} = \frac{U \times i \times t'}{V}$$
(2.8)

Sendo C_{energia} o consumo de energia (Wh/m³); U, a tensão elétrica aplicada no sistema (V); i, a corrente elétrica aplicada (A); t', o tempo de aplicação da corrente (h); e V, o volume de efluente tratado (m³).

2.7.1.7 Passivação dos eletrodos

Durante o processo de eletrólise, nas proximidades do cátodo há excesso de OH^- , fazendo com que a superfície seja atacada por esses ânions e provoque

a formação de um filme muito fino de óxido (filme passivo). Uma vez formado este filme passivo, o processo de eletrocoagulação pode estar comprometido pela perda de eficiência em decorrência do aumento da resistividade do eletrodo (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

2.7.1.8 Inversão de polaridade

Corresponde a inversão do sentido da corrente em intervalos regulares de tempo. Desta forma, o cátodo passa a se comportar como ânodo e vice-versa. Esse sistema contribui para reduzir o efeito de passivação do cátodo e melhorar o desempenho do eletrodo. Quando feita a inversão de polaridade, a vida útil de um eletrodo pode ser aumentada em até duas vezes e a resistividade diminuída (MOLLAH et al.,2001).

2.7.1.9 Intensidade de corrente elétrica

A intensidade da corrente elétrica utilizada no processo de eletrocoagulação vai determinar a quantidade de metal que será oxidada no ânodo. Elevada corrente pode significar perda de potência, pois parte dela se dissipará como energia térmica pela solução (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

2.7.2 Vantagens e desvantagens da eletrocoagulação

As principais vantagens e desvantagens do uso da eletrocoagulação no tratamento de efluentes são apresentadas abaixo.

Segundo Mollah et al. (2004) e Crespilho & Rezende (2004) as principais vantagens do uso desta técnica são:

- Equipamento simples e de fácil operação, onde a corrente e o potencial aplicado, podem ser medidos e controlados de maneira automatizada;

- Versatilidade;

- O controle na liberação do agente coagulante é maior, quando comparado com os processos físico-químicos convencionais;

 Os flocos formados são mais estáveis, tendem a ser maiores que os obtidos por coagulação química, são resistentes a condições ácidas e podem ser melhor removidos por filtração;

- Remoção de partículas coloidais menores, pois o campo elétrico aplicado aumenta a velocidade de contato entre elas, facilitando a coagulação;

- Evita o uso de produtos químicos, minimizando, consequentemente, o impacto negativo causado pelo excesso de xenobióticos lançados no ambiente, fato que acontece quando a coagulação química é empregada no tratamento de efluentes;

- As bolhas de gás produzidas durante a eletrólise podem transportar os contaminantes ao topo da solução, onde podem ser facilmente concentrados, coletados e eliminados;

- A cela eletrolítica é eletricamente controlada, não necessitando de acessórios secundários, o que requer menos manutenção;

- Pode ser usada em áreas rurais onde a eletricidade não é disponível, desde que um painel de energia solar seja acoplado a unidade;

- O lodo formado possui tendência de ser facilmente desidratado, pois são compostos por óxidos ou hidróxidos metálicos essencialmente;

- A seleção apropriada do material do eletrodo e das condições da solução permite obter ótimos resultados para processos específicos de separação.

Segundo Crespilho & Rezende (2004) as principais desvantagens do uso desta técnica são:

- Reposição frequente dos eletrodos, caso sofram passivação;

- A eletricidade pode ser cara em alguns lugares;

- O efluente precisa ter condutividade elevada.

26

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizadas reações de síntese de nanopartículas de prata por redução química com distintos agentes estabilizantes nas concentrações de 1 e 3% (m/v), afim de se obter diferentes efluentes sintéticos (dispersões de AgNPs). Posteriormente, os efluentes sintéticos obtidos foram caracterizados para confirmar a presença das nanopartículas de prata em meio aquoso. Por fim, as dispersões sintetizadas foram tratadas por eletrocoagulação e avaliadas quanto aos parâmetros de eficiência de remoção de prata total e íons de prata, presença de alumínio, condutividade, pH, consumo energético e mássico dos eletrodos (análise de custo operacional da eletrocoagulação). A toxicidade foi avaliada com o organismo-teste *Vibrio fischeri* dos efluentes brutos de cada via sintetizada, bem como dos tratados obtidos dos ensaios por eletrocoagulação com maior remoção de prata total.

3.1 Materiais

Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico, e as soluções aquosas preparadas utilizando água ultrapura com resistividade 18,2 MΩ.cm produzidas pelo deionizador Purelab Classic (Elga).

Para a síntese das nanopartículas de prata nas diferentes rotas desenvolvidas os reagentes utilizados foram o nitrato de prata - AgNO₃ (marca Vetec), borohidreto de sódio - NaBH₄ (marca Nuclear), e os agentes estabilizantes álcool polivinílico - PVA (marca Vetec), polivinilpirrolidona – PVP (marca Synth) e carboximetilcelulose sódica – CMC (marca Synth).

3.2 Síntese de nanopartículas de prata

A obtenção da dispersão coloidal de nanopartículas de prata ocorreu por redução química de sais, e baseou-se no trabalho proposto por Lee & Meisel (1982), em que AgNO₃ (precursor) é reduzido por NaBH₄ (agente redutor) na

presença de um estabilizante. A equação 3.1 demonstra a reação global proposta para este processo:

$$AgNO_{3(aq)} + NaBH_{4(aq)} \rightarrow Ag_{(s)} + \frac{1}{2} H_{2(g)} + \frac{1}{2} B_2H_{6(aq)} + NaNO_{3(aq)}$$
(3.1)

Foram testados três estabilizantes distintos, CMC, PVA e PVP (Figura 3.1), a fim de verificar a influência destes na eficiência do tratamento por eletrocoagulação.



Figura 3.1: Fórmulas estruturais dos polímeros CMC, PVA e PVP. Fonte: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/AdvancedSearchPage.do. Acesso em 12 set. 2016.

As rotas de síntese das dispersões de nanoprata deste estudo podem ser visualizadas no esquema da Figura 3.2, onde foram denominadas de AgNPs-CMC1, AgNPs-CMC3, AgNPs-PVA1, AgNPs-PVA3, AgNPs-PVP1 e AgNPs-PVP3, conforme agente estabilizante utilizado e sua concentração (1 ou 3% (m/v)).



Figura 3.2: Esquema das rotas de síntese das dispersões de AgNPs.

Para o desenvolvimento destas reações, a vidraria utilizada foi previamente higienizada com um banho de ácido nítrico 10% *overnight*, seguida por enxague com água ultrapura em abundância.

A solução de nitrato de prata foi preparada através da dissolução de 0,0231 g de AgNO₃ em água ultrapura e completando o volume para 25 mL em balão volumétrico, com água ultrapura (concentração de AgNO₃ de 5,45 x 10⁻³ mol L⁻¹), sendo posteriormente transferida para recipiente envolto com papel alumínio para proteger da luz.

A solução de borohidreto de sódio foi preparada dissolvendo 0,00851 g de NaBH₄ em água ultrapura e completando o volume para 75 mL com água ultrapura (concentração de NaBH₄ de 3 x 10^{-3} mol L⁻¹), sendo utilizada imediatamente após o preparo.

As soluções dos estabilizantes CMC, PVA e PVP foram preparadas nas concentrações de 1 e 3% (m/v), através da dissolução de 1 e 3 g de estabilizante em água ultrapura e completando o volume para 100 mL com água ultrapura, respectivamente.

Após preparo das soluções misturou-se 25 mL da solução de AgNO₃ (5,45 x 10⁻³ mol L⁻¹) a 12,5 mL da solução estabilizante de CMC 1% (m/v) sob agitação e à temperatura ambiente. Em seguida, sob agitação constante e em banho de gelo, adicionou-se 75 mL da solução de NaBH₄ (3 x 10⁻³ mol L⁻¹). Depois de 20 minutos foi cessada a agitação e aguardou-se a dispersão atingir a temperatura ambiente. O volume final foi completado a 125 mL com água ultrapura. O mesmo procedimento foi realizado para a síntese das dispersões AgNPs-CMC3, AgNPs-PVA1, AgNPs-PVA3, AgNPs-PVP1 e AgNPs-PVP3, nas concentrações preestabelecidas de CMC 3% (m/v), e dos estabilizantes PVA e PVP nas concentrações de 1 e 3% (m/v), respectivamente.

3.3 Caracterização das dispersões coloidais de AgNPs

As amostras sintetizadas de AgNPs-CMC1, AgNPs-CMC3, AgNPs-PVA1, AgNPs-PVA3, AgNPs-PVP1 e AgNPs-PVP3 foram caracterizadas para confirmar a presença de nanopartículas de prata no meio, bem como controlar os aspectos físico-químicos e verificar a eficiência do tratamento por eletrocoagulação. Neste sentido, os parâmetros de pH, condutividade, espectroscopia na região UV-Visível e microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram analisados.

3.3.1 pH

A verificação do pH das dispersões coloidais de nanopartículas de prata foram realizadas através do método eletrométrico utilizando um pHmetro da marca MS Tecnopon Instrumentação (modelo LUCA-210).

3.3.2 Condutividade

A medição de condutividade elétrica foi realizada com um condutivímetro marca MS Tecnopon (modelo mCA 150).

3.3.4 Espectroscopia na região do UV-Visível

Para a caracterização das dispersões coloidais sintetizadas, foi utilizado um espectrofotômetro marca Shimadzu (modelo 1800) que atua na região UV-Vis. As cubetas empregadas foram de quartzo, sendo as amostras diluídas com água ultrapura numa proporção de 1:25 (v/v) para garantir que a banda de ressonância plasmônica permanecesse dentro do limite de detecção do espectrofotômetro. A resolução de leitura utilizada foi de 2 nm.

3.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises microscópicas foram realizadas no município de Curitiba, no centro de microscopia eletrônica da Universidade Federal do Paraná. O microscópio eletrônico de transmissão utilizado foi da marca JEOL (modelo JEM-1200EX II), com voltagem de aceleração de elétrons de 120 kV. As amostras das dispersões coloidais foram gotejadas em um filme fino de carbono suportado sobre uma grade de cobre. As micrografias foram obtidas com objetiva de abertura 20 µm e magnificações de 50 mil vezes.

3.4 Tratamento por eletrocoagulação

A eletrocoagulação ocorreu em um reator, em sistema batelada, com volume máximo de 250 mL (béquer de borossilicato), conforme Figura 3.2.





Foi utilizado um arranjo de eletrodos constituído de placas maciças de alumínio e posicionado verticalmente no reator eletrolítico. O arranjo foi do tipo colmeia e composto por 4 placas de dimensões 6,5 cm x 5 cm x 0,3 cm, sendo dois ânodos e dois cátodos, alternados entre si e separados com placas de polipropileno como material isolante a uma distância fixa de 0,5 cm.

Para circular uma corrente elétrica de 0,3 A pela matriz aquosa (efluente sintético) dentro do reator de eletrocoagulação foi aplicado uma tensão elétrica por meio de uma fonte de alimentação de corrente contínua marca Instrutherm (modelo FA 2030), com intensidade máxima de 20 A. Um agitador magnético marca Solab (modelo SL-91) também foi utilizado para garantir a homogeneidade das amostras através de uma barra magnética em teflon.

Para ajustar a condutividade, foram adicionadas 25 gotas de nitrato de sódio (NaNO₃) 1 mol L⁻¹ em todas as amostras a serem tratadas por eletrocoagulação. Após a adição desta solução de eletrólitos, as dispersões foram analisadas por

espectroscopia UV-Vis, para verificar o comportamento das bandas de ressonância plasmônica frente a adição da fonte de eletrólito.

Para evitar o processo de passivação, a cada batelada de tratamento foi feita a inversão de polaridade dos eletrodos. Em cada ensaio, foi utilizado um volume de 200 mL de efluente, sendo os testes realizados à temperatura ambiente de aproximadamente 20°C com o pH e condutividade obtidos pelas amostras após a adição de NaNO₃.

