Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Ana Paula Nazar de Souza

Desenvolvimento de materiais sustentáveis assistido por extratos de planta para remediação de corantes em sistemas aquosos

Rio de Janeiro

2023

Ana Paula Nazar de Souza

Desenvolvimento de materiais sustentáveis assistido por extratos de planta para remediação de corantes em sistemas aquosos

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental.

Orientadora: Prof.ª Dra. Nakédia Maysa Freitas Carvalho

Coorientadora: Prof.ª Dra. Jaqueline Dias Senra

Rio de Janeiro

2023

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

S729 Souza, Ana Paula Nazar de.

Desenvolvimento de materiais sustentáveis assistido por extratos de planta para remediação de corantes em sistemas aquosos. – 2023.
289 f.

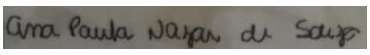
Orientador (a): Nakédia Maysa Freitas Carvalho
Jaqueline Dias Senra

Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química.

1. Catálise – Teses. 2. Água – Teses. 3. Corantes e tingimento – Teses. I. Carvalho, Nakédia Maysa Freitas. II. Senra, Jaqueline Dias. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 66.097.13

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.



Assinatura

02/10/2024
Data

Ana Paula Nazar de Souza

Desenvolvimento de materiais sustentáveis assistido por extratos de planta para remediação de corantes em sistemas aquosos

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Área de concentração: Química Ambiental.

Aprovada em 14 de abril de 2023.

Banca Examinadora:

Nakédia Carvalho

Profª. Drª. Nakédia Maysa Freitas Carvalho (Orientadora)
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Jaqueline Dias Senra

Profª. Drª. Jaqueline Dias Senra (Orientadora)
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Liliana Féris

Profª. Drª. Liliana Amaral Féris
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr.Fábio Barboza Passos
Universidade Federal Fluminense

Alexandre de Resende Camara

Prof. Dr. Alexandre de Resende Camara
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Marcelo Maciel Pereira
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2023

DEDICATÓRIA

Dedico à minha maravilhosa avó, Gilca, e meu tio Zé Antônio, vocês estão aqui comigo! Esse trabalho também é dedicado aos meus pais por todo o suporte e às mulheres que me inspiram!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que, direta e indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho e em especial:

À Professora Drª. Nakédia Maysa Freitas de Carvalho, pela orientação, pelo apoio e amizade durante a realização deste trabalho;

À Professora Drª. Jaqueline Dias Senra, por ser minha coorientadora me apoiando e me ensinando durante a realização do doutorado;

Ao professor Dr. Marcos Vinicius Colaço Gonçalves, ao pesquisador Flávio Garcia (CBPF). Agradeço ao professor Marcelo Maciel pelo acesso ao LACES – UFRJ, ao LAB NANO, à professora Célia Ronconi, à prof. Angela Sanches (UERJ), à Juliana Lima (UERJ) e ao prof. Fábio Passos. Ao Prof. Eduardo Bessa (IQSC-USP) pelas análises COT e Marcel G. Martins (UFRJ) pela ajuda com as medidas para o potencial Zeta, aos professores Marcelo Augusto Vieira de Souza pelo fornecimento dos caroços de açaí, M. Alzamora e professor Dalber R. Sánchez pelas análises de espectroscopia Mössbauer, ainda agradeço pelas dicas e ajuda na pesquisa aos professores: Jefferson Santos de Góis e José Brandt.

Aos pós-graduandos Yordy Licea Fonseca e Evelyn C. S. Santos.

A todos os técnicos que realizaram as análises: Bianca Guatiguaba (TG/DTG - LACES-UFRJ), Eduardo (Absorção Atômica - UERJ), Luiz e Thiago (TG/DTG - UERJ), Vitor (MEV – UERJ- Fonseca Telles), Eustáquio (MET- UERJ- Fonseca Telles), Ana Carolina Cunha, Bruno Bittar, Jéssica Martins, Felipe (COT- USP), Fernanda e Eduardo (HPLC-UERJ) e Dayenny (Potencial Zeta –UFF).

À banca examinadora, pela avaliação do trabalho; ao funcionário Luiz Alberto de Oliveira por toda assistência prestada durante esses anos e a todos meus amigos do laboratório 314 e os integrantes dos grupos de pesquisa GCAS e GESC, assim como, aos meus alunos de Iniciação Científica: Rafaela Gomes, Gabriel Francisco S. da Silva e Stephanny Caetano.

Ao meu irmão, Antonio Henrique, que eu sirva de exemplo para que trilhe o seu caminho com ética e respeito ao próximo. À minha mãe, Maria Helena, que sempre me apoiou, incondicionalmente. Ao meu querido pai, Antonio Clarete, por toda ajuda durante essa pesquisa. E ao meu companheiro, Eduardo Nunes, que sempre me ensina diferentes perspectivas sobre a vida.

A educação é a arma mais poderosa que você pode usar para mudar o mundo.

Nelson Mandela

RESUMO

SOUZA, A.P.N. *Desenvolvimento de materiais sustentáveis assistido por extratos de planta para remediação de corantes em sistemas aquosos.* 2023. 289 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Visando desenvolver materiais sustentáveis, preparados a partir de extrato de planta para remediação de corantes (poluentes orgânicos tóxicos ao homem e ao meio ambiente) em sistemas aquosos, essa tese foi dividida em duas partes principais: a primeira parte teve por objetivo o desenvolvimento de materiais adsorventes e a segunda parte teve por objetivo o estudo da fotodegradação de corantes catiônicos. O primeiro material desenvolvido foi um compósito de sílica mesoporosa MCM-41, funcionalizada com grupo aminopropil, impregnado com nanopartículas de óxido de ferro "verde" preparadas na presença do extrato de chá preto (*Camellia sinensis*) (^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02). A eficiência desse material foi verificada com o estudo da adsorção do azo corante alaranjado de metila. O segundo material desenvolvido foi um adsorvente de nanopartículas de óxido de ferro "verde", sintetizado com o auxílio do extrato de um resíduo sólido agroindustrial, a partir de caroços de açaí (*Euterpe oleracea*) ^{AB}Fe. A eficiência dos materiais foi avaliada pelo o estudo da adsorção dos corantes alaranjado de metila e azul de metileno, respectivamente. Ambos os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG/DTG), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e varredura (MEV), espectroscopia Mössbauer, área específica BET e medição do potencial zeta. A capacidade de adsorção desses materiais foi investigada em sistema de batelada. Com o objetivo de entender os mecanismos envolvidos nas adsorções, foi estudada a influência dos parâmetros experimentais, tais como concentração inicial do corante, massa de adsorvente, pH do meio, tempo de contato e temperatura. Também foram estudadas as isotermas de adsorção e os parâmetros cinéticos e termodinâmicos. Os estudos cinéticos mostraram que a adsorção do alaranjado de metila pelo material ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02 segue o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, com com capacidade de adsorção no equilíbrio, q_e, igual a 106,5 mg g^{-1}. O perfil de adsorção foi investigado por sete modelos de isotermas de adsorção, sendo Freundlich e Temkin os mais adequados para descrever o processo, com capacidade máxima de adsorção de q_{max} = 154,2 mg g^{-1} a 25 °C. Já a adsorção do material ^{AB}Fe com o azul de metileno segue o modelo de pseudo-segunda ordem, com q_e de 141,74 mg g^{-1}, no qual a isoterma de Fritz-Schülnder (F-S) mostrou-se mais adequada para descrever a adsorção, com capacidade máxima de adsorção de q_{max} = 192, 13 mg g^{-1} a 25 °C e 531,8 mg g^{-1} a 70 °C. Na segunda parte do trabalho, o estudo da fotodegradação de corantes catiônicos por irradiação no UV e visível foi realizado utilizando catalisadores metálicos nanoestruturados. Primeiramente, foram sintetizadas nanopartículas de Au e alguns parâmetros foram avaliados, como a razão molar Au/redutor com o uso de citrato, diferentes redutores e estabilizantes naturais, como extrato de chá preto, branco, chá verde (espécie *Camellia sinensis*), extrato de colônia (*Alpinia zerumbet*) e ciclodextrinas. Posteriormente, outras nanopartículas de Ag e Pd foram preparadas em um sistema bimetálico Au-Pd. Em seguida, foi avaliada

a capacidade das nanopartículas metálicas na catálise plasmônica, visando à degradação dos corantes azul de metileno e violeta cristal. Os resultados mostraram uma descoloração de 40,9% do corante violeta cristal com uso de AgNPs e lâmpada de led branca à 60 °C.

Palavras-chave: sílica mesoporosa; síntese verde; nanopartículas de óxido de ferro; ferro; nanopartículas metálicas; ouro; prata; paládio; corantes; remediação; adsorção; catálise plasmônica.

ABSTRACT

SOUZA, A.P.N. *Development of sustainable materials assisted by plant extracts for dye remediation in aqueous systems.* 2023. 289 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Dyes are classified as organic pollutants that are toxic to humans and environment. These compounds and their degradation products, in addition to being carcinogenic and teratogenic, are capable to color the water in springs, preventing sunlight from reaching aquatic plants, preventing photosynthesis and reducing the amount of dissolved oxygen. Aiming to develop sustainable materials prepared from plant extract for remediation of dyes in aqueous systems, this thesis was divided into two main parts: the first part aimed at the development of adsorbent materials and the second part aimed to study the photodegradation of cationic dyes. The first material developed was a composite of mesoporous silica MCM-41, functionalized with an aminopropyl group (MCM-41-NH_2), impregnated with "green" iron oxide nanoparticles prepared in the presence of black tea extract (*Camellia sinensis*) (^{BT}Fe /MCM-41-NH_2-02). The efficiency of this material was tested by studying the adsorption of methyl orange azo dye. The second material developed was an adsorbent of "green" iron oxide nanoparticles, synthesized with assistance of extract of a solid agro-industrial residue, from açaí seeds (*Euterpe oleracea*), named ^{AB}Fe. The efficiency of the materials were investigated by studying the adsorption of methyl orange and methylene blue dyes. Both materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG/DTG), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM), Mössbauer spectroscopy, BET area surface and zeta potential measurement. The adsorption capacity of these materials was investigated in a batch system. In order to understand the mechanisms involved in the adsorption, experimental parameters were studied, such as initial dye concentration, adsorbent mass, medium pH, contact time and temperature. Adsorption isotherms, kinetic and thermodynamic parameters were also studied. The kinetic studies showed that the adsorption of methyl orange on the ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02 material follows the pseudo-first order model, with adsorption capacity at equilibrium, q_e equal to 106.5 mg g^{-1}. The adsorption profile was investigated using seven models of adsorption isotherms, with Freundlich and Temkin being the most adequate to describe the process, with a maximum adsorption capacity of q_{max} = 154.2 mg g^{-1} at 25 °C. The adsorption of the ^{AB}Fe material with methylene blue follows the pseudo-second order model, with q_e of a 141.74 mg g^{-1}, in which the Fritz-Schülnder isotherm (F-S) proved to be more adequate to describe adsorption, with a maximum adsorption capacity of q_{max} = 192.13 mg g^{-1} at 25 °C and 531.8 mg g^{-1} at 70 °C. In the second part of this work, the photodegradation of cationic dyes was tested under UV and visible irradiation, using nanostructured metallic catalysts. First, Au nanoparticles were synthesized and some parameters were evaluated, such as the molar ratio Au/reducer with the use of citrate, different reducers and natural stabilizers, such as black tea extract, white tea extract, green tea (*Camellia sinensis*), extract of colônia (*Alpinia zerumbet*) and cyclodextrins. Subsequently, other Ag and Pd nanoparticles were prepared in an Au-Pd bimetallic system. Next, the capacity of metallic nanoparticles in plasmonic catalysis was evaluated, aiming at the degradation

of methylene blue and crystal violet dyes. The results are still preliminary, but 40.9% discoloration of the crystal violet dye was obtained using AgNPs and a white LED lamp at 60 °C.