Após a realização de cada experimento, foi aguardada 1h para decantação e flotação dos flocos formados. Uma alíquota de 45 mL de tratado foi coletada e submetida às análises de pH, condutividade, concentração de prata total, prata iônica, alumínio (mg L⁻¹) e toxicidade.

3.4.1 Estimativa de custos

Para a avaliação dos custos do tratamento por eletrocoagulação, os parâmetros de consumo de energia e desgaste dos eletrodos foram calculados. O consumo de energia foi contabilizado pela equação 2.8 e a massa de eletrodo consumida foi estimada teoricamente pela equação 2.7, sendo a massa molar do alumínio 27 g mol⁻¹ e 3 o número de elétrons envolvidos na reação de oxidação.

O custo total do tratamento pode ser calculado a partir do somatório do gasto energético e desgaste dos eletrodos, conforme a equação 3.2:

$$C_t = (C_{energia} \times C_{EE}) + (m_{el} \times C_M)$$
(3.2)

Sendo C_t o custo total do tratamento (R\$ m⁻³); C_{energia}, o consumo de energia (kWh m⁻³); C_{EE}, o custo de energia elétrica (R\$ kWh⁻¹); m_{el}, a massa de eletrodo consumida (kg m⁻³); e C_M, o custo de aquisição do metal (R\$ kg⁻¹).

3.5 Determinação das concentrações de prata total, íons de prata e alumínio

Para determinar a concentração de íons de prata das dispersões sintetizadas antes e após tratamentos por eletrocoagulação, utilizou-se a ultracentrífuga da marca Hitachi (modelo CP90WX) para separar os íons de prata

das AgNPs em alíquotas de 12 mL, com uma velocidade de rotação de 362.769 x g por 1h, conforme metodologia proposta por Jemec et al. (2015).

Os sobrenadantes das amostras centrifugadas e amostras dos tratados por eletrocoagulação foram submetidos à digestão em ácido nítrico conforme método 3030E (APHA, 2005). Posteriormente, as concentrações de prata total e íons de prata foram quantificadas em espectrofotômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente da marca Thermo Scientific (modelo Icap série 6000).

O espectrofotômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) foi operado com vista axial no comprimento de onda 328,07 nm para a prata e 394,40 para o alumínio, com rotação da bomba para aspiração da amostra de 100 rpm, rotação da bomba para análise de 50 rpm, potência da radiofrequência de 1150 W, fluxo de gás auxiliar de 0,70 L min⁻¹ e fluxo de gás nebulização de 0,50 L min⁻¹. A curva analítica foi confeccionada com padrão multielementar da marca Accustandard na faixa de concentração 0,0050 – 10 mg L⁻¹ diluído em ácido nítrico 1% (v/v).

3.6 Ensaios de toxicidade aguda com o organismo-teste Vibrio fischeri

Para avaliar as amostras sintetizadas AgNPs-CMC1, AgNPs-CMC3, AgNPs-PVA1, AgNPs-PVA3, AgNPs-PVP1 e AgNPs-PVP3 antes e após tratamento por eletrocoagulação com maior remoção de prata total, em relação a toxicidade, selecionou-se como organismo-teste a bactéria bioluminescente marinha *Vibrio fischeri* (*Photobacterium phosphereum*), gram-negativa, anaeróbia facultativa que em condições ambientais favoráveis emitem luz naturalmente.

O teste de toxicidade aguda com esta bactéria seguiu as especificações da NBR 15411-3 da ABNT (2012) e foi realizado no laboratório da empresa Biotecnal de Toledo/PR. As bactérias liofilizadas (BIOLUX® LYO 05, Umwelt) foram reativadas em solução tampão de reativação. A solução contendo as bactérias foi homogeneizada e transferida para uma cubeta de vidro sobre o termobloco marca Umwelt (modelo Easycool H-32) onde foi mantida pelo período de 5 minutos em temperatura constante de 15°C.

As amostras a serem analisadas tiveram a salinidade corrigida para 20% com solução de NaCl 20 g L⁻¹, e o pH ajustado para 7,5 com NaOH 5%. Quando necessário, as amostras foram aeradas para obter uma concentração de oxigênio dissolvido superior a 0,5 mg L⁻¹. As amostras foram diluídas com NaCl na concentração de 20 g L⁻¹ nas proporções de 1:2; 1:4; 1:8 e 1:16 (v/v). Diluídas, as amostras foram mantidas no termobloco na temperatura constante de 15°C durante o período de 15 minutos, e por fim foram realizadas leituras da bioluminescência em um luminômetro da marca Macherey-Nagel (modelo Biofix Lumi-10).

Na sequência, adicionou-se 0,1 mL da solução contendo as bactérias reativadas aos tubos contendo as amostras diluídas, e após 30 minutos de contanto realizou-se a leitura da intensidade da luminescência.

Neste teste de toxicidade a solução de NaCl 20 g L⁻¹ foi utilizada como controle negativo, e uma solução de sulfato de zinco heptahidratado (ZnSO₄.7H₂O) 6,16 mg L⁻¹ dissolvida em NaCl 20 g L⁻¹ foi usada como referência para validação do teste.

O efeito inibitório das amostras de efluente de AgNPs-CMC1, AgNPs-CMC3, AgNPs-PVA1, AgNPs-PVA3, AgNPs-PVP1 e AgNPs-PVP3 recém-sintetizados e após tratamento por eletrocoagulação com maior remoção de prata, sobre a intensidade de luminescência (Et) após o período de exposição em percentagem foi calculado de acordo com as seguintes equações:

$$f_{kt} = \frac{I_{kt}}{I_{k0}} \tag{3.3}$$

$$I_{ct} = I_0 \times \bar{f}_{kt} \tag{3.4}$$

$$E_t = \frac{I_{ct} - I_t}{I_{ct}} \times 100 \tag{3.5}$$

Onde, f_{kt} é o fator de correção para o período de exposição; I_{kt} a intensidade da luminescência do controle após o período de exposição (unidades de luminescência relativa); I_{k0} é a intensidade da luminescência da suspensão bacteriana do controle imediatamente antes da adição da amostra (unidade relativa

de luminescência); l_{ct} é o valor corrigido de l₀ para cada cubeta; l₀ é a intensidade da luminescência da suspensão bacteriana de cada cubeta imediatamente antes da adição da amostra (unidade relativa de luminescência); \bar{f}_{kt} é a média de f_{kt}; E_t é o efeito inibitório da suspensão teste após o período de exposição (%); l_t é a intensidade da luminescência da suspensão-teste após o período de exposição (unidade relativa de luminescência).

As concentrações de efeito CE₂₀ (concentração que causa 20% de inibição da emissão de luminescência da bactéria *Vibrio fischeri*) e CE₅₀ (concentração que causa 50% de inibição da emissão de luminescência da bactéria *Vibrio fischeri*) foram calculadas utilizando análise de regressão linear pelo método estatístico com mínimos quadrados, utilizando as Equações 3.6 e 3.7, onde o valor gama (razão entre a quantidade de luz perdida e a luz remanescente) é avaliado para cada nível de diluição.

$$\Gamma_t = \frac{\bar{E}_t}{100 - \bar{E}_t} \tag{3.6}$$

$$\log c_t = b \log \Gamma_t + \log a \tag{3.7}$$

Onde, Γ_t é o valor de gama da suspensão teste após o período de exposição; ct é a concentração percentual da amostra em cada diluição, sendo igual a CE₂₀ quando $\Gamma_t = 0,25$, e igual a CE₅₀ quando $\Gamma_t = 1,00$; b é o valor da inclinação da reta; log a é o valor da intercessão da reta.

Os cálculos foram realizados no software Easydata (Umwelt), fornecido junto com os equipamentos utilizados no procedimento. Os valores de CE₂₀ e CE₅₀ foram expressos como percentagem (%) com intervalos de confiança de 95%.

O fator de toxicidade (FT) é representado por um número inteiro, e representa a menor diluição da amostra, na qual a inibição da luminescência é inferior a 20%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese e caracterização das dispersões de AgNPs

As dispersões coloidais de AgNPs, denominadas AgNPs-CMC1, AgNPs-CMC3, AgNPs-PVA1, AgNPs-PVA3, AgNPs-PVP1 e AgNPs-PVP3, foram caracterizadas pelos seguintes parâmetros: aspecto visual, espectroscopia UV-Vis, conversão reacional, MET, pH e condutividade.

4.1.1 Aspecto visual

Na Figura 4.1 pode-se observar que as dispersões sintetizadas AgNPs-CMC1, AgNPs-CMC3, AgNPs-PVA1 e AgNPs-PVA3 apresentaram coloração castanha, a dispersão AgNPs-PVP1 exibiu coloração marrom escura, e a dispersão AgNPs-PVP3 coloração amarela escura.



Figura 4.1: Aspecto visual das seis dispersões de nanopartículas de prata denominadas: (A) AgNPs-CMC1 (B) AgNPs-CMC3 (C) AgNPs-PVA1 (D) AgNPs-PVA3 (E) AgNPs-PVP1 e (F) AgNPs-PVP3.

Uma característica marcante de nanopartículas coloidais de metais nobres é a forte coloração da solução (ROCHA, 2008). Nanopartículas de prata obtidas pelo método de redução química com borohidreto de sódio como agente redutor apresentaram coloração variando do amarelo ao marrom com o aumento do tamanho das partículas (SOBCZAK-KUPIEC et al., 2011). Segundo Starov (2010) o tamanho das partículas diminui com o aumento da concentração dos agentes estabilizantes. A análise da coloração das dispersões de AgNPs é uma forma preliminar de avaliação do estado de agregação das nanopartículas. Qualquer mudança visível da coloração da dispersão geralmente indica que o estado de agregação das nanopartículas mudou. Uma solução de AgNPs livre de aglomerados deve ter uma coloração amarela mais clara (JIN et al., 2003). De acordo com esta afirmação, há indicativos de que todas as dispersões sintetizadas apresentem aglomerados de AgNPs. A dispersão AgNPs-PVP3 pode indicar menor agregação das partículas, visto que exibiu a coloração menos escura (amarela escura), enquanto a dispersão AgNPs-PVP1 apresenta maior agregação de partículas, por sua coloração mais escura (marrom escura).

As diferentes concentrações de estabilizante também demonstraram alterações visuais perceptíveis nas dispersões de nanoprata AgNPs-PVP1 e AgNPs-PVP3. A dispersão onde foi utilizado 1% (m/v) de PVP (AgNPs-PVP1) exibiu coloração marrom escura e a dispersão em que se utilizou 3 % (m/v) de PVP (AgNPs-PVP3) exibiu coloração amarela escura, demonstrando que possivelmente o aumento da concentração de estabilizante previne o processo de agregação e/ou forma nanopartículas menores.

4.1.2 Espectroscopia UV-Vis

As dispersões de nanopartículas de prata foram submetidas, logo após sua síntese, à leitura no espectrômetro UV-Vis. Na Figura 4.2 são mostrados os espectros das AgNPs denominadas AgNPs-CMC1, AgNPs-CMC3, AgNPs-PVA1, AgNPs-PVA3, AgNPs-PVP1 e AgNPs-PVP3. As bandas de ressonância plasmônica das AgNPs foram observadas em comprimentos de onda entre 390 e 400 nm.



Figura 4.2: Espectros de absorção molecular das dispersões de AgNPs recémsintetizadas denominadas: AgNPs-CMC1, AgNPs-CMC3, AgNPs-PVA1, AgNPs-PVA3, AgNPs-PVP1 e AgNPs-PVP3.

Os espectros de absorção molecular das AgNPs obtidos pelas dispersões AgNPs-CMC1, AgNPs-CMC3, AgNPs-PVA3 e AgNPs-PVP3 apresentaram uma única banda de ressonância plasmônica no comprimento de onda 400 nm, enquanto que as AgNPs obtidas pelas dispersões AgNPs-PVA1 e AgNPs-PVP1 apresentaram uma única banda de *plasmon* nos comprimentos de onda 398 e 390 nm, respectivamente. Choi et al. (2008) afirmaram que a presença de um único *plasmon* de absorção em torno de 400 nm evidencia a formação de nanopartículas de prata na forma esférica. Corroborando com os autores pode-se concluir pela análise dos espectros de absorção molecular que as nanopartículas de prata obtidas nas seis rotas sintetizadas apresentam formato esférico.

Segundo Klabunde (2001) o resultado prático da teoria de Mie demonstra que nanopartículas de prata esféricas com diâmetro menor do que cerca de 40 nm mostram um pico acentuado entre 380 e 420 nm. Baseado nessa teoria pode-se sugerir que a maioria das AgNPs formadas são menores que 40 nm em todas as dispersões sintetizadas, em todos os espectros foi observada a formação de apenas uma banda em comprimento de onda entre 390 e 400 nm.

Brause et al. (2002) afirmaram que o espectro de absorção óptica das nanopartículas metálicas se desloca para comprimentos de onda maiores com o aumento do tamanho das partículas. Neste sentido sugere-se que as nanopartículas sintetizadas da dispersão AgNPs-PVP1 sejam menores que a das outras vias, pois apresentam absorção máxima em comprimento de onda menor (390 nm).

A intensidade da banda está diretamente relacionada com a quantidade de nanopartículas presentes em solução (LEFF *et al.*, 1995; PAIVA *et al.*, 2012). Diante disso, supõe-se que a dispersão AgNPs-PVA3 seja a que mais tenha formado nanopartículas de prata, pois apresentou maior intensidade de absorção quando comparada com as demais. A dispersão AgNPs-CMC3 foi a que apresentou menor intensidade de absorção, sendo provavelmente a rota com menor formação de nanopartículas de prata.

4.1.3 Conversão reacional

Na síntese por redução química ocorre a conversão dos cátions Ag⁺ livres em solução do sal precursor (AgNO₃) à Ag⁰, levando à formação das AgNPs. Portanto, quantificando-se por ICP OES a prata das dispersões recém-sintetizadas e dos sobrenadantes destas dispersões após ultracentrifugação foi possível determinar a prata total e a prata iônica, respectivamente, e consequentemente calcular a conversão de AgNO₃ em nanoprata.

Os percentuais de conversão de Ag⁺ em AgNPs obtidos pelas diferentes dispersões sintetizadas são apresentados na Tabela 4.1.

AGINES-EVES.			
Dispersão	[Ag] total (mg L⁻¹)	[Ag⁺] res. (mg L⁻¹)	Conversão (%)
AgNPs-CMC1	132,82	58,91	55,65
AgNPs-CMC3	137,97	79,75	42,20
AgNPs-PVA1	141,64	3,77	97,34
AgNPs-PVA3	153,93	1,42	99,08
AgNPs-PVP1	136,60	21,81	84,04
AgNPS-PVP3	146,58	3,79	97,41

Tabela 4.1. Percentuais de conversão de Ag⁺ em AgNPs obtidos pelas dispersões: AgNPs-CMC1, AgNPs-CMC3, AgNPs-PVA1, AgNPs-PVA3, AgNPs-PVP1 e AgNPs-PVP3.

Observa-se na Tabela 4.1 que os percentuais de conversão de Ag⁺ em AgNPs corroboram com os valores de intensidade das bandas de ressonância plasmônica das dispersões sintetizadas, conforme mostrado na Figura 4.2. No entanto, as conversões obtidas pelas dispersões AgNPs-CMC1 e AgNPs-CMC3 possivelmente foram superiores à 55,65 e 42,20 %, respectivamente. Uma leve coloração permaneceu na dispersão após ultracentrifugação, indicando que não houve 100% de separação entre Ag⁺ e AgNPs, e que consequentemente a quantificação de Ag⁺ contou com a presença de nanoprata.

4.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A aparência morfológica e distribuição de tamanho das AgNPs nas dispersões AgNPs-CMC1, AgNPs-CMC3, AgNPs-PVA1, AgNPs-PVA3, AgNPs-PVP1 e AgNPs-PVP3 foram observadas nas micrografias obtidas por MET (Figura 4.3), e apresentaram-se predominantemente esféricas, o que confirma os resultados observados por UV-Vis.



Figura 4.3: Micrografias de MET das dispersões de AgNPs denominadas: (A) AgNPs-CMC1 (B) AgNPs-CMC3 (C) AgNPs-PVA1 (D) AgNPs-PVA3 (E) AgNPs-PVP1 e (F) AgNPs-PVP3.

Nas micrografias (A) e (C) pode-se observar elevada presença de aglomerados de nanopartículas, quando comparada as demais dispersões. Esse fenômeno de aglomeração pode indicar que os agentes estabilizantes CMC e PVA na concentração de 1% (m/v) foram os menos efetivos na proteção das nanopartículas de prata em relação ao processo de agregação. Observou-se ainda que a concentração de estabilizante influencia no tamanho das partículas. Nas micrografias com os agentes protetores na concentração de 3% (m/v) (B, D e F) pode-se visualizar partículas menores quando comparadas às dispersões em que a concentração dos estabilizantes é 1% (m/v) (A, C e E). Isto permite concluir que possivelmente o aumento da concentração de estabilizante previne o processo de aglomeração de nanopartículas.

4.1.5 Parâmetros físico-químicos: pH e condutividade

Segundo CHEN (2004) a eficiência de remoção de poluentes pelo processo de eletrocoagulação se demonstra geralmente melhor em pH próximo da neutralidade, quando utilizado eletrodos de alumínio. Neste sentido, conforme Tabela 4.2 as dispersões AgNPs-PVA1, AgNPs-PVA3, AgNPs-PVP1 e AgNPs-PVP3 se demonstram mais favoráveis ao tratamento por eletrocoagulação, pois apresentam pH mais próximos da neutralidade, enquanto as dispersões das vias AgNPs-CMC1 e AgNPs-CMC3 se demonstram alcalinas.

	AgNPs-	AgNPs-	AgNPs-	AgNPs-	AgNPs-	AgNPs-	
	CMC1	CMC3	PVA1	PVA3	PVP1	PVP3	
pH¹	9,05	8,32	7,94	7,83	7,33	7,81	
Condutividade ¹	220	155 1	102.0	120.0	100.0	105 /	
(µS/cm)	230	455,1	123,0	139,9	122,2	125,4	
Condutividade ²	662 5	000.0	625.2	626.2	626 1	624.9	
(µS/cm)	003,5	022,3	025,2	020,2	020,1	024,0	
¹λ (nm)	400	400	398	400	390	400	
²λ (nm)	398	400	394	394	388	398	

Tabela 4.2: Características físico-químicas das dispersões de nanopartículas de prata sintetizadas por diferentes rotas.

¹Valores das dispersões recém-sintetizadas.

² Valores das dispersões após adição de NaNO₃.

Segundo APHA (2005) a condutividade é uma medida da capacidade de uma solução aquosa conduzir corrente elétrica. Esta capacidade depende da presença de íons dissolvidos. Segundo Daneshvar (2007) em efluentes a serem tratados por eletrocoagulação a condutividade elétrica afeta a eficiência da corrente, a tensão da célula e o consumo de energia.

Conforme Tabela 4.2, as dispersões coloidais AgNPs-CMC1 e AgNPs-CMC3 demonstraram os maiores valores de condutividade, 230 e 455,1 $\mu S \ cm^{-1}$, respectivamente. Isto se deve provavelmente pela maior presença de Ag⁺ destas dispersões, visto que as conversões reacionais obtidas foram inferiores às demais dispersões, e pelo CMC ter íons de Na^+ em sua estrutura. Logo, o aumento da concentração de CMC e da presença de Ag⁺ aumentam a condutividade da dispersão.

A adição da fonte de eletrólito (NaNO₃ 1mol L⁻¹) nas dispersões coloidais aumentou a condutividade conforme demonstrado na Tabela 4.2, tornando-as desta forma mais favoráveis ao tratamento por eletrocoagulação. Além disto, provocou um deslocamento da banda para comprimentos de onda menores em todas as dispersões, com exceção da via AgNPs-CMC3, em que o comprimento de onda não se alterou com a adição da fonte de eletrólitos. O deslocamento da banda de ressonância plasmônica também foi observado por Eustis & El-Sayed (2005) que afirmaram que isso ocorre devido há alteração na constante dielétrica provocada pela mudança de solvente.

4.2 Tratamento por eletrocoagulação

4.2.1 Concentrações de Agtotal, Ag⁺ e Al em função do tempo de eletrólise

Na Figura 4.4 tem-se a concentração de prata total, íons de prata e alumínio ao longo do tempo de eletrólise, das dispersões AgNPs-CMC1, AgNPS-CMC3, AgNPs-PVA1, AgNPs-PVA3, AgNPs-PVP1 e AgNPs-PVP3.



Figura 4.4: Concentração de prata total, íons de prata e alumínio em função do tempo de tratamento por eletrocoagulação das dispersões de AgNPs denominadas: (A) AgNPs-CMC1 (B) AgNPs-CMC3 (C) AgNPs-PVA1 (D) AgNPs-PVA3 (E) AgNPs-PVP1 e (F) AgNPs-PVP3.

Observa-se na Figura 4.4 que as concentrações de prata total e íons de prata diminuem com o tempo de eletrocoagulação em todas as dispersões sintetizadas, com exceção da dispersão AgNPs-PVP3. Nesta dispersão a prata metálica (AgNPs) aparentemente se converteu à Ag⁺ após processo de eletrocoagulação, uma vez que houve aumento deste íon em solução.

Nas dispersões AgNPs-CMC1 e AgNPs-CMC3, após 15 min de tratamento, as remoções de prata total foram de 71,72 e 52,15%, respectivamente, sendo que a prata na forma iônica teve uma remoção de 97,62% na dispersão AgNPs-CMC1 e 92,94% na dispersão AgNPs-CMC3, o que indica a provável presença de AgNPs nestes tratados. As concentrações residuais de prata total, íons de prata e alumínio, com este tempo de eletrólise, foram de 37,56, 1,40 e 177,05 mg L⁻¹, respectivamente, no tratado da dispersão AgNPs-CMC3, respectivamente.

O elevado incremento de alumínio com o tempo de eletrólise das dispersões estabilizadas com CMC provavelmente ocorreu pela interação do CMC com as espécies de alumínio geradas pelas reações de oxirredução dos eletrodos. Segundo Zhang et al. (2014) o CMC é um polímero com múltiplos grupos carboxila (COO⁻), que exibem excelente capacidade de interação com íons metálicos (tais como Al³⁺), e que pode resultar na formação de hidrogéis. Além disto, Liu & Laskowski (1999) afirmaram que os grupos hidroxila (OH^-) do CMC também interagem com espécies metálicas, mais especificamente hidróxidos metálicos, diferentemente dos grupos carboxila que interagem com várias espécies de íons metálicos.

As dispersões AgNPs-PVA1 e AgNPs-PVA3 após tratamentos de 10 min apresentaram remoções de prata total de 99,90 e 99,94 %, respectivamente, sendo que a concentração da prata na forma iônica reduziu 96,29% na dispersão AgNPs-PVA1 e 94,72% na dispersão AgNPs-PVA3. As concentrações residuais de prata total, íons de prata e alumínio com este tempo de eletrólise foram respectivamente de 0,1405, 0,1397 e 6,85 mg L⁻¹no tratado da dispersão AgNPs-PVA1 e de 0,095, 0,075 e 3,791 mg L⁻¹, respectivamente, no tratado da dispersão AgNPs-PVA3, indicando uma redução efetiva de AgNPs nestes tratamentos. Ambas as dispersões AgNPs-PVP1 e AgNPs-PVP3, eletrocoaguladas por 10 e 20 min, respectivamente, apresentaram 99,98% de redução na concentração de prata total. As concentrações residuais de prata total, íons de prata e alumínio na dispersão AgNPs-PVP1 eletrocoagulada por 10 min foram de 0,0302, 0,0299 e 6,63 mg L⁻¹, respectivamente, e no tratamento por 20 min da dispersão AgNPs-PVP3 foram de 0,0281, 0,028 e 2,05 mg L⁻¹, respectivamente, indicando a presença de prata quase em sua totalidade na forma de íons em ambos tratados.