Keywords: mesoporous silica; green synthesis; iron oxide nanoparticles; iron; metallic nanoparticles; gold, silver; palladium; dyes; remediation; adsorption; plasmonic catalysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Indústrias responsáveis pela presença de corantes nos efluentes..... 27
Figura 2 - Estrutura molecular de alguns corantes..... 33
Figura 3 - Representação esquemática dos fenômenos de adsorção e absorção em um sistema sólido-líquido..... 36
Figura 4 - Exemplo de uma isoterma de adsorção..... 38
Figura 5 - Possíveis formatos de isotermas de adsorção..... 40
Figura 6 - Mecanismos de transporte envolvidos na cinética do processo de adsorção 45
Figura 7 - Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado à adsorção do Cu^{2+} em solução sintética (100 mg L^{-1}) sobre o bagaço de coco..... 47
Figura 8 - Classificação IUPAC de acordo com o tamanho dos poros..... 51
Figura 9 - Estrutura da silica mostrando (a) um possível poro, (b) um grupo siloxano, (c) um grupo silanol, (d) silanóis vicinais, (e) silanóis germinados..... 52
Figura 10 - Esquema representativo da síntese da sílica classificada como MCM-41..... 52
Figura 11 - Representação esquemática da reação das NPs de sílica com os organossilanos 53
Figura 12 - Evolução da estrutura do nível de energia de um átomo (extrema esquerda) para um semicondutor em massa (“bulk”) (extrema direita)..... 55
Figura 13 - Representação esquemática de acordo com a dimensão (3D, 2D, 1D, 0D) do material..... 56
Figura 14 - Esquematização de uma síntese de nanopartículas “verdes”. (Fabricação eco-friendly) 58
Figura 15 - Partes de plantas já estudadas para preparo de diferentes nanopartículas metálicas (folhas, raízes e caules, sementes e frutos)..... 59
Figura 16 - Estruturas dos principais fenólicos e alcaloides purínicos encontrados em chás..... 60
Figura 17 - Partes das plantas usadas nas sínteses dos materiais nanoestruturados e das nanopartículas, em ordem: A) *Camellia sinensis,* B) *Euterpe oleracea Mart*., C) *Alpinia zerumbet*..... 62
Figura 18 - MET dos materiais $Fe/SiO_2{-}NH_2$ sendo esses materiais de Ferro sendo IONPs sintetizados com a) chá preto (escala 50 nm); b) chá mate (escala 200 nm); c) glicerol (escala 200 nm)..... 64
Figura 19 - a) Imagem de TEM indicando a presença de nanopartículas hexagonais, esféricas e triangulares; b) colorações dos reagentes e da np final..... 65
Figura 20 - Padrões MET, HRTEM e SAED de colóides de Au reduzidos com caldo de folhas de *Cinnamomum zeylanicum* usando (A) 8 mL e (B) 17 mL..... 65
Figura 21 - Imagem de TEM indicando a presença de nanopartículas esféricas e triangulares com uso do extrato de *Pogestemon benghalensis*..... 66

Figura 22 - Micrografia da análise de MET de nanopartículas de prata obtidas no trabalho deRoopan *et al.*, 2013..... 67
Figura 23 - O tamanho médio das nanopartículas de prata observado em imagens eletrônicas de transmissão foi estimado em cerca de 15 nm..... 67
Figura 24 - Micrografia da análise de MET de nanopartículas de prata obtidas no trabalho de Nabikan *et al.* 2010..... 68
Figura 25 - Imagem de MET de PdNPs (a), histograma de distribuição de tamanho de partícula, (b), imagem HRTEM com espaçamento de franjas de rede (c), padrão de difração de elétrons de área selecionada (d)..... 69
Figura 26 - Imagens de MET PdNPs sintetizadas com chá preto segundo o trabalho de LEBASCHI *et al.*, 2017..... 70
Figura 27 - MET de nanopartículas de Paládio sintetizadas com extrato de folha de *Euphorbia*..... 70
Figura 28 - Ilustração das diferentes morfologias e tamanhos de nanopartículas de ouro e sua influência na cor da solução..... 72
Figura 29 - Perturbação da densidade eletrônica de uma nanoesfera provocada pela interação com o campo elétrico da radiação excitante..... 73
Figura 30 - Relação entre a absorção e transmissão da radiação eletromagnética pelos materiais..... 74
Figura 31 - Mudança na posição do pico do plasmon induzida pela variação do índice de refração do solvente..... 76
Figura 32 - Mecanismos de transformação mediados por plásmon induzidos por ressonância de plasmon de superfície localizada e suas aplicações... 77
Figura 33 - Principais mecanismos fíicos envolvidos na química assistida por plásmon 78
Figura 34 - A) Imagens de MET das Au NPs em escala de 50 nm (a), escala de 200 nm (b), distribuição de tamanho correspondente ao histograma (c) e correspondente padrão SAED d); B)Espectros UV-Vis para a redução catalítica do azul de metileno para leuco azul de metileno por $NaBH_4$ na presença de AuNPs..... 79
Figura 35 - Espectro uv-visível de redução do azul de metuleno por borohidreto de sódio em presença de nanopartículas de ouro como catalisador.... 80
Figura 36 - Espectros UV-Vis do azul de metileno com AgNPs, (a) na ausência e (b) na presença de luz solar em função do tempo, (c) plotagem de % de degradação vs tempo e (d) plotagem de – $\ln(C/C_0)$ vs tempo..... 81
Figura 37 - Teste de voltametria cíclica dos diferentes extratos de plantas..... 91
Figura 38 - Representação do método 01 para a aminação da MCM-41..... 92
Figura 39 - Representação do método 02 para a aminação da MCM-41..... 93
Figura 40 - Esquema de síntese de nanomateriais de ferro verdes produzidos a partir de extrato de chá preto e íons Fe^{3+}..... 93
Figura 41 - A) Sementes do Açaí; B) Processo de extração; C) Extrato pronto para a síntese; D) nanoparículas ^{AB}Fe..... 100
Figura 42 - Representação da síntese das nanopartículas de Au com uso do citrato..... 101
Figura 43 - Representação da síntese das nanopartículas de Au com extratos de *Camellia sinensis*..... 102
Figura 44 - Representação da síntese das nanopartículas de Au com extratos de *Alpinia zerumbet* 103

Figura 45 - Representação das sínteses das nanopartículas de Ag com $NaBH_4$ e o álcool polivinílico..... 104
Figura 46 - Representação da síntese da nanopartícula Pd com uso de citrato e β-HPCD..... 105
Figura 47 - Representação da síntese da nanopartícula bimetalica Au_Pd com uso de citrato e β-HPCD..... 105
Figura 48 - Sistema utilizado nos processos de fotodegradação por catálise plasmônica..... 106
Esquema 1- Caracterização dos extratos de plantas..... 115
Esquema 2- Desenvolvimento de materiais adsorventes com uso da *Camellia sinensis (*chá preto/ black tea - BT*)*..... 115
Esquema 3- Estudo de adsorção do material e o alaranjado de metila..... 116
Esquema 4- Síntese e caracterização do material adsorvente com uso da *Euterpe oleaceae Maert – ^{AB} Fe*..... 116
Esquema 5- Estudo de adsorção do material ^{AB}Fe e o azul de metileno..... 117
Esquema 6- Estudo das nanopartículas metálicas com diferentes redutores 117
Esquema 7- Estudo das nanopartículas metálicas para degradação de corantes por catálise plasmônica..... 118
Figura 49 - Compostos majoritários na composição dos extratos dos diferentes redutores "verdes"..... 121
Figura 50 - Voltamogramas cíclicos dos diferentes extratos..... 121
Figura 51 - DRX da MCM-41..... 123
Figura 52 - Célula unitária e arranjo tridimensional da MCM-41..... 124
Figura 53 - Características estruturais da MCM-41..... 125
Figura 54 - Aparência das sílicas aminadas em comparação da MCM-41 pura. (Da esquerda para a direita: MCM-41, MCM-41-NH_2-01 e MCM-41-NH_2-02)..... 125
Figura 55 - Difratograma das sílicas aminadas em comparação com a MCM-41 pura..... 126
Figura 56 - Aparência dos materiais MCM-41, ^{BT}Fe/MCM-41, MCM-41-NH_2-02 (C) e ^{BT}Fe/MCM-41–NH_2-02..... 127
Figura 57 - a) Difratograma das sílicas com ^{BT}Fe ($10° < 2\theta < 70°$) e b) Difratograma de alguns materiais em baixo ângulo ($1° < 2\theta < 6°$)..... 127
Figura 58 - Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 das sílicas preparadas: (a) MCM-41, MCM-41-NH_2-02, ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02 e (b) distribuição de tamanho de poros, (c) t-plot 129
Figura 59 - Espectroscopia de Infravermelho dos adsorventes sintetizados..... 131
Figura 60 - Possíveis espécies de silício presentes na estrutura da MCM-41 pura e funcionalizada..... 131
Figura 61 - Espectro de RMN-MAS de ^{29}Si da MCM-41..... 134
Figura 62 - Espectro de RMN-MAS de ^{29}Si da MCM-41-NH_2-01..... 134
Figura 63 - Espectro de RMN-MAS de ^{29}Si da MCM-41-NH_2-02..... 135
Figura 64 - Espectro de RMN-MAS de ^{13}C da MCM-41-NH_2-01..... 136
Figura 65 - Espectro de RMN-MAS de ^{13}C da MCM-41-NH_2-02..... 136
Figura 66 - Curva termogravimétrica da MCM-41 pura e funcionalizada com grupamento NH_2..... 138
Figura 67 - Curva termogravimétrica MCM-41, ^{BT}Fe-MCM-41, MCM-41-NH_2-02 e ^{BT}Fe-MCM-41-NH_2–02..... 139
Figura 68 - Imagens obtidas por MEV da MCM-41..... 141

Figura 69 - Espectro de EDS da MCM-41 142
Figura 70 - Imagem obtida por MEV da MCM-41-NH_2-01 143
Figura 71 - Imagem obtida por MEV da MCM-41-NH_2-02 143
Figura 72 - Imagem obtida por MEV da ^{BT}Fe/MCM-41 não calcinada 145
Figura 73 - Imagem obtida por MEV da ^{BT}Fe/MCM-41 calcinada 145
Figura 74 - Espectro de EDS da ^{BT}Fe/MCM-41 não calcinada 146
Figura 75 - Imagem obtida por MEV da ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02 147
Figura 76 - Espectro de EDS da ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02 147
Figura 77 - Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão de MCM-41 148
Figura 78 - Perfil de intensidade através da linha mostrada na Figura 49B 148
Figura 79 - Determinação do ponto de carga zero do material ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02 150
Figura 80 - Espectro de Mossbäuer de ^{57}Fe do material ^{BT}Fe 150
Figura 81 - Estrutura molecular do corante alaranjado de metila 152
Figura 82 - Desempenho dos principais adsorventes produzidos 153
Figura 83 - Espectro eletrônico no UV-vis para a descoloração do corante alaranjado de metila e o material ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02 154
Figura 84 - Descoloração e q_e versus massa de adsorvente 156
Figura 85 - Influência do pH na descoloração do AM 157
Figura 86 - Equilibrio ácido-base do corante alaranjado de metila 158
Figura 87 - Efeito da concentração inicial do corante 160
Figura 88 - Efeito da temperatura na capacidade de adsorção em equilíbrio e na descoloração do alarajado de metila 161
Figura 89 - Tempo de equilíbrio na adsorção do alaranjado de metila e ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02 161
Figura 90 - Dados cinéticos para descoloração do alaranjado de metila ajustado por: (a) equações não lineares de primeira, segunda ordem, difusão intra-partículas e de Elovich; (b) Gráfico de Weber-Morris 163
Figura 91 - Isotermas de equilíbrio da adsorção do alaranjado de metila sobre ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02 166
Figura 92 - Gráfico de Van't Hoff 170
Figura 93 - Estrutura dos corantes 172
Figura 94 - Valores de q_e de diferentes corantes após 240 min de adsorção 172
Figura 95 A) Soluções pós-lavagem (da primeira à quinta da esquerda para a direita) para estudar o reaproveitamento do ^{BT}Fe-MCM-41-NH_2-02; B) Reuso do ^{BT}Fe-MCM-41-NH_2-02 na adsorção do alaranjado de metila (os valores de q_e são mostrados entre parênteses) 174
Figura 96 - Difratograma do material ^{AB}Fe 175
Figura 97 - Espectros de FTIR do extrato de semente de Açaí e do material ^{AB}Fe antes e depois do processo de adsorção do azul de metileno 176
Figura 98 - Curva de TG e DTG da amostra de ^{AB}Fe 176
Figura 99 - Imagens obtidas pelo MEV do material ^{AB}Fe 178
Figura 100- Imagens obtidas pelo MET do material ^{AB}Fe 179
Figura 101- Imagens obtidas pelo MET (SAED) do material ^{AB}Fe 180
Figura 102- Imagens obtidas pelo MET-EDX de ^{AB}Fe 180
Figura 103- Espectro de Mossbäuer de ^{57}Fe do ^{AB}Fe 181
Figura 104- Estrutura molecular do corante azul de metileno 183
Figura 105- Espectro eletrônico no UV-vis para a descoloração do corante azul de metileno 184