Diante destes resultados podemos concluir que o tratamento por eletrocoagulação tornou somente as dispersões AgNPs-PVA3, AgNPs-PVP1 e AgNPs-PVP3 aptas ao lançamento em corpos d'água, em relação a concentração de prata total, uma vez que segundo a Resolução CONAMA n° 430/2011 (BRASIL, 2011), o valor máximo permitido de prata total em efluentes é 0,1 mg L⁻¹. As dispersões AgNPs-CMC1, AgNPs-CMC3 e AgNPs-PVA1 após tratamentos com maior remoção de prata total apresentaram concentrações de prata residual acima do valor permitido pela legislação vigente.

4.2.2 pH em função do tempo de eletrólise

Na Tabela 4.3 são apresentados os valores de pH das dispersões de AgNPs em função do tempo de tratamento por eletrocoagulação.

	pH ¹	pH ²								
Dispersão		1 min	2 min	3 min	4 min	5 min	10 min	15 min	20 min	
AgNPs-CMC1	9,05	9,07 ± 0,02	9,05 ± 0,01	9,17 ± 0,02	9,17 ± 0,05	9,34 ± 0,11	$9,69 \pm 0,08$	9,79 ± 0,06	-	
AgNPs-CMC3	8,32	9,71 ± 0,21	10,33 ± 0,2	10,76 ± 0,1	11,02 ± 0,3	11,15 ± 0,1	11,29 ±0,14	11,31 ±0,14	-	
AgNPs-PVA1	7,94	8,04 ± 0,34	8,30 ± 0,21	$8,40 \pm 0,04$	8,38 ± 0,23	$8,84 \pm 0,09$	8,97 ± 0,11	-	-	
AgNPs-PVA3	7,83	8,37 ± 0,06	8,32 ± 0,15	8,35 ± 0,03	8,5 ± 0,07	8,51 ± 0,05	8,67 ± 0,12	-	-	
AgNPs-PVP1	7,33	$7,4 \pm 0,62$	7,62 ± 0,05	7,98 ± 0,1	8,55 ± 0,09	8,95 ± 0,11	9,35 ± 0,03	-	-	
AgNPs-PVP3	7,81	8,58 ± 0,15	8,77 ± 0,03	$8,49 \pm 0,09$	8,57 ± 0,1	8,96 ± 0,17	9,25 ± 0,07	9,53 ± 0,03	9,84 ±0,13	

Tabela 4.3: Variação do pH das dispersões de AgNPs em função do tempo de tratamento.

¹Valores das dispersões recém-sintetizadas. ²Valores após tratamento por eletrocoagulação.

Observa-se na Tabela 4.3 que o pH das dispersões sintetizadas aumentou com o tempo de tratamento por eletrocoagulação. As dispersões AgNPs-CMC1 e AgNPs-CMC3 nos tratamentos com remoção máxima de prata total (15 min) apresentaram pH de 9,79 e 11,31, respectivamente. As dispersões AgNPs-PVA1 e AgNPs-PVA3 apresentaram pH de 8,97 e 8,67, respectivamente, após 10 min de eletrocoagulação. A dispersão AgNPs-PVP1 obteve pH de 9,35 após 10 min de tratamento, enquanto que a dispersão AgNPs-PVP3 obteve pH de 9,84 após 20 min. Segundo a resolução CONAMA n° 430/2011 (BRASIL, 2011), o efluente deve ter pH entre 5 e 9 para ser lançado diretamente no corpo receptor. Desta forma, as dispersões estabilizadas com PVP, que obtiveram êxito na remoção de prata total pelo tratamento por eletrocoagulação, mas apresentaram pH acima do permitido pela legislação vigente, devem passar por um processo de ajuste de pH com solução ácida para se tornarem aptas ao lançamento em corpos receptores.

Segundo Mollah et al. (2001) com o aumento do pH, as diferentes formas de hidróxidos de alumínio, formadas durante o processo eletrolítico, tendem a ficar solúveis. Além disto, Holt et al. (2002) afirmaram que quanto mais elevado for o pH da solução, maior será a predominância da espécie $[Al(OH)_4^-]$, que é gerada pela hidrólise e polimerização do Al³⁺, e incapaz de coagular os poluentes. Desta forma, sugere-se que a crescente quantidade de alumínio com o tempo de eletrólise apresentada pelas dispersões seja devido à presença de espécies de hidróxidos de alumínio solúveis, tais como a espécie $[Al(OH)_4^-]$. No caso das dispersões estabilizadas com CMC também há interação entre o CMC e o Al, conforme mencionado anteriormente.

4.2.3 Condutividade em função do tempo de eletrólise

Na tabela 4.4 são apresentados os valores de condutividade das dispersões de AgNPs em função dos tempos de tratamentos por eletrocoagulação, onde podese observar que o comportamento da condutividade variou com a natureza do agente estabilizante. Tabela 4.4: Condutividade das dispersões de AgNPs em função do tempo de tratamento.

Condutividade (µS/cm)										
Dispersão		1 min	2 min	3 min	4 min	5 min	10 min	15 min	20 min	
AgNPs-CMC1	¹ Ini.	$672,0 \pm 0,3$	667,4 ± 0,8	660,6 ± 5,1	$668,0 \pm 0,9$	658,3 ± 1,2	659,3 ± 2,7	658,7 ± 0,5	-	
	²Fin.	659,6 ± 7,7	671,5 ± 1,4	$667,0 \pm 9,7$	685,5 ± 9,3	661,8 ± 2,9	663,7 ± 6,3	667,5 ± 3,8	-	
AgNPs-CMC3	¹ Ini.	808,0 ± 1,5	812,7 ± 4,7	810,4 ± 1,3	811,6 ± 5,2	823,0 ± 1,8	837,4 ± 0,7	849,1 ± 2,7	-	
	²Fin.	803,0 ± 34,8	831,0 ± 0,4	841,3 ± 9,4	943,1 ± 4,3	927,0 ± 18,9	1035 ± 104	1047 ± 115	-	
AgNPs-PVA1	¹ Ini.	620,5 ±2,2	618,3 ± 3,1	643,1 ± 1,5	620,7 ± 5,3	620,4 ± 2,0	632,6 ± 1,9	-	-	
	²Fin.	610,1 ± 7,6	610,1 ± 0,7	645,5 ± 3,6	620,6 ± 3,5	614,8 ± 0,3	618,3 ± 0,2	-	-	
	¹ Ini.	$625,8 \pm 0,7$	619,9 ± 2,1	629,2 ± 2,7	626 ± 0,5	630,3 ± 1,2	627,1 ± 0,8	-	-	
	²Fin.	616,7 ± 1,3	605,8 ± 1	617,7 ± 4,4	614,8 ± 3,5	603,7 ± 4,3	611 ± 7,2	-	-	
ΔαNPs-PVP1	¹ Ini.	631,2 ± 1,9	621,1 ± 2,7	631,5 ± 0,4	622,5 ± 1,6	$630,3 \pm 0,7$	$628,2 \pm 0,3$	-	-	
	²Fin.	643,4 ± 2,3	640,3 ± 9,2	650,2 ± 3	$636,9 \pm 4,7$	632,1 ± 1,2	637 ± 13,3	-	-	
AaNPs-PVP3	¹ Ini.	$622,0 \pm 0,6$	631,7 ± 1,2	624,7 ± 1,8	$620,9 \pm 0,8$	$622,2 \pm 0,3$	622,2 ± 4,1	623,0 ± 2,2	631,3 ± 1,1	
Agines-eves	²Fin.	$605,3 \pm 0,2$	634,8 ± 3,1	639,1 ± 2,7	628,1 ± 4,7	629,8 ± 0,6	602,5 ± 2,6	$595,0 \pm 6,0$	564,5 ± 9,2	

¹Valores após a adição de NaNO_{3.} ²Valores após tratamento por eletrocoagulação.

Nas dispersões estabilizadas com CMC pode-se observar que após cada batelada de eletrocoagulação a condutividade final se demonstrou maior que a inicial, ou seja, houve um aumento de condutividade com a eletrólise. Na dispersão com CMC 3% (m/v) o aumento da condutividade ficou mais evidente, principalmente nos tempos de 10 e 15 min em que o incremento foi de aproximadamente 197 μ S cm⁻¹ com relação ao inicial. Sugere-se que o aumento da condutividade nestas dispersões, após a eletrocoagulação, esteja relacionado ao aumento da presença da espécie [$Al(OH)_4^-$] e a interação entre os íons metálicos e o CMC.

As dispersões estabilizadas com PVA apresentaram condutividade final menor que a inicial após cada ensaio de eletrocoagulação, ou seja, houve um decréscimo de condutividade com a eletrólise.

Na dispersão AgNPs-PVP1 houve um aumento da condutividade após tratamentos por eletrólise, enquanto que na dispersão AgNPs-PVP3 o comportamento da condutividade se demonstrou instável com os tratamentos. Nos primeiros minutos de eletrocoagulação a condutividade do tratado da dispersão AgNPs-PVP3 foi maior que da dispersão bruta, enquanto que nas últimas bateladas de eletrólise (10, 15 e 20 min) a condutividade do tratado foi menor que a da dispersão bruta. Sugere-se que o acréscimo/ decréscimo de condutividade com os tratamentos por eletrocoagulação destas dispersões estejam associados a maior ou menor presença de hidróxidos de alumínio solúveis em função da variação do pH.

A dispersão AgNPs-PVP3 após 20 min de eletrocoagulação apresentou a condutividade mais baixa de todos os tratados (aproximadamente 564,5 μ S cm⁻¹), enquanto que o tratado da dispersão AgNPs-CMC3 eletrocoagulada por 15 min apresentou a condutividade mais elevada (aproximadamente 1047 μ S cm⁻¹). Embora esta variabilidade de condutividade, todos os tratados estão aptos ao lançamento em corpos receptores, uma vez que este parâmetro não é legislado.

4.2.4 Resumo dos tratamentos por eletrocoagulação

Na Tabela 4.5 são apresentados os principais resultados obtidos dos tratamentos por eletrocoagulação das dispersões AgNPs-CMC1, AgNPs-CMC3, AgNPs-PVA1, AgNPs-PVA3, AgNPs-PVP1 e AgNPs-PVP3 nos tempos de máxima remoção da prata total.

eletrocoagulação com maior remoção de prata total.								
Dispersão	t (min)	pH final	Ag total (mg L ⁻¹)	Remoção de Ag _{total} (%)	Ag⁺ (mg L⁻¹)	Remoção de Ag⁺ (%)	AI (mg L ⁻¹)	
AgNPs- CMC1	15	9,79	37,557	71,72	1,399	97,62	177,051	
AgNPs- CMC3	15	11,31	66,018	52,15	5,626	92,94	255,783	
AgNPs- PVA1	10	8,97	0,140	99,90	0,139	96,29	6,852	
AgNPs- PVA3	10	8,67	0,095	99,94	0,076	94,72	3,791	
AgNPs- PVP1	10	9,35	0,030	99,98	0,029	99,86	6,630	
AgNPs- PVP3	20	9,84	0,028	99,98	0,028	99,26	2,049	

Tabela 4.5: Resumo dos resultados principais obtidos para os tratamentos por eletrocoagulação com maior remoção de prata total.

Observa-se na Tabela 4.5 que os tratamentos por eletrocoagulação das dispersões sintetizadas AgNPs-CMC1 e AgNPs-CMC3 foram os menos eficientes quanto a remoção de prata total que foi de 71,72 e 52,15 %, respectivamente. A prata na forma iônica teve uma remoção de 97,62% na dispersão AgNPs-CMC1 e 92,94% na dispersão AgNPs-CMC3. A menor eficiência de tratamento destas dispersões pode estar relacionada ao fato da carboximetilcelulose ser um polieletrólito aniônico, enquanto que os estabilizantes polivinilpirrolidona e álcool polivinílico são polímeros não iônicos. Polímeros não iônicos promovem a estabilização por impedimento físico (efeito estérico), enquanto polieletrólitos aniônicos promovem a estabilização por impedimento físico e repulsão por cargas elétricas (efeito estérico e eletrostático) (ZANCHET, 1999; RAHAMAN, 2003). Segundo Starov (2010) os polieletrólitos que combinam efeitos de estabilização eletrostática e estérica são, em geral, os melhores estabilizantes de nanopartículas metálicas. Desta forma, a baixa eficiência do tratamento por eletrocoagulação

destas vias pode estar associada a melhor estabilização promovida pelo agente protetor CMC. Além disto, a possível predominância da espécie $[Al(OH)_4^-]$,incapaz de coagular os contaminantes e a interação dos múltiplos grupos carboxila (COO^-) e hidroxila (OH^-) do CMC com as espécies de alumínio geradas pelas reações de hidrólise e polimerização do alumínio dos eletrodos, também foram prováveis fatores que afetaram a eficiência do processo por eletrocoagulação, e aumentaram a presença de alumínio nas dispersões tratadas.

A diferença de concentração do CMC de 1 para 3% (m/v) afetou o tratamento por eletrocoagulação, visto que o tratamento foi menos eficiente para a concentração maior de CMC. Isto provavelmente se deve a maior interação do CMC 3% (m/v) com as espécies de alumínio e ao pH mais elevado, que aumenta a presença da espécie [$AlOH_4^-$]. Tratamentos com tempos superiores a 15 min não foram realizados devido à elevada presença de alumínio nos tratados.

Segundo Alberti et al. (2005) o aumento das concentrações de espécies inorgânicas de Al nas águas superficiais ocasiona a perda de plâncton e de numerosas espécies de invertebrados e peixes, diminuindo a diversidade de espécies presentes nestas massas de água.

O tratamento por eletrocoagulação da dispersão sintetizada AgNPs-PVP1 foi o mais eficiente. A remoção de prata total foi de 99,98% aos 10 min de tratamento. A prata remanescente no tratado foi majoritariamente na forma iônica na concentração de 0,029 mg L⁻¹. A elevada eficiência desta via sugere que a dispersão com PVP 1% (m/v) seja a que tenha se desestabilizado com maior facilidade, e que o PVP nesta concentração tenha demonstrado menor potencial de proteção. A dispersão AgNPs-PVP3 foi tratada com êxito por eletrocoagulação, obtendo uma remoção de prata total de 99,98% após 20 min de tratamento. A prata remanescente no tratado foi a de forma iônica na concentração de 0,028 mg L⁻¹.

A diferença de concentração do PVP de 1 para 3% (m/v) afetou o tratamento por eletrocoagulação, uma vez que a dispersão com maior concentração de PVP necessitou do dobro do tempo de tratamento para obter a mesma eficiência de remoção de prata total que a dispersão com PVP 1% (m/v). Assim, sugere-se que a estabilidade das nanopartículas tenha aumentado com a concentração de PVP.

As dispersões sintetizadas AgNPs-PVA1 e AgNPs-PVA3 se demonstraram tratáveis por eletrocoagulação e obtiveram eficiências semelhantes após 10 min de tratamento (remoção de prata total de 99,90 e 99,94%, respectivamente). A prata remanescente em ambas as dispersões foi majoritariamente como íons nas concentrações de 0,139 e 0,076 mg L⁻¹, respectivamente. Diante dos resultados apresentados, concluiu-se que a diferença de concentração do estabilizante PVA não afetou significativamente a estabilidade das nanopartículas.

4.3 Estimativa de custos do tratamento por eletrocoagulação

Os custos de aplicação da técnica de eletrocoagulação no tratamento das dispersões de AgNPs foram estimados através das condições experimentais apresentadas neste trabalho. A Tabela 4.6 mostra a massa dos eletrodos de alumínio consumida, estimada teoricamente pela equação 2.7, o consumo de energia elétrica, calculado pela equação 2.8 e a tensão elétrica média aplicada nos tratamentos por eletrocoagulação das dispersões de AgNPs que obtiveram remoção máxima de prata total. Além disto, também é apresentado o custo total de operação, calculado pela equação 3.2. Todos os valores têm como referência o tratamento de 1 m³ de efluente com a intensidade de corrente fixa em 0,3 A.

Dispersão	t	\overline{V}	M el.consumida	Cenergia	Custo total	Custo total
	(min)	(V)	(g m⁻³)	(Wh m ⁻³)	(R\$ m ⁻³)	(US\$ m ⁻³)
AgNPs-CMC1	15	20,0	125,91	7500,0	6,80	2,18
AgNPs-CMC3	15	18,3	125,91	6862,5	6,39	2,05
AgNPs-PVA1	10	8,95	83,94	2237,5	2,75	0,88
AgNPs-PVA3	10	8,9	83,94	2225,0	2,74	0,88
AgNPs-PVP1	10	7,0	83,94	1750,0	2,44	0,78
AgNPs-PVP3	20	7,9	167,88	3950,0	5,17	1,66

Tabela 4.6: Tempo de tratamento por eletrocoagulação, tensão elétrica média aplicada ao sistema, massa de eletrodo consumida, consumo de energia elétrica e custo total por m³ de dispersão de AgNPs tratada.

O custo por kg da chapa de alumínio foi fornecido pelo comércio local, sendo de R\$ 15,59 kg⁻¹ na espessura de 3 mm, e o valor da energia com os tributos de

R\$ 0,64543 KWh⁻¹ conforme Resolução ANEEL n° 2096/2016, fornecida pela Companhia Paranaense de Energia Elétrica (COPEL) Classe industrial B3 convencional.

Os tratamentos por eletrocoagulação das dispersões AgNPs-CMC1 e AgNPs-CMC3 além de se mostraram ineficientes com 15 minutos de eletrocoagulação, uma vez que as concentrações de prata total residual para ambas dispersões (37,56 e 66,02 mg L⁻¹, respectivamente) permaneceram muito acima do permitido pela legislação vigente (0,1 mg L⁻¹), também foram os menos viáveis economicamente. Os tratamentos das dispersões AgNPs-CMC1 e AgNPs-CMC3 apresentaram custos estimados em R\$ 6,80 m⁻³ e R\$ 6,39 m⁻³, respectivamente (Tabela 4.6), devido ao elevado consumo de energia destes tratamentos. Sugere-se que a formação de hidrogel sobre os eletrodos e o aumento na viscosidade do meio levaram a um aumento na resistividade, resultando em grande perda da eficiência.

Os tratamentos das dispersões AgNPs-PVA1, AgNPs-PVA3 e AgNPs-PVP1 apresentaram estimativas de custos de tratamento semelhantes (cerca de R\$ 2,63 m⁻³) e foram economicamente mais viáveis que os demais tratamentos, não atingindo 50% do custo total de tratamento das dispersões AgNPs-CMC1 e AgNPs-CMC3. No entanto, a dispersão AgNPs-PVA1 necessita ser tratada com um tempo de eletrólise superior a 10 min para se tornar apta ao lançamento em corpos hídricos, uma vez que a concentração de prata encontrada (0,14 mg L⁻¹) estava acima da permitida pela legislação vigente. Logo, espera-se um custo total de tratamento superior para esta dispersão.

Por fim, o custo de tratamento da dispersão AgNPs-PVP3 foi estimado em R\$ 5,17 m⁻³, sendo o terceiro mais elevado. A remoção de prata total de 99,98% (0,028 mg L⁻¹), dentro dos limites aceitáveis pela legislação vigente (0,1 mg L⁻¹), foi atingida após 20 min de tratamento. O tempo de tratamento elevado foi responsável pelo incremento no custo operacional, uma vez que ocasionou um aumento no consumo de energia e maior desgaste de eletrodos.

4.4 Ecotoxicidade das nanopartículas de prata frente ao organismoteste Vibrio fischeri

Os valores de inibição da luminescência obtidos nos ensaios com a substância de referência (ZnSO₄.7H₂O a 6,16 mg L⁻¹) enquadraram-se no critério exigido para a validação dos ensaios, segundo a norma ISO 11348-3 (2007).

Na Tabela 4.12 estão apresentados os resultados de toxicidade das dispersões de AgNPs antes e após o tempo de tratamento que proporcionou maior remoção de prata total. Estes resultados foram expressos em fator de toxicidade (FT), concentração que causa 20% de inibição da emissão de luminescência pela bactéria *Vibrio fischeri* (CE₂₀) e concentração que causa 50% de inibição da emissão de luminescência pela bactéria *Vibrio fischeri* (CE₅₀).

Dispersões	Tempo de tratamento (min)	FT	CE20 (%)	CE50 (%)	
AgNPs-CMC1	0	128	0,83	3,13	
AgNPs-CMC1	15	16	5,92	17,10	
AgNPs-CMC3	0	64	1,71	5,06	
AgNPs-CMC3	15	128	0,83	3,14	
AgNPs-PVA1	0	128	0,69	4,37	
AgNPs-PVA1	10	128	0,99	1,35	
AgNPs-PVA3	0	16	7,69	17,78	
AgNPs-PVA3	10	64	1,46	15,87	
AgNPs-PVP1	0	16	3,21	14,27	
AgNPs-PVP1	10	2	53,59	-	
AgNPs-PVP3	0	64	1,52	6,75	
AgNPs-PVP3	20	4	51,10	-	

Tabela 4.7: Fator de toxicidade (FT), CE₂₀ e CE₅₀ das dispersões de AgNPs antes e após eletrocoagulação com maior remoção de prata total.

As dispersões não tratadas de AgNPs-CMC1 e AgNPs-CMC3 apresentaram FT de 128 e 64, respectivamente (Tabela 4.12). Embora a toxicidade nas dispersões sem tratamento de AgNPs-CMC1 e AgNPs-CMC3 não tenha aumentado em função do aumento da concentração de CMC, este acréscimo de estabilizante parece ter influenciado no tratamento. Nestas dispersões, foi observada durante a eletrocoagulação a formação de um hidrogel altamente viscoso na superfície dos eletrodos, principalmente quando se usou CMC na concentração de 3% (m/v). Essa viscosidade pode ser responsável por uma menor distribuição das espécies coagulantes geradas no processo de eletrocoagulação, diminuindo seu contato com as partículas e consequentemente sua remoção. Nas duas dispersões (AgNPs-CMC1 e AgNPs-CMC3) houve elevado consumo de energia elétrica e de massa do eletrodo, pois o aumento na viscosidade do meio levou a um aumento na resistividade, resultando em grande perda da eficiência.

Os tratados de AgNPs-CMC1 e AgNPs-CMC3 eletrocoagulados durante 15 minutos apresentaram FT de 16 e 128, respectivamente. A redução da toxicidade da dispersão de AgNPs-CMC1 tratada está relacionada a remoção de 71,72 % de prata total obtida pelo tratamento por eletrocoagulação, resultando na concentração residual de 37,56 mg L⁻¹ deste contaminante. Além da elevada concentração de prata residual nesta dispersão há também uma concentração de alumínio elevada de 177,05 mg L⁻¹, resultando em um valor de FT de 16. De acordo com a Portaria IAP nº 019/2006 o limite máximo de FT para *Vibrio fischeri* é 8 para efluentes em geral e embora o tratamento tenha proporcionado uma redução de toxicidade, este não foi suficiente para tornar a dispersão tratada apta ao descarte.

A dispersão AgNPs-CMC3 obteve uma redução de 52,15% de prata total após tratamento, resultando na concentração residual de 66,02 mg L⁻¹ deste contaminante. No entanto, houve o aumento de toxicidade deste tratado. Tal fato pode estar relacionado a concentração de alumínio de 228,74 mg L⁻¹ demonstrada por este. Esta elevada concentração de alumínio proveniente das reações de hidrólise e polimerização do alumínio dos eletrodos possivelmente interagiu com o CMC.

As dispersões AgNPs-PVA1 e AgNPs-PVA3 sintetizadas apresentaram FT de 128 e 16, respectivamente, indicando que o decréscimo da concentração do estabilizante PVA aumenta a toxicidade da dispersão de AgNPs. Os tratados AgNPs-PVA1 e AgNPs-PVA3 eletrocoagulados por 10 minutos apresentaram FT de 128 e 64, respectivamente. A dispersão de AgNPs-PVA1 apresentou uma remoção de 99,90% de prata total após eletrocoagulação, resultando na concentração residual de 0,14 mg L⁻¹ deste contaminante e de 6,85 mg L⁻¹ de alumínio. O FT não se alterou com o tratamento, permanecendo no valor de 128. A dispersão AgNPs-PVA3 embora tenha obtido uma remoção de 99,94% de prata total após tratamento, resultando na concentração residual de 0,095 mg L⁻¹ deste

contaminante e 3,79 mg L⁻¹ de alumínio, teve sua toxicidade aumentada. Desta forma, os tratados das dispersões AgNPs-PVA1 e AgNPs-PVA3 não podem ser descartados, pois apresentam elevada toxicidade. Segundo Lim & Park (2011) as tecnologias convencionais de tratamento biológico não degradam eficientemente o PVA, pois a capacidade de degradação da maioria dos microrganismos é extremamente restrita e específica. Águas residuais contendo PVA são dificilmente convertidas em produtos finais inofensivos, como água e dióxido de carbono, portanto, o PVA afeta negativamente o ecossistema e se acumula no corpo humano através da cadeia alimentar (WEI et al., 2011). Deste modo, sugere-se que a toxicidade destas dispersões esteja associada ao agente estabilizante PVA.