Figura 106- Comparação da adsorção do corante catiônico azul de metileno com o corante aniônico laranja de metila por ^{AB}Fe 185
Figura 107- Descoloração e q_e versus massa de adsorvente..... 186
Figura 108- A) Descoloração e q_e versus pH da solução; B) Imagem dos testes.... 187
Figura 109- Potencial Zeta do ^{AB}Fe 188
Figura 110- Diagrama de especiação do corante azul de metileno..... 188
Figura 111- Espécies do azul de metileno representadas no diagrama de especiação..... 189
Figura 112- Tempo de equilíbrio de adsorção do azul de metileno no ^{AB}Fe..... 190
Figura 113- Efeito da concentração inicial do azul de metileno na adsorção..... 191
Figura 114 Dados experimentais para a adsorção do azul de metileno pelo ^{AB}Fe variando a temperatura..... 192
Figura 115- Dados cinéticos para adsorção do azul de metileno ajustados pelas equações não lineares de: A) pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich; (B) Gráfico de Weber-Morris……. 193
Figura 116- Dados experimentais e ajustes isotermicos não lineares para adsorção do azul de metileno pelo ^{AB}Fe variando a concentração inicial de corante..... 197
Figura 117- R_L obtido da isoterma de Langmuir versus concentração inicial do azul de metileno nos testes de adsorção……..... 198
Figura 118- Plot Van't Hoff plot …… 201
Figura 119- Proposta de interações de adsorção entre o azul de metileno e o ^{AB}Fe..... 202
Figura 120- Espectros de absorção no UV-Vis das suspensões aquosas recém-preparadas de nanopartículas de Au com diferentes razões citrato/Au..... 203
Figura 121- Medidas obtidas a partir do DLS de volume X diâmetro da nanopartícula. (Triplicata)..... 205
Figura 122- Acompanhamento por 60 dias dos espectros de absorção no uv-vis das npAu com diferentes razões citrato/Au..... 206
Figura 123- MET da suspensão com razão 04 de citrato/Au para a formação das AuNPs..... 208
Figura 124- HRTEM-SAED da suspensão com razão 04 de citrato/Au para a formação das AuNPs..... 209
Figura 125- Espectros de absorção no UV-Vis das suspensões aquosas recém-preparadas de nanopartículas de Au com diferentes extratos de chá.. 210
Figura 126- Medidas obtidas a partir do DLS de volume X diâmetro da nanopartícula da Au_CCo..... 211
Figura 127- Espectros de absorção no UV-Vis realizados das suspensões aquosas de nanopartículas com extratos de plantas, com acompanhamento de 60 dias..... 213
Figura 128- Microscopias eletrônicas de transmissão das nanopartículas de ouro sintetizadas com chá preto (Au_CPr)..... 214
Figura 129- Microscopias eletrônicas de transmissão das nanopartículas de ouro sintetizadas com chá verde (Au_CVe)..... 215
Figura 130- Microscopias eletrônicas de transmissão das nanopartículas de ouro sintetizadas com chá de colônia (Au_Cco)..... 215
Figura 131- Espectros de absorção no UV-Vis das suspensões Au_04 e bimetálica Au_Pd..... 217

Figura 132- Medidas obtidas a partir do DLS de volume X diâmetro da nanopartícula da Au_Pd..... 217
Figura133- Imagens de MET (a–c) e HRTEM (d,e) de nanopartículas bimetálicas AuPd na presença de β-ciclodextrina hidroxipropilada; (c) representao histograma com a distribuição granulométrica das menores nanopartículas; espaçamento d do AuPd bimetálico (d) e a imagem SAED correspondente (f). Região de micrografia eletrônica de AuPd NPs (g) e mapeamento elementar de EDS mostrando a presença de Au (h) e Pd (i), representados como pontos verdes e cianos, respectivamente..... 219
Figura 134- Estabilidade das Au_PdNPs..... 221
Figura 135- Espectro de absorção no UV-Vis da suspensão aquosa da nanopartícula de Ag recém preparada..... 221
Figura 136- Histograma das AgNPs distribuição do diâmetro médio das populações de partículas (nm) pelo volume em porcentagem..... 222
Figura 137- Microscopias eletrônicas de transmissão das AgNPs..... 223
Figura 138- Microscopias eletrônicas de transmissão das Ag-MCM-41 224
Figura 139- Molécula do corante azul de metileno 225
Figura 140- Reação de equilíbrio entre a molécula do azul e leuco metileno..... 227
Figura 141- Espectro UV-vis na redução catalítica do azul de metileno para leuco metileno..... 227
Figura 142- Cinética de descoloração do azul de metileno. Condições: 0,5 mL do corante [AM]= $5x10^{-5}$, junto a 0,5 mL de $NaBH_4$com concentração de 0,1 mM, 0,5 mL da Au_r04 e 1,4 mL de água destilada..... 229
Figura 143- Reação de equilíbrio entre a molécula do corante violeta cristal e o leuco violeta cristal..... 230

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tratamentos existentes para gerenciamento de águas residuais têxteis..... 31
Tabela 2 - Dados dos reagentes utilizados no projeto..... 85
Tabela 3 - Dados de caracterização dos extratos de plantas..... 118
Tabela 4 - Concentração dos compostos fenólicos encontrados no HPLC-DAD..... 119
Tabela 5 - Potenciais anódicos e catódicos dos diferentes extratos obtidos por voltametria cíclica..... 122
Tabela 6 - Principais características estruturais e texturais dos materiais preparados. 128
Tabela 7 - Valores dos deslocamentos químicos esperados para a ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{29}Si..... 133
Tabela 8 - Percentual de perda de massa obtida pelo TG dos materiais preparados..... 139
Tabela 9 - Diferença entre a ancoragem de radicais aminopropil nas diferentes metodologias de aminação da MCM-41..... 140
Tabela 10 - Composição elementar dos adsorventes determinada por MEV-EDS..... 144
Tabela 11 - Deslocamento do isômero do parâmetro hiperfino δ, divisão quadrupolo ΔEq, largura de linha Γ e área de absorção A obtida a partir do ajuste do espectro Mössbauer de 4 K da amostra ^{BT}Fe..... 151
Tabela 12 - Capacidade de adsorção dos materiais..... 154
Tabela 13 - Avaliação da massa do $^{BT}Fe/MCM\text{-}41\text{-}NH_2\text{-}02$..... 156
Tabela 14 - Efeito do pH no q_e do azocorante..... 157
Tabela 15 - Tempo de equilíbrio de adsorção do AM por $^{BT}Fe/MCM\text{-}41\text{-}NH_2\text{-}02$..... 159
Tabela 16 - Funções de erros usadas para analisar os modelos cinéticos e de isotermas no estudo da adsorção entre $^{BT}Fe/MCM\text{-}41\text{-}NH_2\text{-}02$ e o alaranjado de metila 163
Tabela 17 - Dados cinéticos otimizados obtidos do ajuste não linear..... 164
Tabela 18 - Equações das isotermas e os parâmetros otimizados obtidos por ajuste não linear e funções de erro calculadas pelo método SE para a adsorção do alaranjado de metila sobre $^{BT}Fe/MCM\text{-}41\text{-}NH_2\text{-}02$ a 25°C..... 166
Tabela 19 - Comparação dos parâmetros isotérmicos encontrados em diversos adsorventes de corantes relatados em trabalhos anteriores..... 167
Tabela 20 - Comparação da capacidade máxima de adsorção de materiais semelhantes encontrados na literatura..... 169
Tabela 21 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção do alaranjado de metila sobre $^{BT}Fe/MCM\text{-}41\text{-}NH_2\text{-}02$..... 171
Tabela 22 - Perda de peso (% em peso) em base úmida e seca determinada por análise termogravimétrica para ^{AB}Fe..... 177
Tabela 23 - Composição elementar medida por MEV-EDS..... 178
Tabela 24 - Deslocamento isomético δ, desdobramento quadrupolar ΔEq, largura de linha Γ e área de absorção A, obtida a partir do ajuste do espectro Mössbauer de temperatura ambiente de ^{AB}Fe..... 182
Tabela 25 - Dados de caracterização de ^{AB}Fe 182

Tabela 26 -	Estudo da dosagem do adsorvente (^{AB}Fe) na adsorção do corante azul de metileno.....	185
Tabela 27 -	Estudo do pH no processo de adsorção entre ^{AB}Fe e azul de metileno.....	186
Tabela 28 -	Carga do azul de metileno, carga de superfície do adsorvente ^{AB}Fe e tipo de interações possíveis de acordo com o pH…….....	189
Tabela 29 -	Tempo de equilíbrio de adsorção do azul de metileno no ^{AB}Fe.....	190
Tabela 30 -	Efeito da temperatura na adsorção do azul de metileno no ^{AB}Fe.....	192
Tabela 31 -	Dados cinéticos otimizados obtidos do ajuste não linear.....	194
Tabela 32 -	Equações das isotermas e parâmetros otimizados obtidos por ajuste não-linear e funções de erro calculadas pelo método SNE para a adsorção do azul de metileno sobre ^{AB}Fe a 25°C.....	195
Tabela 33 -	Parâmetros isotérmicos e parâmetros de erro para a adsorção do azul de metilenono ^{AB}Fe em diferentes temperaturas obtidos a partir do ajuste não linear dos modelos isotérmicos, utilizando o software Excel e o add-in Solver.....	197
Tabela 34 -	Parâmetros de isotermas para a adsorção de azul de metileno em materiais adsorventes similares usando Fe NPs e extratos vegetais.....	199
Tabela 35 -	Parâmetros termodinâmicos de adsorção do azul de metileno pelo ^{AB}Fe em diferentes temperaturas.....	201
Tabela 36 -	Médias das triplicatas do diâmetro médio e dos índices de polidispersão das AuNPs.....	205
Tabela 37 -	Acompanhamento da estabilidade por DLS da média do tamanho das nanopartículas (diâmetro em nm)	207
Tabela 38 -	Acompanhamento da estabilidade por DLS do índice de polidispersão.....	207
Tabela 39 -	Potencial Zeta das AuNPs com diferentes razões citrato/Au.....	209
Tabela 40 -	Médias das triplicatas do diâmetro médio e dos índices de polidispersão das AuNPs.....	212
Tabela 41 -	Acompanhamento das médias das triplicatas do diâmetro médio das AuNPs.....	213
Tabela 42 -	Acompanhamento dos índices de polidispersão das AuNPs.....	214
Tabela 43 -	Potencial Zeta das nanopartículas com diferentes agentes redutores.....	216
Tabela 44 –	Testes realizados para a descoloração do corante azul de metileno.....	226
Tabela 45 -	Tempo de retorno do equilíbrio de acordo com a nanopartícula estudada.....	228
Tabela 46 –	Resultados dos testes de degradação do corante violeta cristal.....	230

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Alaranjado de metila
APTES	(3-aminopropil) trietoxisilano
A_T	Constante de equilíbrio de Temkin (Lmg^{-1})
b_T	Calor de adsorção da isoterma de Temkin ($J\ mol^{-1}$)
C	Constante relacionada com a resistência à difusão ($mg\ g^{-1}$)
C_e	Concentração no equilíbrio ($mg\ L^{-1}$)
C_o	Concentração inicial ($mg\ L^{-1}$)
CTAB -	Brometo de hexadeciltrimetilamônio
d	Distância interplanar (nm)
DRX	Difração de Raios-X
DTG	Diferencial Térmica
E	Energia livre média ($kJ\ mol^{-1}$)
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
ε	Potencial de Polanyi
FT-IR	Espectroscopia de Infravermelho
GCAS	Grupo de Catálise e Sustentabilidade Energética
GESC	Grupo de Estudos em Síntese e Catálise
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
IONPs	Nanopartículas de óxidos de Ferro
k	Constante associada à energia de adsorção ($mol^2\ KJ^{-2}$).
k_1	Constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
k_2	Constante cinética de pseudo-segunda ordem (g min)
k_d	Coeficiente de difusão intrapartícula ($mg\ g^{-1}\ min^{0,5}$);
K_F	Constante de equilíbrio de Freundlich ($(mg\ g^{-1})\ (mg\ L^{-1})^{-1/n}$)
K_L	Constante da isoterma de Langmuir ($L\ mg^{-1}$)
m	Massa de adsorvente (g)
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
n	Índice da isoterma de Freundlich (adimensional)
NP	Nanopartícula
pH_{pcz}	pH relacionado ao ponto de carga zero do material adsorvente
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1})
$q_{e,teórico}$	Capacidade de adsorção em equilíbrio calculado (mg g^{-1})
q_{max}	Capacidade de adsorção máxima de Langmuir (mg g^{-1})
q_t	Capacidade adsortiva ao longo do tempo t (mg g^{-1})
R	Constante universal dos gases ideais (8,314 J mol^{-1} K^{-1})
R^2	Coeficiente de correlação (adimensional)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SAED	Difração de elétrons da área selecionada
T	Temperatura (K ou °C)
t	Tempo (min)
TEOS	Tetraetilortosilicato
TG	Análises Termogravimétricas
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Espectroscopia Eletrônica na Região Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO.....	27
1.	**LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO**.....	30
1.1.	**Tratamento de efluentes têxteis**.....	30
1.2.	**Corantes**.....	32
1.3.	**Adsorção e materiais adsorventes**.....	35
1.3.1.	Adsorção.....	35
1.3.2.	Isotermas de Adsorção.....	38
1.3.3.	Cinética de adsorção.....	44
1.3.4.	Parâmetros termodinâmicos de adsorção	48
1.3.5.	Materiais adsorventes.....	50
1.4.	**Nanopartículas**	54
1.4.1.	Nanopartículas metálicas em presença de extratos de plantas	57
1.4.2.	Sínteses verde de materiais nanoestruturados de ferro.....	62
1.4.3.	Sínteses verde de nanopartículas de ouro – AuNPs	64
1.4.4.	Sínteses verdes de nanopartículas de prata – AgNPs	66
1.4.5.	Sínteses verde de nanopartículas de paládio – PdNPs	69
1.5.	**Ressonância de Plásmons de Superfície Localizada (RPSL)**.....	71
1.6.	**Catálise mediada por plásmons**	77
2.	**OBJETIVOS**.....	82
2.1.	**Objetivo Geral**	82
2.2.	**Objetivos Específicos**	82
3.	**MATERIAIS E MÉTODOS**.....	85
3.1.	**Materiais**	85
3.2.	**Metodologias**	86
3.2.1.	Extração dos extratos de plantas	87
3.2.2.	Caracterizações dos extratos de plantas.....	87
3.2.2.1.	Testes qualitativos para determinação de fitoquímicos.....	88
3.2.2.2.	Cromatografia líquida de alta eficiência.....	88
3.2.2.3.	Quantificação de compostos Follin Ciocaulteau.....	90
3.2.2.4.	Testes de voltametria cíclica.....	90