As dispersões não tratadas de AgNPs-PVP1 e AgNPs-PVP3 apresentaram FT de 16 e 64, respectivamente, indicando que um aumento da concentração do estabilizante PVP eleva a toxicidade da dispersão de AgNPs. Os tratados de AgNPs-PVP1 e AgNPs-PVP3 eletrocoagulados por 10 e 20 minutos, respectivamente apresentaram FT de 2 e 4. A redução da toxicidade destas dispersões está possivelmente relacionada à elevada remoção de 99,98 % de prata total em ambos os tratamentos. Tal remoção proporcionou baixas concentrações de prata total residual, sendo 0,030 mg L⁻¹ e 0,028 para AgNPs-PVP1 e AgNPs-PVP3, respectivamente. Embora haja uma concentração de alumínio de 6,630 mg L⁻¹ em AgNPs-PVP1 e 2,049 mg L⁻¹ em AgNPs-PVP3 após o tratamento, tal fato não implicou em uma toxicidade às dispersões tratadas.

Os valores de CE₂₀ e CE₅₀ corroboram com os resultados de FT e foram apresentados para fornecer subsídios para comparação da toxicidade deste nanomaterial, uma vez que são mais utilizados na literatura.
5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi estudada a viabilidade de aplicação da técnica de eletrocoagulação para tratamento de nanopartículas de prata em meio aquoso, utilizando eletrodos de alumínio. Através das análises de espectroscopia UV-Vis, concluiu-se que as dispersões sintetizadas apresentaram banda característica de nanopartículas de prata com formato esférico. As análises por microscopia eletrônica de transmissão confirmaram morfológica а aparência dispersões sintetizadas. predominantemente esférica das Além disto. demonstraram que as diferentes concentrações dos agentes protetores influenciam no tamanho das nanopartículas, de modo que em dispersões com maior concentração de agente protetor pode-se visualizar partículas menores.

O tratamento eletrolítico das dispersões AgNPs-PVA1, AgNPs-PVA3, AgNPs-PVP1 e AgNPs-PVP3 obtiveram redução na concentração de prata total acima de 99,90% em 10 min de tratamento, com exceção da dispersão AgNPs-PVP3 que foi em 20 min de eletrólise.

Com os resultados obtidos no tratamento das dispersões, ficou evidenciado que nas mesmas condições de síntese a eficiência do tratamento por eletrocoagulação de AgNPs em meio aquoso, usando eletrodos de alumínio, é dependente da natureza do agente estabilizante e, com exceção do agente protetor PVA, de sua concentração. As dispersões contendo carboximetilcelulose se demonstraram dificilmente tratáveis por eletrocoagulação, quando comparadas com as dispersões na presença de álcool polivinílico e polivinilpirrolidona. Eficiências semelhantes e com expressiva redução de AgNPs foram obtidos nos tratados com estes agentes protetores, concluindo-se assim que a eletrocoagulação é uma excelente técnica de remoção para dispersões de nanopartículas de prata estabilizadas com PVA e PVP.

A partir das análises de toxicidade aguda com o organismo- teste Vibrio fischeri, pode-se concluir que somente as dispersões AgNPs-PVP1 e AgNPs-PVP3 após tratamento por eletrocoagulação se tornaram aptas ao descarte conforme Portaria IAP n° 019/2006. As demais dispersões obtiveram aumento da toxicidade após o tratamento ou a redução de toxicidade não foi suficiente para tornar o

efluente apto ao descarte. Desta forma, fica evidente a importância da análise de toxicidade do efluente após tratamento, visto que houve casos em que o tratamento foi eficiente na remoção do contaminante de interesse, porém não em termos de toxicidade, podendo até mesmo ter um aumento de toxicidade decorrente do tratamento.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDI. Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. **Cartilha sobre nanotecnologia.** Brasília, 2010. Disponível em: http://www.abdi.com.br/Estudo/Cartilha%20nanotecnologia.pdf. Acesso em: 12 ago. 2016.
- ABOU EL-NOUR, K. M. M. **Synthesis and applications of silver nanoparticles**. *Arabian Journal of Chemistry,* v. 3, n. 3, p. 135–140, 2010.
- AHAMED, M.; ALSALHI M. S.; SIDDIQUI M. K. J. Silver nanoparticle applications and human health. *Clinica Chimica Acta*, v. 411, p. 1841–1848, 2010.
- AKAIGHE, N.; MACCUSPIE, R. I.; NAVARRO, D. A.; AGA, D. S.; BANERJEE, S.; SOHN, M. Humic Acid- Induced Silver Nanoparticle Formation Under Environmentally Relevant Conditions. Environmental Science & Technology, v. 45, n. 9, p. 3895-3901, 2011.
- ALBERTI, G.; D' AGOSTINO, G.; PALAZZO, G.; BIESUZ, R.; PESAVENTO, M. Aluminium speciation in natural water by sorption on a complexing resin. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 99, p. 1779-1787, 2005.
- ANDRADE, José E. Síntese, Caracterização E Modificação De Nanopartículas de Prata com 5-Fluorouracil Sob a Influência do pH. São Cristóvão: Escola de Física, Universidade Federal de Sergipe, 2008. Dissertação (Mestrado).
- ANJUM, N. A.; GILL, S. S.; DUARTE, A. C.; PEREIRA, E.; AHMAD, I. Silver nanoparticles in soil-plant systems. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 15, n. 9, p.1-26, 2013.
- APHA. American Public Health Association; AWWA. American Water Works Association; WEF. Water Environment Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21^a Ed., Washington. APHA, 2005.
- ASHARANI, P. V.; LIAN, W. Y.; GONG, Z.; VALIYAVEETTIL, S. Toxicity of silver nanoparticles in zebrafish models. *Nanotechnology*, v. 25, n. 19, p. 255-262, 2008.
- ASHARANI, P. V.; LOW, K. M. G.; HANDE, M. P.; VALIYAVEETTIL, S. **Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanoparticles in human cells**. *American Chemical Society*, v. 3, n. 2, p. 279–290, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15.411-3**: Ecotoxicologia Aquática – Determinação do efeito inibitório de amostras de água sobre a emissão de luz de Vibrio fischeri (Ensaio de bactéria luminescente): Parte 3 – Método utilizando bactérias liofilizadas. Rio de Janeiro, 2012.

- BAE, S.; HWANG, Y. S.; LEE, Y. J.; LEE, S. K. Effects of water chemistry on aggregation and soil adsorption of silver nanoparticles. *Environmental health and toxicology*, v. 28, p. 1-7, 2013.
- BECHTOLD, M. Síntese e caracterização de nanopartículas de prata e aplicação como agente biocida em tinta poliuretânica hidrossolúvel. Florianópolis: Escola de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2011. 116 p. Dissertação (Mestrado).
- BENOIT, R.; WILKINSON, K. J.; SAUVÉ, S. Partitioning of silver and chemical speciation of free Ag in soils amended with nanoparticles. Chemistry Central journal, v. 7, n. 1, p.1-75, 2013.
- BRADFORD, A.; HANDY, R. D.; READMAN, J. W.; ATFIELD, A.; MUHLING, M. Impact of silver nanoparticle contamination on the genetic diversity of natural bacterial assemblages in estuarine sediments. Environmental Science & Technology letters, v. 43, n. 12, p. 4530-4536, 2009.
- BRAUSE, R.; MOELTGEN, H.; KLEINERMANNS, K. Characterization of laserablated and chemically reduced silver colloids in aqueous solution by UV-vis spectroscopy and STM/SEM microscopy. Applied Physics B. lasers and optics, v. 75, p. 711–716. 2002.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.
- CABRITA, T. M. P. Processos físico-químicos de tratamento de águas residuais industriais: estado da arte e novas fronteiras. Lisboa: Universidade Nova de Lisboa, 2013. 94 p. Dissertações (Mestrado).
- CALLEGARI, A.; TONTI, D.; CHERGUI, M. Photochemically Grown Silver Nanoparticles with Wavelength-Controlled Size and Shape. Nano Letters, v. 3, p. 1565–1568. 2003.
- CERQUEIRA, A. A. Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2006. 111 p. Dissertação (Mestrado).
- CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and purification Technology, n. 38, p. 11-41, 2004.
- CHEN, M.; FENG, Y. G.; WANG, T. C.; ZHANG, J. Y.; QIAN, D. J. Silver nanoparticles capped by oleylamine: formation, growth, and selforganization. *Langmuir*, n. 23, p. 5296–5304, 2007.
- CHEN, X.; SHEN, Z.; ZHU, X.; FAN, Y.; WANG, W. Advanced treatment of textile wastewater for reuse using electrochemical oxidation and membrane filtration. *Water SA*, n. 31, v. 1, 2005.

- CHOI, O.; DENG, K. K.; HU, Z. The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth. *Water Research*, v. 42, n. 12, p. 3066-3074, 2008.
- CHRISTENSEN, F. M.; JOHNSTON, H. J.; STONE, V.; AITKEN, R. J.; HANKIN, S.; PETERS, S.; ASCHBERGER, K. Nano-silver - feasibility and challenges for human health risk assessment based on open literature. *Journal Nanotoxicology*, v. 4, p. 284-295, 2010.
- CORNELIS, G.; CASEY, T. D.; MCLAUGHLIN, M. J.; KIRBY, J. K.; BEAK, D. G.; CHITTLEBOROUGH, D. (2012, May). Retention and Dissolution of Engineered Silver Nanoparticles in Natural Soils. American Soziety of Agronomy, Madison, v. 76, n. 3, p. 891-902, 2011. Disponível em: https://dl.sciencesocieties.org/publications/sssaj/abstracts/76/3/891. Acesso em: 15 jul. 2016.
- COSKUN, S.; AKSOY, B.; UNALAN, H.E. **Polyol Synthesis of Silver Nanowires: An Extensive Parametric Study.** *Crystal Growth & Design,* n. 11, p. 4963–4969, 2011.
- COUTRIS, C.; JONER, E. J.; OUGHTON, D. H. Aging and soil organic matter content affect the fate of silver nanoparticles in soil. Science of The Total Environment, v. 420, n. 0, p. 327–333, 2012.
- CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M.O.O. **Eletroflotação: Princípios e Aplicações**. *São Carlos.* Editora Rima, 2004. 96 p.
- DANESHVAR, N.; KHATAEE, A.R.; AMANI, GHADIM, A.R.; RASOULIFARD, M.H. Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). Journal of Hazardous Materials, v. 148, n. 3, p. 566-572, 2007.
- DANIEL, M. C.; ASTRUC, D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical reviews*, v. 104, n. 3, p. 293-346, 2004.
- DARLINGTON, T. K.; NEIGH, A. M.; SPENCER, M. T.; NGUYEN, O. T.; OLDENBURG, S. J. Nanoparticle Characteristics Affecting Environmental Fate and Transport Through Soil. Environmental Toxicology and Chemistry, v. 28, n. 6, p. 1191-1199, 2009.
- DERYAGUIN, B. V.; LANDAU, L. D. A theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and so the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochim USSR*, v. 14, p. 633,1941.
- DIA, O.; DROGUI, P.; BUELNA, G.; DUBÉ, R.; IHSEN. B. S. Electrocoagulation of bio-filtrated landfill leachate: Fractionation of organic matter and influence of anode materials. *Chemosphere*, v. 168, p. 1136-1141, 2017.