3.2.3. Síntese do nanomaterial $^{BT}Fe/MCM\text{-}41\text{-}NH_2$ 91
3.2.3.1. Síntese da MCM-41 91
3.2.3.2. Síntese da Sílica MCM-41 aminada 91
3.2.3.2.1. Síntese da Sílica MCM-41-NH_2-01 (Método 1) 91
3.2.3.2.2. Síntese da Sílica MCM-41-NH_2-02 (Método 2) 92
3.2.3.3. Síntese das nanopartículas de óxido de ferro em presença de chá preto (^{BT}Fe) 93
3.2.3.4. Síntese das nanopartículas de óxido de ferro em presença de chá preto e suportadas na MCM-41-pura ($^{BT}Fe/MCM\text{-}41$) 93
3.2.3.5. Síntese da MCM-41-NH2-01 em presença de chá preto e cloreto Férrico ($^{BT}Fe/MCM\text{-}41\text{-}NH_2\text{-}01$) 94
3.2.3.6. Síntese das nanopartículas de óxido de ferro em presença de chá preto e suportadas na MCM-41-NH_2-02 ($^{BT}Fe/MCM\text{-}41\text{-}NH_2\text{-}02$)..... 94
3.2.3.7. Síntese da MCM-41 sobre as nanopartículas de óxido de ferro preparadas com chá preto ($^{BT}Fe@MCM\text{-}41$) 94
3.2.3.8. Síntese dos materiais de controle 95
3.2.3.8.1. Síntese da MCM-41-NH_2-01 ou MCM-41-NH_2-02 em presença de chá preto sem cloreto férrico: ($^{BT}MCM\text{-}41\text{-}NH_2\text{-}01$ ou $^{BT}MCM\text{-}41\text{-}NH_2\text{-}02$) 95
3.2.3.8.2. Síntese da MCM-41-NH_2-01 ou da MCM-41-NH_2-02 em presença de cloreto férrico sem extrato de chá: ($Fe/MCM\text{-}41\text{-}NH_2\text{-}01$ ou $Fe/MCM\text{-}41\text{-}NH_2\text{-}02$) 95
3.2.4. Testes de adsorção com o azo corante aniônico alaranjado de metila (AM) 96
3.2.4.1. Avaliação da remoção do AM com diferentes materiais 97
3.2.4.2. Parâmetros experimentais no estudo da adsorção 97
3.2.4.2.1. Tempo de contato 97
3.2.4.2.2. Massa do adsorvente 98
3.2.4.2.3. pH do meio 98
3.2.4.2.4. Concentração inicial do corante..... 98
3.2.4.2.5. Temperatura..... 99
3.2.4.2.6. Reciclo do adsorvente..... 99
3.2.4.2.7. Adsorção com outros corantes..... 99
3.2.5. Síntese do material adsorvente ^{AB}Fe..... 100
3.2.5.1. Preparo do extrato de sementes de açaí e a síntese das nanopartículas de óxido de ferro ^{AB}Fe 100
3.2.6. Testes de adsorção de ^{AB}Fe com o corante azul de metileno 100
3.2.7. Metodologia de síntese das nanopartículas metálicas 101

3.2.7.1. Síntese das AuNPs com diferentes razões citrato/Au 101
3.2.7.2. Síntese das AuNPs com diferentes extratos de plantas 102
3.2.7.3. Síntese das AgNPs 103
3.2.7.4. Síntese das nanopartículas suportadas 104
3.2.7.5. Síntese das PdNPs 104
3.2.7.6. Síntese das nanopartículas bimetálicas Au_PdNPs 105
3.2.8. Metodologia dos testes de degradação por catálise plasmônica 106
4. **TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO** 108
4.1. **Difração de raios-X de pó (DRX)** 108
4.2. **Adsorção-dessorção de N_2**..... 108
4.3. **Espectroscopia vibracional no infravermelho (FT-IR)** 109
4.4. **Análises termogravimétricas (TG/DTG)** 109
4.5. **Absorção atômica (AAS)**..... 109
4.6. **Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**..... 110
4.7. **Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**..... 110
4.8. **Ressonância magnética nuclear (RMN)**..... 111
4.9. **Espectroscopia eletrônica na região ultravioleta visível (UV-VIS)**..... 112
4.10. **Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)** 112
4.11. **Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado (ICP-OES)**..... .....
4.12. **Espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe**..... 112
4.13. **Espalhamento dinâmico de luz (DLS)**..... 113
4.14. **Potencial zeta**..... 113
4.15. **Carbono orgânico total (COT)**..... 114
5. **RESULTADOS E DISCUSSÃO**..... 115
5.1. **Caracterização dos extratos de plantas**..... 118
5.2. **Caracterização dos materiais mesoporosos e nanomateriais de óxidos de ferro com uso do extrato de chá preto (*Camellia sinensis)***..... 123
5.2.1. Difração de Raios – X (DRX)..... 123
5.2.2. Adsorção-dessorção de N_2..... 128
5.2.3. Espectroscopia vibracional no infravermelho (FT-IR)..... 130
5.2.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Si-29 e C-13..... 132
5.2.5. Análises termogravimétricas (TG/ DTG)..... 137

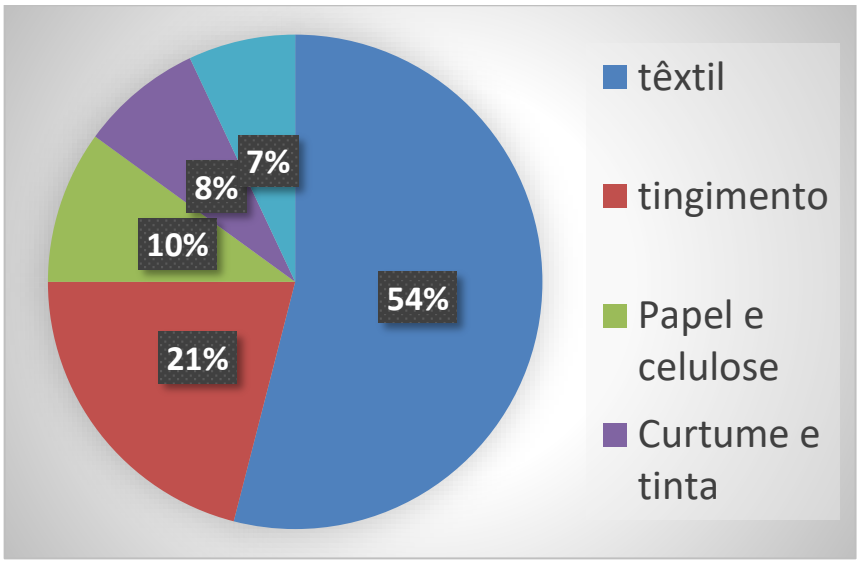
5.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... 140
5.2.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)..... 148
5.2.8. Espectroscopia de Raios X por energia dispersiva (EDX) 149
5.2.9. Potencial Zeta..... 149
5.2.10. Espectroscopia de Mössbauer de ^{57}Fe 151
5.3. **Adsorção do azocorante aniônico alaranjado de metila** 152
5.3.1. Adsorção do AM com os diferentes materiais produzidos..... 153
5.3.2. Massa do adsorvente..... 155
5.3.3. pH do meio..... 156
5.3.4. Tempo de equilíbrio..... 158
5.3.5. Concentração inicial de corante..... 159
5.3.6. Temperatura..... 161
5.3.7. Cinética de Adsorção..... 161
5.3.8. Isotermas de adsorção..... 165
5.3.9. Termodinâmica de Adsorção..... 170
5.3.10. Adsorção de outros corantes..... 172
5.3.11. Estudo do reciclo do ^{BT}Fe-MCM-41-NH_2-02..... 173
5.4. **Caracterização do material adsorvente usando o extrato da semente do açaí**..... 174
5.4.1. Caracterização por DRX..... 175
5.4.2. FTIR 175
5.4.3. Análises Termogravimétricas (TG/DTG) 176
5.4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) 177
5.4.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) 179
5.4.6. Espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe 181
5.5. **Capacidade de adsorção do ^{AB}Fe .....** 182
5.5.1 Testes de descoloração do corante catiônico Azul de Metileno – Diferentes Parâmetros..... 182
5.5.2. Massa do adsorvente..... 185
5.5.3. pH do meio 186
5.5.4. Tempo de Equilíbrio 189
5.5.5. Concentração inicial..... 191
5.5.6. Temperatura..... 191
5.5.7. Cinética de Adsorção..... 193

5.5.8. Isotermas de adsorção 195
5.5.9. Termodinâmica de Adsorção 200
5.6. **Caracterização das nanopartículas metálicas** 203
5.6.1. AuNPs com diferentes razões citrato/Au. 203
5.6.2. AuNPs com com diferentes agentes redutorescom com diferentes extratos de plantas 210
5.6.3. Nanopartículas bimetálicas de ouro e Paládio 216
5.6.4. AgNPs 221
5.7. **Estudos de catálise plasmônica com os corantes azul de metileno e violeta cristal** 224
CONCLUSÕES 233
PERSPECTIVAS FUTURAS 235
REFERÊNCIAS 236
APÊNDICE A– Tipos de corantes e suas aplicações 253
APÊNDICE B– Teste quantitativo de Folin-Ciocalteu 254
APÊNDICE C– Metodologias dos testes qualitativos dos extratos estudados 256
APÊNDICE D– Análises termogravimétricas dos adsorventes desenvolvidos 258
APÊNDICE E– Resultado e memória de cálculo do resultado de EDX da amostra ^{BT}Fe-MCM-41-NH_2-02 262
APÊNDICE F– Gráfico da absorvância no λ_{max} = 464 nm versus concentração (curva de calibração para o alaranjado de metila) 263
APÊNDICE G– Parâmetros cinéticos para a adsorção do alaranhado de metila no ^{BT}Fe-MCM-41-NH_2-02 264
APÊNDICE H– Parâmetros isotérmicos para a adsorção do alaranjado de metila no ^{BT}Fe-MCM-41-NH_2-02 266
APÊNDICE I– Gráfico da absorvância no λ_{max} = 663 nm versus concentração (curva de calibração para o azul de metileno) 267
APÊNDICE J– Parâmetros cinéticos para a adsorção do azul de metileno no ^{AB}Fe 268
APÊNDICE K– Parâmetros isotérmicos para a adsorção do azul de metileno no ^{AB}Fe 269
APÊNDICE L– Tabela com os resultados de DLS 271
APÊNDICE M- HPLC-DAD 272
APÊNDICE N- HPLC-MS 288

INTRODUÇÃO

Os corantes naturais têm sido aplicados desde a antiguidade para múltiplas finalidades, principalmente na área de tingimento têxtil. A demanda e os custos excessivos de extração de corantes naturais levaram à descoberta de corantes sintéticos a partir de compostos petroquímicos. No ano de 2018, cinco grandes indústrias, expostas na Figura 1, são conhecidas como as maiores responsáveis pelo descarte de corantes no meio ambiente. A indústria têxtil (54 %) emite a maior quantidade de águas residuais, contribuindo com mais da metade de todas as emissões globais. A quantidade exata de efluente de corante liberada de cada setor no meio ambiente é desconhecida, mas acredita-se que seja grande o suficiente para constituir séria preocupação ambiental (Katheresan, *et al.*, 2018).

Figura 1: Indústrias responsáveis pela presença de corantes nos efluentes.



Fonte: Katheresan, *et al.*, 2018 (Adaptado pela autora).

No Brasil, a indústria têxtil tem grande valor socioeconômico, sendo esse setor o segundo maior empregador da indústria de transformação, com aproximadamente 1,6 milhões de empregados diretos. Além de o país ser o 5º maior produtor mundial de produtos têxteis. Mas apesar de todos os benefícios econômicos, esse segmento

industrial possui a grande desvantagem de ser um dos maiores consumidores de água, quando se compara os diferentes setores industriais (Abit, 2016).

O descarte dos efluentes têxteis sem tratamento nos ambientes aquáticos pode levar rapidamente ao esgotamento do oxigênio dissolvido, tendo como consequência o desequilíbrio desse ecossistema. A presença de corantes nessas águas impede a penetração da luz solar nas camadas mais profundas, alterando a atividade fotossintética do meio, resultando em deterioração da qualidade da água, diminuindo a solubilidade de oxigênio, e resultando em efeitos tóxicos sobre a fauna e flora aquática. A estrutura aromática e complexa dos corantes incluindo seus produtos de decomposição é tóxica, carcinogênica ou mutagênica para os seres humanos e outras formas de vida (Lalnunhlili *et al.*, 2016).