- DRAKE P. L.; HAZELWOOD, K. J. **Exposure-related health effects of silver** and silver compounds: A review. The Annals of Occupational Hygiene, v. 49, p.575-585.2005.
- EL BADAWY, A. M.; LUXTON, T.; SILVA, R. G.; SCHECKEL, K.; SUIDAN, M.; TOLAYMAT, T. Impact of environmental conditions (pH, ionic strength, and electrolytetype) on the surface charge and aggregation of silver nanoparticles suspensions. *Environmental Science and Technology*, v. 44, n. 4, p. 1260-1266, 2010.
- ERICKSON, R.; BROOKE, L.; KAHL, M.; VENTER, F.; HARTING, S.; MARKEE, T.; SPEHAR, R. Effects of laboratory test conditions on the toxicity of silver to aquatic organisms. *Environmental Toxicology Chemistry*, v. 17, n. 4, p. 572-578, 1998.
- EUSTIS, S.; EL-SAYED, M. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical Society Reviews*, v. 35, p. 209-217, 2005.
- FABREGA, J.; FAWCETT, S. R.; RENSHAW, J. C.; LEAD, J. R. Silver Nanoparticle Impact on Bacterial Growth: Effect of pH, Concentration, and Organic Matter. Environmental Science & Technology, v. 43, n. 19, p. 7285-7290, 2009.
- GAO, J.; YOUN, S.; HOVSEPYAN, A.; LLANEZA, V. L.; WANG, Y.; BITTON, G.; BONZONGO, J. C. J. Dispersion and toxicity of selected manufactured nanomaterials in natural river water samples: Effects of water chemical composition. Environmental Science & Technology, v. 43, n. 9, p. 3322-3328, 2009.
- GARCIA, M. V. D. Síntese, caracterização e estabilização de nanopartículas de prata para aplicações bactericidas em têxteis. Campinas: Escola de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2011. 89 p. Dissertação (Mestrado).
- GE, J.; QU, J.; LEI, P.; LIU, H. New bipolar electrocoagulation electroflotation process for the treatment of laundry wastewater. Separation and Purification Technology, n. 36, p. 33-39, 2004.
- GERANIO, L.; HEUBERGER. M.; NOWACK, B. **The behavior of silver nanotextiles during washing.** *Environmental Science Technology*, v. 21, n. 43, p. 8113-8118, 2009.
- GOGOTSI, Y. Nanomaterials handbook. EUA: ISBN 0-8493-2308-8, 2006. p. 12-236.
- GOTTSCHALK, F.; SONDERER, T.; SCHOLZ, R. W.; NOWACK, B. Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO(2),

ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for different regions. *Environmental Science Technology.*, v. 24, n. 43, p. 9216-9222, 2009.

- GRIFFITT, R. J.; HYNDMAN, K.; DENSLOW, N. D.; BARBER, D. S. Comparison of molecular and histological changes in zebrafish gills exposed to metallic nanoparticles. *The journal of Toxicoligical Science*, v. 107, n. 2, p. 404-415, 2009.
- GRIFFITT, R. J.; LUO, J.; GAO, J.; BONZONGO, J. C.; BARBER, D. S. Effects of particle composition and species on toxicity of metallic nanomaterials in aquatic organisms. *Environmental Toxicology Chemistry*, v. 27, p. 1972– 1978, 2008.
- HAMMOND, J. Localized Surface Plasmon Resonance as a Biosensing Platform for Developing Countries. *Biosensors*, v. 4, n. 2, p. 172–188, 2014.
- HANDY, R. D.; KAMMER, F.; LEAD, J. R.; HASSELLOV, M.; OWEN, R.; CRANE,
 M. The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles. *Ecotoxicology*, v. 17, p. 287-314, 2008a.
- HANDY, R. D.; OWEN, R.; VALSAMI, E. J. The ecotoxicology of nanoparticles and nanomaterials: current status, knowledge gaps, challenges, and future needs. *Ecotoxicology*, v. 17, p. 315–325, 2008b.
- HELMENSTINE, A. M. Silver Facts, Chemical and physical properties. Periodic table an the elements. Disponível em: http://chemistry.about.com/od/elementfacts/a/silver.htm. Acesso em: 12 ago. 2016.
- HIRIART-BAER, V.P.; FORTIN, C.; LEE, D.-Y; CAMPBELL, P.G.C. Toxicity of silver to two freshwater algae, Chlamydomonas reinhardtii and Pseudokirchneriella subcapitata, grown under continuous culture conditions: Influence of thiosulphate. *Aquatic Toxicology*, v. 78, n. 2, p.136-148, 2006.
- HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; MITCHELL, C. A. A Quantitative Comparison Between Chemical Dosing and Electrocoagulation. Colloids and Surfaces: Physico Chemicals Engineering Aspects, v. 211, n. 2-3, p. 233-248, 2002.
- HOSOKAWA, M.; NOGI, K.; NAITO, M.; YOKOYAMA, T. Nanoparticle Technology Handbook. 1 Ed., Oxford, Elsevier, 2007. 730 p.
- JACOBSON, A. R.; MCBRIDE, M. B.; BAVEYE, P.; STEENHUIS, T. S. Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils. The Science of the total environment, v. 345, p. 191–205, 2005.
- JAIN, P. K.; EL-SAYED, I. H.; EL-SAYED, M. A. Au nanoparticles target cancer. Nano Today, v. 2, n. 1, p. 18–29, 2007.

- JEMEC, A.; KAHRU, A.; POTTHOFF, A.; DROBNE, D.; HEINLAAN, M.; BOHME, S.; GEPPERT, M.; NOVAK, S.; SCHIRMER, K.; REKULAPALLY, R.; SINGH, S.; ARUOJA, V.; SIHTMAE, M.; JUGANSON, K.; KAKINEN, A.; KUHNEL, D.
 An interlaboratory comparison of nanosilver characterisation and hazard identification: Harmonising techniques for high quality data. *Environment International*, v. 87, p. 20-32, 2015.
- JIANG, Z.J.; LIU, C.Y.; SUN, L.W., Catalytic properties of silver nanoparticles supported on silica spheres. *The journal of Physical Chemistry B.*, v. 109, n. 5, p.1730–1735, 2005.
- JIN, R.; CAO, Y. C.; HAO, E.; MÉTRAUX, G. S.; SCHATZ, G. C.; MIRKIN, C. A. Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation. *Nature*, v. 425, p. 487–490, 2003.
- KAEGI, R.; VOEGELIN, A.; SINNET, B.; ZULEEG, S.; HAGENDORFER, H.; BURKHARDT, M.; SIEGRIST, H. Behavior of metallic silver nanoparticles in a pilot wastewater treatment plant. Environmental Science and Technology, v. 45, n. 9, p. 3902–3908, 2011.
- KAPOOR, S.; LAWLESS, D.; KENNEPOHL, P.; MEISEL, D.; SERPONE, N. Reduction and aggregation of silver ions in aqueus gelatin solutions. *Langmuir*, v. 10, p. 3018-3022, 1994.
- KLABUNDE, K. J. Nanoscale materials in chemistry. 1 Ed., New York. John Wiley & Sons, Inc., 2001. 771 p.
- KOBYA M.; HIZ H.; SENTURK E.; AYDINER C.; DEMIRBAS E. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, v. 190, p. 201–211. 2006.
- KOBYA, M.; CAN, O. T.; BAYRAMOGLU, M., **Treatment of textile wastewater by** electrocoagulation usig iron and aluminum electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, B100, p. 163-178, 2003.
- KUMAR, C. Nanomaterials-Toxicity, Health and Environmental Issues. Weinheim, Germany. Wiley-VCH, 2006. 351p.
- KVITEK, L.; VANICKOVA, M.; PANACEK, A.; SOUKUPOVA, J.; DITTRICH, M.; VALENTOVA, E. Initial study on the toxicity of silver nanoparticles (nps) against Paramecium caudatum. The journal of *Physical Chemistry.* C, v. 113, p. 4296–4300, 2009.
- LEE, M.; MEISEL, D. Adsorption and surface-enhanced raman of dyes on silver and gold sols. The Journal of *Physical Chemistry*, v. 86, p. 3391-3395, 1982.
- LEFF, D. V.; OHARA, P. C.; HEATH, J. R; GELBART, W. M. Thermodinamic Control of Gold Nanocrystal Size: Experiment and Theory. *Journal of Physical Chemistry*, v. 99, p. 7036-7041, 1995.

- LIM, J. G.; PARK, D. H. Degradation of polyvinyl alcohol by Brevibacillus laterosporus: metabolic pathway of polyvinyl alcohol to acetate. *Journal* of Microbiology and Biotechnology, v. 11, n. 6, p. 928–933, 2001.
- LINDSAY, W. L. *Chemical Equilibria in Soils.* Chichester, Sussex. Blackburn Press, 2001. 449p. Disponível em: http://books.google.pt/books?id=bktiAAAACAAJ. Acesso em: 15 jul. 2016.
- LIZ-MARZÁN, L. M. Nanometals: formation and color. *Materials today, v. 7, n. 2, p. 26-31, 2004*
- LU, W.; SENAPATI, D.; WANG, S.; TOVMACHENKO, O.; SINGH, A. K.; YU, H.; RAY, P. C. Effect of surface coating on the toxicity of silver nanomaterials on human skin keratinocytes. *Chemical Physics Letters*, v. 487, p. 92-96, 2010.
- LUOMA S. Silver nanotechnologies and the environment: old problems or new challenges? *Project on Emerging Nanotechnologies,* 2008. Disponível em: <u>http://www.nanotechproject.org/process/assets/files/7036/nano_pen_15_fin_al.pdf</u>, acesso em 15 ago. 2016.
- LUOMA, S. N.; HO, Y. B.; BRYAN, G. W. Fate, bioavailability and toxicity of silver in estuarine environments. *Marine Pollution Bulletin*, v. 31, p. 44–54, 1995.
- MAFUNE, F.; KOHNOK, J.Y.; TAKEDA, Y.; KONDOW, T.; Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution. The journal of physical chemistry *B., v.*104, p. 8333–8337, 2000.
- MALISZEWSKA, I.; JURASZEK, A.; BIELSKA, K. Green Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Using Ascomycota Fungi Penicillium nalgiovense AJ12. Journal of Cluster Science, v. 25, p. 989-1004, 2013.
- MARAMBIO-JONES, C.; HOEK, E. M. V. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 12, p. 1531–1551, 2010.
- MASSCHELEIN, W. J. **Processus unitaires du traitement de l'eau potable**. Liège. CEBEDOC, 1996. 693 p.
- MATTESON, M. J.; DOBSON, R. L.; GLEN JR., R. W.; KUKUNOOR, N. S.; WAITS III, W. H.; CLAYFIELD, E. J., Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 104, p. 101-109, 1995.
- MEYER, J. N.; LORD, C. A.; YANG, X. Y; TURNER, E. A.; BADIREDDY, A. R.; MARINAKOS, S. M.; CHILKOTI, A.; WIESNER, M. R.; AUFFAN, M. Intracellular uptake and associated toxicity of silver nanoparticles in Caenorhabditis elegans. Aquatic Toxicology, v. 2, n. 100, p. 140-150, 2010.