Um método físico-químico que tem sido muito estudado para tratar efluentes com este tipo de contaminante é a adsorção. Por isso a primeira parte do trabalho foca nesse processo, pois apresenta diversas vantagens, como: alta eficiência, facilidade de aplicação, baixo custo, capacidade de regeneração, e por ser um processo seguro e ambientalmente amigável, já que não gera resíduos tóxicos ou poluentes durante a operação. É uma técnica muito utilizada em indústrias têxteis, mas uma das críticas desse processo é de que há apenas a transferência do contaminante de fase.

Por isso, a segunda parte do trabalho visa à degradação do poluente através da catálise plasmônica. A catálise plasmônica é um processo que envolve a utilização de nanopartículas metálicas que, quando expostas a um campo eletromagnético de alta frequência, geram plásmons (oscilações coletivas dos elétrons na superfície da nanopartícula). Esses plásmons podem interagir com os corantes presentes no efluente, promovendo a degradação dos mesmos. A vantagem da catálise plasmônica é que ela pode ser realizada sob condições ambientais brandas (temperatura ambiente e pressão atmosférica) e com baixo consumo de energia.

Visando a remediação de efluentes contaminados com corantes essas duas técnicas foram escolhidas e ainda com o objetivo do desenvolvimento de um trabalho ainda mais focado na área ambiental, os materiais produzidos foram sintetizados por rotas ambientalmente amigáveis. O desenvolvimento de materiais por síntese verde é importante para alcançar a sustentabilidade ambiental, econômica e social, e para impulsionar a inovação tecnológica, por isso, buscou-se trabalhar com matérias

primas facilmente encontradas no Brasil como chá da espécie *Camellia sinensis*, extrato de Colônia (*Alpinia zerumbet*) e extrato de semente de açaí (*Euterpe oleracea*).

O Brasil é um país atrativo para pesquisas na área da síntese verde, pois apresenta uma grande biodiversidade, recursos naturais e fontes renováveis que podem ser utilizados na produção de materiais de forma mais sustentável. Além disso, o país enfrenta desafios ambientais e sociais, como a poluição e o acesso a recursos, o que torna a síntese verde uma área de grande interesse para a pesquisa e desenvolvimento. Assim, a contribuição dessa tese é no desenvolvimento de materiais adsorventes e catalisadores sustentáveis para aplicação em remedição de corantes poluentes por adsorção ou catálise plasmônica.

1. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

1.1. Tratamento de efluentes têxteis

As indústrias têxteis geram grandes quantidades de águas residuais com altas concentrações de corantes, contendo uma gama diversificada de poluentes persistentes. Mais de 10.000 corantes sintéticos e pigmentos são amplamente utilizados nas indústrias têxtil e de papel, que tem um impacto negativo significativo no meio ambiente e na saúde do ser humano (Al-tohamy *et al.*, 2020).

Os corantes têxteis se enquadram na categoria de contaminantes de preocupação ambiental, estão constantemente sendo introduzidas no ambiente devido às atividades antropogênicas.

Esses produtos químicos tóxicos são transportados por longas distâncias juntamente com águas residuais. Eles então permanecem na água e no solo por longos períodos de tempo, apresentando sérios riscos à saúde dos organismos vivos, bem como a atividade fotossintética das plantas aquáticas, resultando no desenvolvimento de condições anóxicas para a fauna e flora aquáticas (Dutta; Bhattacharjee, 2022).

Existem várias abordagens de tratamento para o melhor gerenciamento de águas residuais têxteis com vista a trabalhar a segurança para o meio ambiente. Na Tabela 1 encontram-se um resumo sobre as metodologias conhecidas para tratamento de efluentes têxteis.

O Conama (Conselho Nacional do Meio Ambiente), órgão máximo que rege a legislação ambiental brasileira, estabelece na Resolução nº 430/11 sobre condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos de água, esta resolução altera e complementa a Resolução Conama nº 357/05. Nesse documento estão dispostas as classes dos corpos receptores, e isso é de grande importância, visto que o lançamento de efluentes deve obedecer a certas disposições gerais como disposto no artigo 5°, os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características de qualidade em desacordo com as metas obrigatórias progressivas, intermediárias e finais, do seu enquadramento.

Tabela 1: Tratamentos existentes para gerenciamento de águas residuais têxteis.

Método de tratamento	Vantagens	Desvantagens	Referências
Físicos			
Adsorção	Design simples; Operação fácil; Requer poucos reagentes	Produção de lama; Custo do material adsorvente	BURAKOV *et a*l.,2018; JADHAV *et al*., 2021; BRIÃO *et al.*, 2018; MADAN *et al.*, 2019; SOUZA *et al.*, 2021.
Troca iônica	Baixo custo; Boa regeneração; Flexibilidade; Alta eficiência	Entupimento de superfície; Incrustação de minerais.	AHMAD *et al.*, 2015; AKPOMIE E CONRADIE,2021
Filtração por membrana	Simples e Eficaz; Exige menos pressão; Alta qualidade; Consome menos energia.	Substituição periódica da membrana; Taxa de separação baixa.	SAMSAMI *et al.,*2020; CHERYAN, 1998; WANG *et al.*,2020a,2020b; DASGUPTA *et al*.,2015a
Floculação- Coagulação	Econômica; Alta eficiência.	Dependente do pH; Produção de lodo concentrado.	KISHOR *et a*l.,2021; KATHERESAN *et a*l.,2018; MATHURAM *et al.*,2018; AL-MUTAIRI, 2006.
Coagulação eletrocinética	Baixa produção de lodo; Baixo custo; Facilidade de operação	Gera liberação de hidrogênio	SHARMA E VERMA, 2017; HAMAD *et al.*, 2018; SAMSAMI *et al.*, 2020.
Químicos			
Fotocatálise	Sem produção de lodo; Bom rendimento em condições adversas.	Alto Custo; Dependente do pH; produzem substâncias tóxicas.	ABDEL-MONIEM *et al*.,2021; ZHAO *et a*l.,2022.
Fenton e Foto-Fenton	Sem produção de lodo; Bom rendimento em condições adversas.	Alto Custo; Dependente do pH; produzem substâncias tóxicas	XIANG *et al.,*2021; ZHONG *et al*.,2021.
Ozonização	Sem produção de lodo; Bom rendimento em condições adversas.	Alto Custo; Dependente do pH; produzem substâncias tóxicas	XIANG *et al*.,2020; ZHONG *et al.,*2021.
Processo de Oxidação eletroquímica	Sem produção de lodo; Não requer adição de produtos químicos	Alto Custo de eletricidade; menos eficaz	PALAS etal., 2019; YADAV *et al*.,2019; DORIA *et al*.,2020.
Biológicos			
Degradação assistida por enzimas	Baixo custo usando enzimas industriais; eficiência	Alto custo utilizando enzimas puras; desativação do catalisador	RIEGAS-VILLALOBOS *et al.*,2020; MISHRA E MAIITI 2019.
Degradação assistida por bactérias	Facilidade de cultivo	Compostos derivados mutagênicos e carcigênicos	CHEN etal.,2021ª; ALI *et al*.,2019; GUO *et al*.,2020
Degradação assistida por levedura	Taxa rápida de crescimento; capacidade de tolerar condições adversas	Apenas alguns relatos	KHAN *et al.*, 2013; ALI *et al*.,2018,2020
Degradação assistida por algas	Alta capacidade para ligação; Grande superfície; ecologicamente correto	Sob condição atmosférica padrão	KULKARNI *et al.*,2018; PATIL *et al.*,2015; MOHAN *et al.,*2002

Fonte: Yagub *et al.*, 2014; Al-tohamy *et al.*, 2021 (Adaptado pela autora).

A legislação aborda especificamente sobre COT (carbono orgânico total), DBO (demanda bioquímica de oxigênio), OD (oxigênio dissolvido), propriedades que são alteradas pelo descarte indevido de corante nas águas. Mais especificamente sobre corantes estão indicadas as seguintes condições: águas doces e salinas classificadas como o tipo Classe 1, os corantes provenientes de fontes antrópicas devem estar virtualmente ausentes (que não é perceptível pela visão, olfato ou paladar), enquanto que para águas doces classificadas como do tipo Classe 2, não é permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais. As águas salinas do tipo Classe 2 indicam que corantes provenientes de fontes antrópicas devem estar virtualmente ausentes. Em águas doces classe 3, as substâncias que possam apresentar gosto ou odor devem estar virtualmente ausentes, em águas salinas classe 3, os corantes devem estar virtualmente ausentes. E em águas doces classe 4, o odor e o aspecto são não objetáveis.

A potabilidade da água para consumo humano é disciplinada atualmente na Portaria 05/17, nela está disposta a tabela de padrão organoléptico de potabilidade e é onde se indica que o valor máximo permitido de cor aparente é de 15 unidade Hazen (mg Pt-CoL^{-1}) (Ministério da saúde, 2017).

1.2. Corantes

Os corantes são caracterizados por sua capacidade de absorver a luz visível (400 a 700 nm), e é por este motivo que apresentam cor. Podem ser usados para dar cor a uma grande variedade de materiais tais como, tecidos, papéis, curtumes, penas, cabelos e alimentos, mantendo um alto grau de permanência e estabilidade no objeto tingido. Sendo a sua aplicação mais importante em fibras têxteis e tecidos (Leal, 2011).

Essas substâncias podem ser classificadas de acordo com as suas características de aplicação ou tendo por base a sua estrutura química (antraquinona, nitro, azo, etc.). A natureza da fibra é muito importante, porque a sua estrutura determina o tipo de corante a ser utilizado e o seu método de aplicação. A

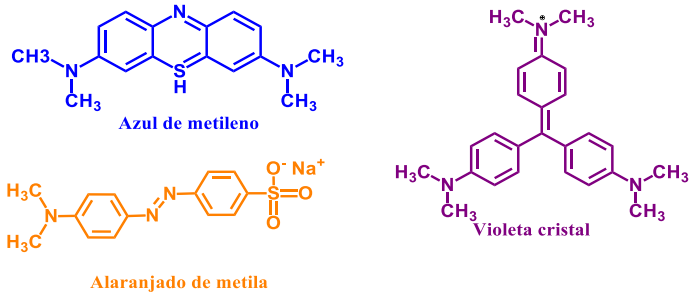
classificação dos corantes em função da sua estrutura química é baseada na divisão da sua estrutura em dois grupos: cromóforo e auxocromo.

Os grupos cromóforos são responsáveis pela cor do corante que resulta da absorção de radiação visível. Estes grupos são constituídos por um sistema de ligações duplas conjugadas, e, juntamente com os grupos funcionais (auxocromos), que são substituintes doadores ou receptores de elétrons, são responsáveis pela cor e intensidade da mesma. Sendo os cromóforos mais comuns os grupos –C=C–, –C=N–, –C=O–, –N=N–, $–NO_2$ e –NO. Os auxocromos mais aplicados são os grupos $–NH_2$, $–NR_2$, –NHR, –COOH, $–SO_3H$, –OH e $–OCH_3$.

Existem muitos tipos de corantes sintéticos e eles podem ser classificados com base em sua estrutura molecular, conforme sumarizado no apêndice A dessa tese.

A Figura 2 mostra a estrutura dos diferentes corantes que serão estudados nesse trabalho.

Figura 2: Estrutura molecular dos corantes estudados na tese.



Fonte: A autora, 2020.

Os corantes têxteis comprometem a estética dos corpos de água, pois aumentam a demanda de oxigênio bioquímico e químico, prejudicam a fotossíntese, inibem o crescimento de plantas, entram na cadeia alimentar, proporcionam recalcitrância e bioacumulação, e potencialmente apresentam toxicidade, mutagenicidade e carcinogenicidade. (Mudhoo *et al.*, 2020; Patil *et al.*, 2022)

Além disso, um grande problema desses corantes, é que a sua degradação quando realizada de maneira incompleta pode gerar subprodutos altamente tóxicos ao homem e aos organismos aquáticos. Portanto, devido a sua toxicidade e persistência no meio ambiente, a remoção desses corantes das águas residuárias tornou-se questão de grande interesse da comunidade cientifica e dos órgãos ambientais.

Os impactos negativos dos corantes têxteis na saúde humana já são bem descritos na literatura. A ingestão ou inalação de corantes têxteis pode causar irritação na pele e nos olhos, especialmente se forem expostos à poeira (Clark, 2011). Trabalhadores que manuseiam corantes reativos correm o risco de desenvolver reações alérgicas, como dermatite de contato, conjuntivite alérgica, rinite e asma ocupacional (Hanger, 2003).

Devido ao seu amplo uso na indústria têxtil, de papel e indústrias de couro, os corantes azo derivados de benzidina e seus derivados têm sido minuciosamente investigados quanto à sua toxicidade, que tem sido associada ao câncer de bexiga humana (Tounsadi *et al.*, 2020).

Nos mamíferos, a microflora intestinal metaboliza os corantes azo em suas aminas parentais, que são facilmente absorvidos pelo intestino, e sua presença na urina de seres humanos e animais foi documentada (Amin *et al.*, 2016). Devido ao uso generalizado de corantes, eles podem ser detectados no ambiente e acumulam-se fisiologicamente ao longo da cadeia alimentar na flora de água doce, como peixes e algas, conforme relatado por Hossain (2018) (Al-tohamy *et al.* 2022).

O alaranjado de metila é um corante azo solúvel em água, que é bastante utilizado nas indústrias têxtil, gráfica, papeleira, farmacêutica, alimentícia e em laboratórios de pesquisa. Azocorantes são substâncias orgânicas cancerígenas bem conhecidas. Quando corantes da classe do alaranjado de metila inadvertidamente entra no corpo através da ingestão, metaboliza-se em aminas aromáticas por microrganismos intestinais. Além disso, outros estudos indicam que no fígado também pode haver a catálise da clivagem redutora da ligação azo para produzir aminas aromáticas, podendo levar a problemas intestinais, até mesmo o câncer (Mittal *et al.*, 2007).

O azul de metileno é um corante químico amplamente utilizado em várias aplicações, incluindo na indústria têxtil, em laboratórios e na medicina. O azul de metileno e seus metabólitos, incluindo o Azure B, foram estudados quanto a seus possíveis efeitos à saúde humana. A exposição a altas doses de azul de metileno pode levar a efeitos tóxicos agudos, incluindo danos ao fígado e aos rins. Além disso, a inalação ou exposição prolongada a concentrações significativas de azul de metileno pode causar irritação nos olhos, pele e trato respiratório (Al-tohamy *et al.* 2022).

O violeta cristal é um corante sintético frequentemente empregado em diversas aplicações, como tingimento de tecidos, coloração de produtos cosméticos e produtos

farmacêuticos, além de ser usado em laboratórios para coloração de amostras biológicas. O violeta cristal (corante triarilmetano) é apontado como uma substância altamente cancerígena, pois tem sido associada a doenças de sarcoma celular em uma variedade de órgãos, incluindo a vagina e a bexiga (Lellis *et al.*, 2019). Além disso, o cristal violeta tem o potencial de causar cistite, irritação da pele e do sistema digestivo, bem como insuficiência respiratória e renal em humanos (Mani; Bharagava, 2016).

As fábricas têxteis em todo o mundo, que secretamente despejam corantes venenosos em cursos d'água devido à demanda de exportação barata, estão ameaçando o meio ambiente e a saúde humana. Por isso estudos nessa área são tão intensos e necessários, sendo imprescindíveis tecnologias de custo baixo ou de alta eficiência ou unindo esses dois objetivos.

1.3. Adsorção e materiais adsorventes

1.3.1. Adsorção

A adsorção é uma operação unitária que envolve o contato de uma fase sólida com uma fase fluida (líquida ou gasosa) (Ruthven, 1984). A discussão a seguir se concentrará na adsorção sólido-líquido.

A fase sólida é conhecida como adsorvente e a fase líquida é constituída pelo solvente (normalmente água) que contém um ou mais compostos a serem adsorvidos (os adsorvatos).

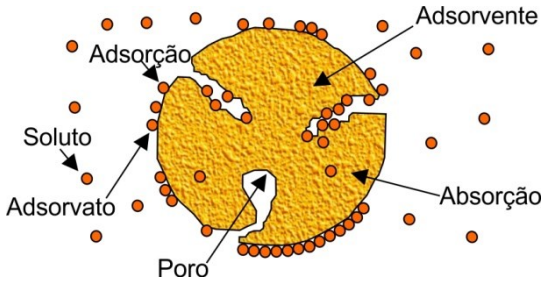
Nos átomos que compõem o material adsorvente, as forças estão geralmente balanceadas, resultando em uma configuração estável. No entanto, na superfície do material, os átomos podem estar expostos a uma pressão menor de outras moléculas do material, resultando em uma configuração menos estável. Essa diferença de estabilidade entre a superfície e o interior do material torna a superfície mais reativa e capaz de interagir com outras moléculas e íons no meio circundante. Como resultado, as moléculas ou íons adsorvatos podem se ligar à superfície do adsorvente por meio de forças de atração, como ligações químicas, dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio e

forças de Van der Waals. A adsorção então ocorre porque as forças de atração entre as moléculas ou íons adsorvatos e a superfície do adsorvente são mais fortes do que as forças de atração entre as moléculas ou íons no meio circundante. Essas forças de atração resultam na retenção dos adsorvatos na superfície do adsorvente, o que leva à sua remoção do meio circundante.

O adsorvato é atraído para o sólido e, conseqüentemente, os graus de liberdade e a energia livre da superfície são reduzidos. A transferência do adsorvato da fase líquida para a fase sólida continua até que o equilíbrio seja alcançado entre a quantidade de adsorvato adsorvido no adsorvente e a quantidade de adsorvato restante na solução. O grau de afinidade entre o adsorvente e o adsorvato determina essa distribuição nas fases líquida e sólida (Rouquerol *et al.*, 2014; Piccin *et al.*, 2017).

A diferença entre absorção e adsorção é que no primeiro as moléculas penetram no material, enquanto na adsorção, as moléculas interagem com a superfície do material , uma representação desses fenômenos pode ser observada na Figura 3 (Al-ghouti, 2020).

Figura 3: Representação esquemática dos fenômenos de adsorção e absorção em um sistema sólido-líquido.



Fonte: Costa, 2019 (Adaptado pela autora – poro fora de escala).

A adsorção é geralmente descrita como um processo de quimissorção ou fisissorção com base na força de interação entre o adsorvato e o substrato (Sims *et al.*, 2019). Se houver transferência de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, então, é uma adsorção química ou quimiossorção. Neste caso, a adsorção é de alta energia, variando de 80 a 450 kJ mol^{-1} (Piccin, *et al.*, 2017). Devido à força de interação, a adsorção química, o processo de dessorção é pouco favorecido, as interações podem ocorrer principalmente por ligações iônicas ou covalentes.

Caso contrário, se nenhuma troca de elétrons for observada, ocorrerá uma adsorção física ou fisissorção. Neste caso, as energias de adsorção são baixas,

menores que 20 kJ mol^{-1} e, conseqüentemente, a dessorção é possível e o processo pode ser reversível e multicamadas podem ser formadas. Na fisissorção, as interações podem ser eletrostáticas, ligações hidrogênio, van der Waals ou dipolo-dipolo. Essa classificação entre a adsorção física e química é um comportamento geral, mas não é uma regra e cada caso deve ser examinado separadamente (Piccin *et al.*, 2017).

Existem vários fatores que influenciam e controlam a adsorção, dentre os quais, a natureza do adsorvente, adsorvato e as condições de adsorção. Os principais fatores que influenciam esse processo são: área específica e distribuição do tamanho dos poros, propriedades do adsorvato, temperatura, efeito do pH na distribuição de espécies e na superfície do adsorvente (Nascimento *et al.*, 2014).

Segundo Borba *et al.* (2006), a adsorção é caracterizada como uma das tecnologias mais efetivas nos processos de tratamento de águas e efluentes, na purificação e desidratação de gases e como meios de fracionamento de fluidos que são difíceis de separar por outros processos. A adsorção é amplamente utilizada para remover contaminantes que se encontram em baixas concentrações na solução de líquidos ou gases, na remoção de poluentes, recuperação de solventes, entre outros, apresentando como vantagens um baixo consumo de energia, a não necessidade de uso de outros componentes para auxiliar a separação, e é considerada uma tecnologia mais econômica (Pagliari, 2016).

Particularmente, a adsorção em fase líquida é usada para remover compostos recalcitrantes de efluentes (corantes, metais pesados, fenóis, fármacos e outros), para recuperar metais valiosos de lixiviados (ouro, prata, cobalto e outros) e para purificar produtos durante o processamento industrial (combustíveis, sucos, licores, vinhos e outros). Para todas essas aplicações, a obtenção, modelagem, e a interpretação das isotermas de equilíbrio são um estudo chave e fundamental (Piccin *et al.*, 2017).

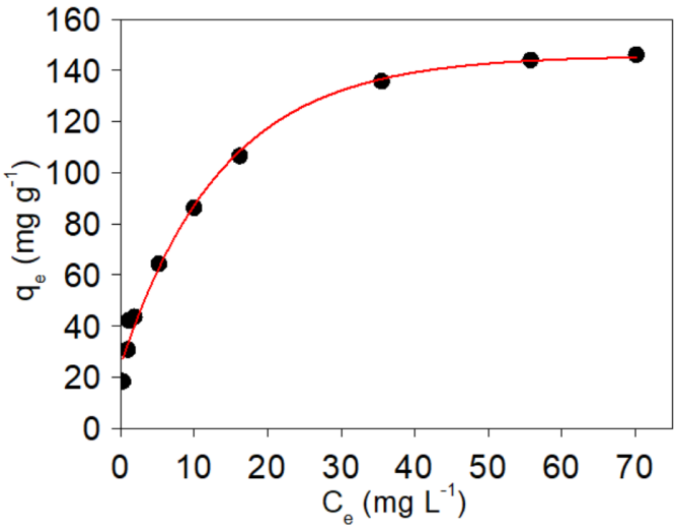
As isotermas de equilíbrio fornecem parâmetros para tomada de decisão do pesquisador em relação à capacidade de adsorção de um adsorvente particular, dá uma ideia de como a interação adsorvente-adsorvato ocorre, e fornecem meios para encontrar parâmetros termodinâmicos, entre outros.

1.3.2. Isotermas de Adsorção

Quando uma determinada quantidade de adsorvente entra em contato com um dado volume de líquido contendo um adsorvato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado.

Gráficos envolvendo a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) versus a concentração do adsorvato no equilíbrio (C_e), podem ser gerados a partir de dados experimentais (Figura 4). Um determinado número de testes de adsorção é realizado, sendo usada uma massa fixa de adsorvente e variando-se a concentração inicial de adsorvato em cada teste. Aplicando um ajuste com equações típicas de isotermas (discutidas no item 1.5.1), tem-se que essa relação q_e versus C_e pode ser expressa na forma de uma função matemática, e a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente (q_{max}) pode ser determinada experimentalmente (Cooney, 1999), além de outros parâmetros que fornecem informações acerca do processo de adsorção estudado.

Figura 4: Exemplo de uma isoterma de adsorção.



Fonte: A autora, 2023.

Para obter os valores da concentração residual de adsorvato (C_e) após o equilíbrio ser atingido, usam-se técnicas analíticas (dependendo do adsorvato utilizado) tais

como cromatografia gasosa ou líquida, espectroscopia no ultravioleta ou visível, espectroscopia de absorção ou emissão, ou outros meios adequados. Já para obter valores de q_e, deve-se fazer um balanço de massa, em que a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução.

Em termos matemáticos temos que:

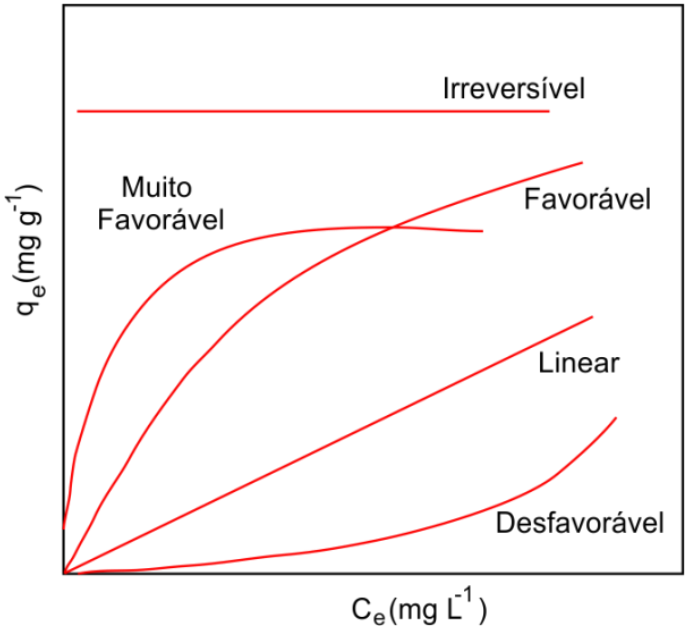
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)\ V}{m} \qquad (1)$$

Onde, q_e: capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}); C_o: concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1}); C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}); V: volume inicial da solução (L); m: massa inicial do adsorvente (g).

Após as determinações de q_e e C_e, pode-se construir um gráfico com os valores de q_e na ordenada e C_e na abscissa, o qual tem como resultado um gráfico de isoterma de adsorção (Figura 4). A palavra isoterma está relacionada com o fato de que os ensaios são realizados em temperatura constante. Pode-se, naturalmente, repetir os testes de batelada, em diferentes temperaturas constantes e, desse modo, gerar outro conjunto de dados q_e versus C_e para cada temperatura (Kinniburgh, 1986).

Assim, as isotermas são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, em uma determinada temperatura. Os gráficos assim obtidos podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção como demonstrado na Figura 5.

Figura 5: Possíveis formatos de isotermas de adsorção.



Fonte: Marsolla, 2015 (Adaptado pela autora).

As diversas formas de isotermas podem informar sobre a natureza e as características do processo de adsorção.

A isoterma linear diz que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já a isoterma favorável nos informa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Enquanto a isoterma irreversível nos revela que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e a desfavorável que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, respectivamente (Moreira, 2008).