- MIAO, A.; LUO, Z.; CHEN, C.; SANTSCHI, P. H.; QUIGG, A. Intracellular uptake: a possible mechanism for silver engineered nanoparticle toxicity to a freshwater alga Ochromonas danica. Public Library of Science, v. 5, p. 15196-15203, 2010.
- MIAO, A-J.; SCHWEHR, K. A.; XU, C.; ZHANG, S-J.; LUO, Z.; QUIGG, A. The algal toxicity of silver engineered nanoparticles and detoxification by exopolymeric substances. *Environment Pollution*, v. 157, p. 3034–3041, 2009.
- MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVSKY, P., GOMES, J. A. G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, v. B114, p. 199-210, 2004.
- MOLLAH, M.Y.A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J. R.; COCKE, D. L. **Electrocoagulation (EC): science and applications.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 84, p. 29-41, 2001.
- MORTIER, T.A.; PERSOONS, T. VERBIEST. **Two-step synthesis of high aspect ratio gold nanorods**. *Central European Science Journals*, v. 4, p.160-163, 2006.
- MOSTEFA, N. M.; TIR, M. Coupling flocculation with electroflotation for waste oil/water emulsion treatment. Optimization of the operating conditions. *Desalination*, v. 161, p. 115-121, 2004.
- MULVANEY, P. Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles. *Langmuir*, v. 12, n. 3, p. 788-800, 1996.
- MURPHY, C. J.; GOLE, A. M.; HUNYADI, S. E.; STONE, J. W.; SISCO, P. N.; ALKILANY, A. **Chemical sensing and imaging with metallic nanorods**. *Chemical Comunications*, v. 5, p. 544-557, 2008.
- MURUGANANTHAN, M.; RAJU, G. B.; PRABHAKAR, S. A. Separation of pollutants from tannery effluents by electro flotation. Separation and *Purification Technology*, v. 40, n. 1, p. 69-75, 2004.
- NAVARRO, E.; BAUN, A.; BEHRA, R.; HARTMANN, N. B.; FILSER, J.; MIAO, A. J. Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi. *Ecotoxicology*, v. 17, p. 372–386, 2008a.
- NAVARRO, E.; PICCAPIETRA, F.; WAGNER, B.; MARCONI, F.; KAEGI, R.; ODZAK N. Toxicity of silver nanoparticles to Chlamydomonas reinhardtii. *Environ Sci Technol*, v. 42, p. 8959–8964, 2008b.
- OROMIEH, A. G. Evaluating solubility, aggregation and sorption of nanosilver particles and silver ions in soils. Swedish University of Agricultural Sciences, p. 20, 2011.
- PAIVA, L. F. S.; THIRÉ, R. M. S. M.; SOARES, G. D. A. Síntese e caracterização de nanopartículas de prata em solução de poli(ácido acrílico). In: Painel

PEEM 2012, Rio de Janeiro. **Anais.** Disponível em: <u>http://painelpemm.metalmat.ufrj.br/trabalhos/2012/BM/BM-DO-7602.pdf</u>, acesso em: 01 set. 2016.

- PENCHEVA, D.; BRYASKOVA, R.; KANTARDJIEV. Polyvinyl alcohol/silvernanoparticles (PVA/Ag-NPs) as a model for testing the biological activity of hybrid materials with included silver nanoparticles. *Material Science and Engineering: C*, v. 32, p. 2048-2051, 2012.
- PETIT, C.; LIXON, P.; PILENI, M. In-situ synthesis of silver nanocluster in AOT reverse micelles. The Journal of Physic Chemistry A, v. 97, p. 12974– 12983, 1993.
- POON, C. P. C. Electroflotation for groundwater decontamination. Journal of Hazardous Materials, v. 550, p. 159-170, 1997.
- PURCELL, T. W.; PETERS, J. J. **Sources of silver in the environment**. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 17, p. 539–546, 1988.
- RAHAMAN, M. N. Ceramic Processing and Sintering. 2 Ed., New York. Marcel Dekker, 2003. Cap. IV: Science of Colloidal Processing, p. 181 247.
- RATTE, H. T. Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: A review. Environmental Toxicology and Chemistry, v. 18, p. 89–108, 1999.
- ROCHA, T.C.R. Nanopartículas metálicas anisotropicas: mecanismo de formação e propriedades ópticas. São Paulo: Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, 2008. Tese (Doutorado).
- ROCO, M. C.; MIRKIN, C. A.; HERSAM, M. C. Nanotechnology research directions for societal needs in 2020: Summary of international study. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 13, n. 3, p. 897–919, 2011.
- ROH, J. Y.; SIM, S. J.; YI, J.; PARK, K.; CHUNG, K. H.; RYU, D. Y.; CHOI, J. Ecotoxicity of silver nanoparticles on the soil nematode Caenorhabditis elegans using functional ecotoxicogenomics. *Environ Science Technology*, v. 10, n. 43, p. 3933-3940, 2009.
- SADHASIVAM, S.; SHANMUGAM, P.; YUN, K. Biosynthesis of silver nanoparticles by Streptomyces hygroscopicus and antimicrobial activity against medically important pathogenic microorganisms. Colloids and Surfaces B, v. 81, p.358–362, 2010.
- SANFAN, W.; QINLAI, W. Experimental studies on pretreatment process of brackish water using electrocoagulation (EC) method. Desalination, v.66, p. 353-364, 1987.
- SANTOS, M. R. G.; GOULART, M. O. F.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S. The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater. *Chemosphere*, n. 64, p. 393-399, 2006.

- SCOWN, T. M.; SANTOS, E. M.; JOHNSTON, B. D.; GAISER, B.; BAALOUSHA, M.; MITOV, S.; LEAD, J. R.; STONE, V.; FERNANDES, T. F.; JEPSON, M.; VANAERLE, R.; TYLER, C. R. Effects of aqueous exposure to silver nanoparticles of different sizes in rainbow trout. *Toxicology Science*, v. 115, n. 2, p. 521-34, 2010.
- SHAFER, M. M.; OVERDIER, J. T.; AND ARMSTONG, D. E. Removal, partitioning, and fate of silver and other metals in wastewater treatment plants and effluent-receiving streams. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v.17, n. 4, p. 630–641, 1998.
- SHEN, F.; CHEN, X.; GAO, P.; CHEN, G. Electrochemical removal of fluoride ions form industrial wastewater. *Chemical Engineering Science*, v. 58, p. 987-993, 2003.
- SHRIVASTAVA, S.; BERA, T.; ROY, A.; SINGH, G.; RAMACHANDRARAO, P.; DASH, D. Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles. *Nanotechnology*, v. 18, 225- 233, 2007.
- ŠILEIKAITĖ, A.; PROSYČEVAS, I.; GUOBIENĖ, A. Analysis of silver nanoparticles produced by chemical reduction of silver salt solution. *Materials Science Student*, v. 12, n.4, p. 287-291, 2006.
- SOBCZAK-KUPIEC, A.; MALINA, D.; WZOREK, Z.; ZIMOWSKA, M. Influence of silver nitrate concentration on the properties of silver nanoparticles. *Micro & Nano Letters*, v. 6, p. 656-660, 2011.
- SOLOMON, S. D. Synthesis and Study of Silver Nanoparticles. Journal of Chemical Education, v. 84, n. 2, p. 322–325, 2007.
- SONDI, I.; SALOPEK-SONDI, B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E-coli as a model for Gram-negative bacteria. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 1, n. 275, p. 177-182, 2004.
- SOSA, I.O.; NOGUEZ, C.; BARRERA, R.G.Optical properties of metal nanoparticles with arbitrary shapes. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, p. 6269-6275, 2003.
- STAROV, V. M. Nanoscience: Colloidal and Interfacial Aspects. Boca Raton: CRC Press, 2010. 1216 p.
- SUN, Y.G.; MAYERS, B.; XIA, Y.N., Transformation of Silver Nanospheres into Nanobelts and Triangular Nanoplates through a Thermal Process. *Nano Letters*, v. 3, p. 675–679, 2003
- SUN, Y.G.; XIA, Y.N., Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science*, v. 298, p. 2176–2179, 2002.
- TANG, H.; WANG, D.; GE, X.Environmental nano-pollutants and aquatic microinterfacial processes. Water Science and Technology, v. 50, n. 12, p.103–109, 2004.

- TAO, A. R.; HABAS, S.; YANG, P. D. Shape control of colloidal metal nanocrystals. *Small*, v. 4, p. 310-325, 2008.
- THIO, B. J. R.; MONTES, M. O.; MAHMOUD, M. A.; LEE, D.-W.; ZHOU, D.; KELLER, A. A. Mobility of Capped Silver Nanoparticles under Environmentally Relevant Conditions. *Environmental Science and Technology*, v. 46, n. 13, p. 6985–6991, 2011.
- THROBACK, I. N.; JOHANSSON, M.; ROSENQUIST, M.; PELL, M.; HANSSON, M.; HALLIN, S. Silver (Ag+) reduces denitrification and induces enrichment of novel nirk genotypes in soil. FEMS Microbiology Letters, v. 270, p.189–194, 2007.
- TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T.; KUSHIHASHI, K. J. Polymer-protected palladium-platinum bimetallic clusters: preparation, catalytic properties and structural considerations. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 89, p. 2537–2543, 1993.
- VANCE, M. E.; KUIKEN, T.; VEJERANO, E. P.; MCGINNIS, S. P.; HOCHELLA, M. F.; JR. REJESKI D.; HULL, M. S. Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. Beilstein Journal of Nanotechnology, v. 6, p. 1769-1780, 2015.
- VERWEY, E. J. W.; OVERBEEK, J. T. G. Theory of the Stability of Lyphobic Colloids. Amsterdam. Elsevier. 1948.216p.
- VIAU, G.; PIQUEMAL, J.-Y.; ESPARRICA, M.; UNG, D.; CHAKROUNE, N.; WARMONT, F.; FIÉVET, F. Formation of assembled silver nanowires by reduction of silver thiolate in polyol/toluene medium. *Chemical Communications,* p. 2216–2217, 2003.
- VIK, E. A.; CARLSON, D. A.; EIKUM, A. S.; GJESSING, E. T. Electrocoagulation of potable water. *Water Research*, v. 18, p. 1355-1360, 1984.
- WEI, L.; ZHU, H.; MAO, X.; GAN, F. Electrochemical oxidation process combined with UV photolysis for the mineralization of nitrophenol in saline wastewater. Separation and Purification Technology, v. 77, n. 1, p. 18–25, 2011.
- WEN, L. S.; SANTSCHI, P. H.; GILL, G. A.; PATERNOSTRO, C. L.; LEHMANN, R.
 D. Colloidal and particulate silver in river and estuarine waters of Texas. Environmental Science and Technology, v. 31, p. 723–731, 1997.
- WIENDL, W. G. Processos eletrolíticos no tratamento de esgotos sanitários. 1 Ed. Rio de Janeiro. Editora ABES. 1998. 368p.
- WIJNHOVEN, S. W. P.; PEIJNENBURG, W. J. G. M.; HERBERTS, C. A.; HAGENS, W. I.; OOMEN, A. G.; HEUGENS, E. H. W.; ROSZEK, B.; BISSCHOPS, J.; GOSENS, I., VAN DE MEENT, D.; DEKKERS, S.; DE JONG, W. H.; VAN ZIJVERDEN, M.; SIPS A. J. A. M.; GEERTSMA R. E. Nano-silver - a review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment. Journal Nanotoxicology, v. 3, p.109–138, 2009.

- WILEY, B.; SUN, Y.; MAYERS, B.; XIA, Y. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver. Chemistry – A European Journal, v. 11, p. 454–463, 2005.
- XIA, Y.; XIONG, Y.; LIM, B.; SKRABALAK, S. E. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics. Angewandte Chemie International ed in English, v. 48, p.60-103, 2009.
- XIU, Z.-M.; ZHANG, Q.-B.; PUPPALA, H. L.; COLVIN, V. L.; ALVAREZ, P. J. J. **Negligible particle-specific antibacterial activity of Silver nanoparticles**. *Nano Letters,* v. 12, n. 8, p. 4271-4275, 2012.
- YANG, L.; WATTS, D.J.**Particle surface characteristics may play an importante role in phytotoxicity of alumina nanoparticles.** *Toxicology Letters*, v.158, p. 122–132, 2005.
- YEO, M. K.; PAK, S. W. Exposing zebrafish to silver nanoparticles during caudal fin regeneration disrupts caudal fin growth and p53 signaling. *Moleculad and Cellular Toxicology*, v. 4, p. 311–317, 2008.
- ZANCHET, D. Nanopartículas de ouro passivadas com tiois: caracterização estrutural e formação de supercristrais auto-organizados. Campinas: Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, 1999. Tese (Doutorado).
- ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. Quimica Nova, v. 30, p. 1469-1479, 2007.
- ZHANG, Z.G.; PATEL, C.R.; KOTHARI, R.; JOHNSON, C.P.; FRIBERG, S.E.; AIKENS, P.A. J. Stable Silver Clusters and Nanoparticles Prepared in Polyacrylate and Inverse Micellar Solutions. Journal of Physical Chemistry B, v.104, p. 1176–1182, 2000.