Muitas equações matemáticas foram desenvolvidas para descrever as isotermas, e envolvem dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de q_e versus C_e. Dentre essas, podemos citar as equações de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin–Radushkevich (D-R), Redlich-Peterson (R-P), Koble-Corrigan (K-C) e Fritz- Schulnder (F-S) (Kayranli, 2011). Em seguida serão descritas mais detalhadamente as isotermas mais empregadas para adsorção de corantes em materiais sólidos.

O modelo de Langmuir é aplicado para adsorção em monocamada. Cada sítio de adsorção pode conter apenas uma molécula de adsorvato, todos os sítios são energeticamente idênticos e a superfície é uniforme. A equação 2 representa a isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1+K_L C_e} \qquad (2)$$

q_e representa quanto corante foi adsorvido por grama de adsorvente (mg g^{-1}); q_m é um conceito teórico para a capacidade máxima de adsorção, quando as moléculas de adsorvente cobrem completamente a superfície da monocamada (mg g^{-1}); K_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}) e C_e representa a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

O fator de separação ou parâmetro de equilíbrio, R_L, também é um parâmetro importante, pois determina a viabilidade de adsorção para uma determinada concentração inicial de corante C_0:

$$R_L = \frac{1}{1+ K_L C_0} \qquad (3)$$

Com base em Ho e McKay (1998) as condições de adsorção podem ser lidas da seguinte forma: se $0<R_L<1$, então a adsorção é favorável; se $R_L>1$ então a adsorção é desfavorável; se $R_L=1$ então a adsorção é linear e se $R_L=0$ então a adsorção é irreversível.

O modelo proposto por Freundlich descreve o fenômeno reversível e um processo de adsorção não ideal, que não se restringe à formação de monocamadas. Nesse modelo de isoterma, o calor de adsorção e as afinidades não são uniformemente distribuídos. A expressão da isoterma de Freundlich inclui a heterogeneidade da superfície, bem como a distribuição exponencial dos sítios ativos e a energias dos sítios ativos (Ghouti, *et al.*, 2020).

O modelo de isoterma de Freundlich pode ser expresso como a seguinte equação:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \qquad (4)$$

K_F (mg g^{-1})(mg L^{-1})$^{-1/n}$ é a constante de Freundlich que representa a capacidade de adsorção, 1/n é o fator de heterogeneidade, a magnitude de 1/n quantifica a

favorabilidade da adsorção e o grau de heterogeneidade da superfície adsorvente (Piccin *et al.*, 2017).

Quando 1/n é maior que zero (0 < 1/n < 1) a adsorção é favorável, quando 1/n é maior que 1, o processo de adsorção é desfavorável, e é irreversível quando 1/n = 1.

O modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) considera que o tamanho do adsorvente é comparável ao tamanho do microporo, e a relação de equilíbrio de adsorção para uma dada combinação adsorvato-adsorvente pode ser expressa independentemente da temperatura usando o potencial de adsorção (ε), representado pela seguinte equação:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \qquad (5)$$

A isoterma D-R assume uma distribuição do tipo Gaussiana para a característica curva e o modelo pode ser descrito pela Eq. 6.

$$Q_e = q_m \exp(-\beta\, \varepsilon^2) \qquad (6)$$

onde q_m representa a capacidade máxima de adsorção para a formação de monocamada (mg g^{-1}); β dá a energia livre de sorção média e E (KJ mol^{-1}) representa a energia média livre por molécula de adsorvato (para remover uma molécula de sua localização no espaço de sorção até o infinito), E (kJ mol^{-1}), pode ser calculado pela equação:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \qquad (7)$$

E representa, portanto, a mudança de energia que ocorre quando um mol de íons é transferido da solução para a superfície do sólido. Quando E está na faixa de 1-8 KJ mol^{-1} é classificado como adsorção física. Quando o valor de E está entre 8 e 16 KJ mol^{-1}é classificado como adsorção por troca iônica. Quando o valor de E está na faixa de 18-40 KJ mol^{-1} é indicativo de quimissorção.

A equação da isoterma de Temkin assume que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminui linearmente com a cobertura devido às interações adsorvente-adsorbato e que a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme das energias de ligação, até a máxima energia de ligação. O modelo de isoterma de Temkin pode ser expresso de acordo com a equação 8:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(a_T C_e) \qquad (8)$$

a_T (L mg^{-1}) significa constante de ligação de equilíbrio da isoterma de Temkin; b_T representa a constante de Temkin em relação ao calor de adsorção (equivalente a -ΔH de adsorção em kJ mol^{-1}).

O modelo de isoterma de Redlich-Peterson (R-P) é usado para representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentração e pode ser aplicado em sistemas homogêneos ou heterogêneos devido à sua versatilidade. A isoterma de Redlich-Peterson (R-P) é um modelo de adsorção empírica de três parâmetros que incorpora elementos das isotermas de Langmuir e Freundlich, sendo descrito pela equação 9.

$$q_e = \frac{A_{RP} C_e}{1 + B_{RP} C_e^g} \qquad (9)$$

A_{RP} e B_{RP} são as constantes da isoterma de Redlich–Peterson (L g^{-1}; (L $mg^{-1})^g$ e g: expoente de Redlich–Peterson que pode variar de 0 a 1.

O modelo de Koble-Corrigan é um modelo empírico de três parâmetros baseado na combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich, sendo descrito pela equação 10.

$$q_e = \frac{A_{KC} C_e^p}{1 + B_{KC} C_e^p} \qquad (10)$$

A_{KC}: Constante da isoterma de Koble–Corrigan (mg g^{-1}) (L $mg^{-1})^p$; p: Constante de Corrigan; B_{KC}: Constante da isoterma de Koble–Corrigan (L $mg^{-1})^p$.

A isoterma de Fritz-Schlünder é de quatro parâmetros e consiste nas isotermas de Langmuir-Freundlich. A equação da isoterma é a seguinte:

$$q_e = \frac{A_{FS} C_e^{\alpha}}{1 + B_{FS} C_e^{\beta}} \qquad (11)$$

onde α e β são os expoentes da equação (α e β ≤ 1).

A_{FS}: Constante de isoterma de Fritz–Schlünder; α: constante do modelo de Fritz–Schlünder; B_{FS}: Constante de isoterma de Fritz–Schlünder; β: constante do modelo de Fritz–Schlünder.

1.3.3. Cinética de adsorção

Os estudos de equilíbrio são importantes para a determinação da eficácia do processo de adsorção, mas é necessário relacionar o efeito do tempo nas interações entre adsorvente e adsorvato através de estudos de cinética de adsorção. Estes estudos têm por objetivo a correlação matemática de dados experimentais, visando estabelecer hipóteses sobre os fatores determinantes da velocidade de adsorção e elucidar os mecanismos envolvidos (Caroni, 2009).

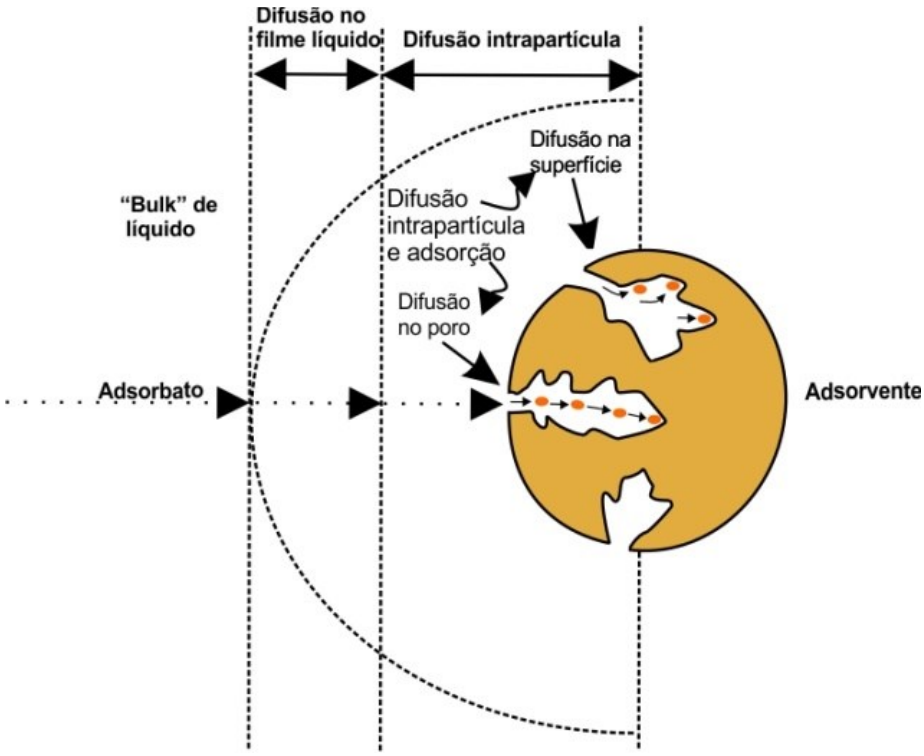
A cinética de adsorção em adsorventes sólidos é expressa como a taxa de remoção do adsorvato da fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos poros até as regiões mais interiores desta partícula. Em princípio, a cinética de adsorção acontece em três regiões diferentes e é dividida em quatro etapas distintas, sendo elas a (1) difusão de moléculas da fase contínua para a região de interface (difusão externa); (2) difusão das moléculas através do filme que envolve as partículas de adsorvente para a superfície dessas (difusão superficial); (3) difusão das moléculas para o interior dos poros (difusão interna); (4) adsorção do adsorvato no sítio ativo do adsorvente (adsorção/dessorção em processos elementares). Entre as quatro etapas existentes, a última é a que ocorre de forma mais rápida e o seu efeito na cinética do processo é, portanto, negligenciável. As etapas descritas acima podem ser observadas na figura 6.

Vários modelos são relatados na literatura, na tentativa de descrever quantitativamente o comportamento cinético durante o processo de adsorção e definir a etapa determinante na cinética da reação.

Dentre os modelos cinéticos mais comumente utilizados na literatura destacam-se o modelo de pseudo-primeira-ordem (PPO- modelo de Lagergren), o modelo pseudo-segunda-ordem (PSO- modelo de Ho), o modelo de difusão intraparticula

(modelo de Weber e Morris) e a equação de Elovich (Lagergren, 1898; Ho e Mckay, 1999; Weber *et al.*,1963; Zeldowitsch, 1934).

Figura 6: Mecanismos de transporte envolvidos na cinética do processo de adsorção.



Fonte: Vale, 2018 (Adaptado pela autora).

Quando a etapa determinante da velocidade de adsorção precede a difusão superficial, a cinética, na maioria dos casos, segue a equação de pseudo-primeira ordem. Embora este modelo tenha sido desenvolvido por Lagergren em 1898, ela é uma das expressões mais populares e tem sido amplamente utilizada na correlação de dados experimentais. Essa equação de pseudo-primeira ordem descreve a cinética de adsorção a partir da capacidade de adsorção de um sólido e é expressa através de:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad (12)$$

Onde:

k_1: constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

q_e e q_t: são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente (mg g^{-1}).

Após a integração da equação 12 e aplicação das condições iniciais $q_t = 0$ e t = 0; e condições de contorno $q_t = q_t$, t = t, obtém-se a equação 13.

$$q_t = q_e\left(1 - e^{(-k_1.t)}\right) \qquad (13)$$

Outro modelo cinético, também baseado na capacidade de adsorção de um sólido, é o modelo cinético de pseudo-segunda ordem desenvolvido por Ho em 1995. Esse modelo envolve vários processos: forças eletrostáticas e reações químicas entre os sítios de ligação e os adsorvatos e a velocidade é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida. A equação cinética é expressa como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad (14)$$

Onde:

k_2: constante cinética de pseudo-segunda ordem (g mg^{-1} min^{-1})

Como mencionado, as superfícies sólidas são raramente homogêneas, assim, além das reações químicas entre o adsorvente e o adsorvato, os efeitos do fenômeno de transporte na porção interna do adsorvato devem ser considerados. Adicionalmente, no caso de uma fisissorção, geralmente considerada uma reação instantânea, a cinética de adsorção é controlada pela difusão superficial e/ou pela difusão interna.

De acordo com Weber e Morris (Weber; Morris, 1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (k_d) pode ser definido pela equação 15.

O valor de k_d pode ser obtido da inclinação da reta e o valor de C da interseção da curva do gráfico q_t versus $t^{0,5}$. Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite.

$$q_t = K_d t^{0,5} + C \qquad (15)$$

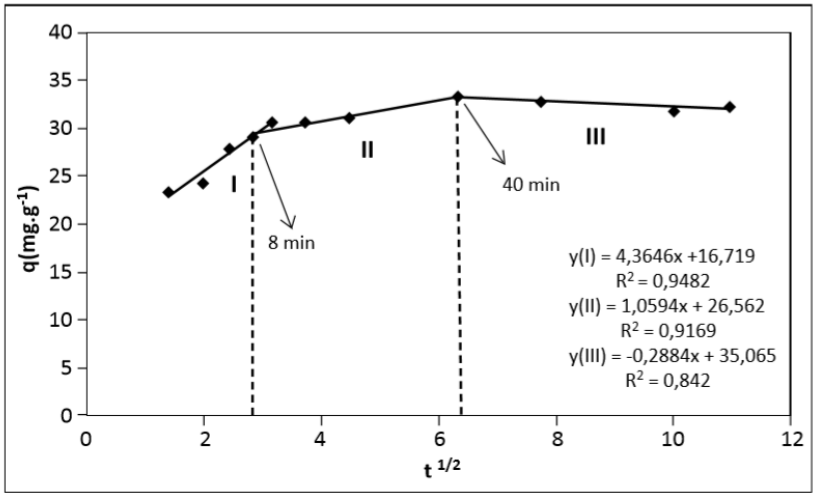
Onde:

q_t: quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}) no tempo t (min).
k_d: coeficiente de difusão intrapartícula (mg $g^{-1}min^{-0,5}$);
C: constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1})

O modelo de difusão intrapartícula propõe que o processo de adsorção ocorre em três fases: (I) uma adsorção rápida e superficial na superfície do adsorvente; (II) uma adsorção mais lenta, em que a difusão intrapartícula se torna a etapa limitante; e (III) uma fase de equilíbrio final, na qual a difusão intrapartícula diminui devido à baixa concentração do adsorbato no líquido e à menor disponibilidade de sítios ativos.

Visando exemplificar, o estudo feito por Sousa neto *et al.*, 2011, mostra as etapas envolvidas na adsorção de Cu^{2+} sobre a superfície do adsorvente bagaço de coco. Nesse trabalho, verificou-se que, para o intervalo de tempo de 2 - 40 minutos, a difusão intrapartícula não foi o mecanismo predominante na adsorção, pois na etapa I observa-se que o coeficiente linear é diferente de zero, o valor de C é igual a aproximadamente 16,7 mg^{-1} g. O coeficiente de difusão para essa etapa é de k_d = 4,36 mg $g^{-1}min^{-½}$. Na etapa II, observa-se que há uma redução na constante de difusão, cujo valor encontrado foi de k_d = 1,05 mg $g^{-1}min^{-½}$ e o valor de C igual a 26,5 mg g^{-1}. Este efeito indica a diminuição da velocidade de difusão até alcançar o equilíbrio (etapa III) (Figura 7).

Figura 7: Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado à adsorção do Cu^{2+} em solução (100 mg L^{-1}) sobre o bagaço de coco.



Fonte: Sousa neto *et al.*, 2011.

A equação de Elovich foi desenvolvida por Zeldowitsch (1934) e foi usada para descrever a taxa de adsorção de monóxido de carbono em dióxido de manganês, que diminuiu exponencialmente com o aumento do gás adsorvido. Assim, a equação de Elovich é aplicada para determinar a cinética de quimissorção de gases em superfície heterogênea.

A equação de Elovich assume que as superfícies sólidas reais são energeticamente heterogêneas e que nem a dessorção nem interações entre as espécies adsorvidas podem afetar substancialmente a cinética de adsorção em baixa cobertura da superfície. Os efeitos cruciais da heterogeneidade energética na superfície no equilíbrio de adsorção nos sistemas gás/sólido foram demonstrados, mas a extensão do mesmo para um sistema líquido/sólido não é conhecida (Ferreira *et al.*, 2019).

Entretanto, esse modelo resultou em bom ajuste para a adsorção de corantes em soluções aquosas como nos trabalhos de Wu *et al.* (2009), utilizando quitosana para remover o corante reativo RR222; de Tseng *et al.* (2003), para remover o azul de metileno com carvão ativado a partir de madeira de Pinus; e de Tseng (2006), utilizando carvão ativado modificado com hidróxido de sódio para remover os corantes ácido azul 74, marrom básico e azul de metileno (Bonetto, 2016).

O modelo cinético de Elovich pode ser representado conforme a equação 16:

$$q_t = \frac{1}{a} ln\,(1 + abt) \qquad (16)$$

Onde:

a: constante de dessorção (mg $g^{-1}min^{-1}$);

b: taxa de adsorção inicial (g mg^{-1})

1.3.4. Parâmetros termodinâmicos de adsorção

Em sistemas de adsorção sólido-líquido, a estimativa dos parâmetros termodinâmicos é essencial. Em geral, a termodinâmica de adsorção é estudada pela estimativa da mudança de energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0), variação de entalpia padrão (ΔH^0) e variação de entropia padrão (ΔS^0) (Crini e badot 2008).

A partir destes parâmetros, é possível verificar se a adsorção é favorável, espontânea, endotérmica ou exotérmica. É possível obter informações sobre o grau de desordem da interface sólido-líquido durante a adsorção. Também, é possível inferir sobre a natureza da adsorção, ou seja, fisissorção ou quimissorção, e verificar se a operação é controlada por entalpia ou entropia (Ruthven 1984; Dotto *et al.* 2016a).

Os parâmetros termodinâmicos podem ser determinados usando a constante de equilíbrio (K_e), dependendo da temperatura. As variações de energia livre (ΔG^o), entalpia (ΔH^o) e entropia (ΔS^o), associadas ao processo de adsorção, são calculadas através das seguintes equações:

$$\Delta G° = -RTlnKe \qquad (17)$$

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \qquad (18)$$

$$ln\,Ke = -\frac{\Delta H°}{RT} + \frac{\Delta S°}{R} \qquad (19)$$

Após a aplicação das isotermas, as constantes de equilíbrio obtidas adquirem unidades e por isso a equação 20 abaixo é utilizada, visando transformar a constante de equilíbrio após o tratamento matemático em um parâmetro adimensional para que esse possa ser computado logaritmicamente, e para transformar K_L em K_e.

$$K_e = K_L \times MM_{ads} \times 10^3 \times 55{,}5 \qquad (20)$$

O gráfico de Van't Hoff de ln (K_e) versus 1/T fornece os valores numéricos de ΔH^o e ΔS^o de inclinação e interceptação, respectivamente (eq 18). Esta metodologia é utilizada em vários trabalhos para estimar os parâmetros termodinâmicos de adsorção (Crini; Badot 2008; Dotto *et al.* 2015a).

Os valores negativos de ΔG^0 mostram um processo espontâneo e favorável e quanto maior a magnitude ΔG^0 mais favorável e espontânea é a adsorção. Valores negativos de ΔH^0 indicam um processo exotérmico, enquanto valores positivos de ΔH^0 mostram um processo endotérmico. A magnitude de ΔH^0 pode dar uma ideia sobre as interações que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato. Na fisissorção, com as interações de van der Waals, o ΔH^0 geralmente é inferior a 20 kJ mol^{-1}, e com interações eletrostáticas varia de 20 a 80 kJ mol^{-1}, já as forças de ligação de quimissorção, o ΔH^0 podem ser entre 80 a 450 kJ mol^{-1}(Piccin *et al.*, 2017).

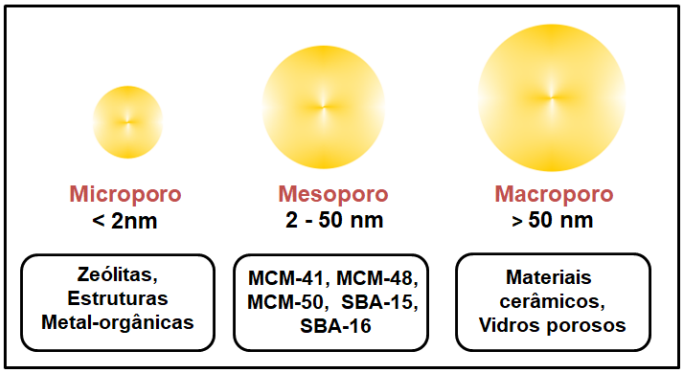
Em relação ao ΔS^0, valores negativos mostram uma diminuição dos graus de liberdade do sistema adsorvente-adsorvato, e valores positivos indicam aumento dos graus de liberdade e sugerem mudanças estruturais ou reajustes no complexo adsorvato-adsorvente. Se ΔH^0 contribuir mais que $T\Delta S^0$ para encontrar valores negativos de ΔG^0, a adsorção é um processo controlado por entalpia; caso contrário, se $T\Delta S^0$ contribuir mais do que ΔH^0, a adsorção é um processo controlado por entropia (Crini; Badot, 2008) (Bergmann; Machado, 2015).

1.3.5. Materiais adsorventes

De acordo com Piccin *et al.* (2017), um bom adsorvente deve ter as seguintes características: baixo custo; disponibilidade; eficiência; elevada área específica e volume de poros; estabilidade química, térmica e mecânica; facilidade de dessorção e reutilização; e apresentar uma cinética rápida e, principalmente, apresentar alta capacidade de adsorção.

Uma das principais propriedades para que um sólido possa ser útil como adsorvente, além da afinidade pelo adsorvato, é possuir uma considerável área específica. Isso só pode ser alcançado através de materiais com poros de diâmetros na ordem de nanômetro (Bonetto, 2016). De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) a classificação dos sólidos porosos em função do diâmetro interno dos poros, quando apresentam porosidade menor que 2 nm são chamados de microporos, porosidade entre 2 e 50 nm são os mesoporos e maior que 50 nm, os macroporos. A Figura 8, indica alguns materiais de acordo com suas classificações.

Figura 8. Classificação IUPAC de acordo com o tamanho dos poros.



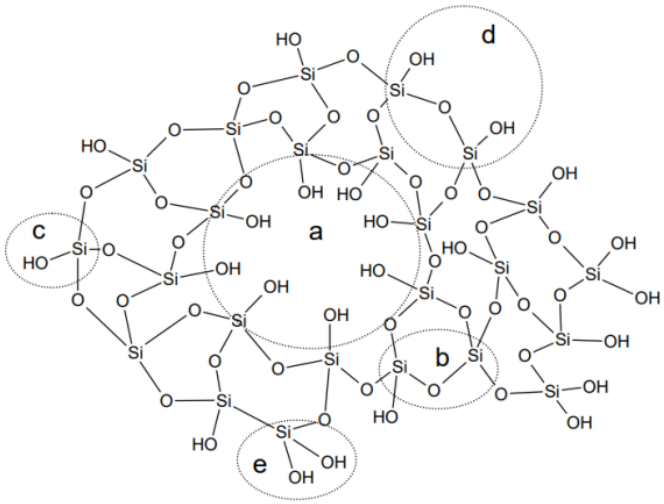
Fonte: A autora, 2023.

Assim, é de extrema importância entender a complexidade das superfícies através das diversas técnicas de caracterização desses materiais adsorventes e compreender as suas interações com as moléculas adsorvidas através dos estudos das isotermas, cinética e termodinâmica, a fim de elucidar o mecanismo envolvido no processo de adsorção para o tratamento de águas.

Os adsorventes comumente usados para remoção de corantes incluem carvão ativado, materiais que ocorrem naturalmente (argila, gesso), hospedeiros semi-sintéticos (ciclodextrinas), resíduos agrícolas (serragem, casca de madeira e arroz), resíduos industriais (cinzas e lamas), biocarvão ativado de resíduos agrícolas (casca de coco, casca de arroz e casca de mandioca) e biossorventes (*Aspergillus niger* e *Spirela polyrrhiza*) (Wu *et al.*, 2014).

Nas últimas duas décadas, sílicas mesoporosas foram propostas como adsorventes de corante. A sílica consiste de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior e grupo silanóis (Si-OH) em sua superfífie, que se comportam como ácidos fracos de Bronsted. Na Figura 9 observa-se a irregularidade desses grupos, os quais são sensíveis a reações que possibilita modificações químicas nessas sílicas mesoporosas.

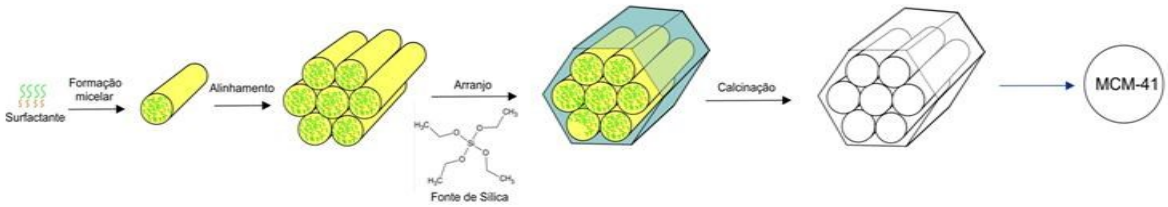
Figura 9: Estrutura da silica mostrando (a) um possível poro, (b) um grupo siloxano, (c) um grupo silanol, (d) silanóis vicinais, (e) silanóis germinados (o poro representado não está em escala).



Fonte: Uchoa, 2011 (estrutura fora de escala).

Existem várias silicas mesoporosas bem investigadas, tais como MCM-41, MCM-48, SBA-15, HMS e MSU. A MCM-41 se destaca por sua facilidade de síntese e sua estabilidade térmica. Sua estrutura é formada essencialmente por unidade de SiO_2 amorfo, seus poros são cilíndricos e unidirecionais, arranjados em estrutura semelhante a uma colméia e devido ao arranjo desses poros é criado um ordenamento pertencente ao grupo de simetria P6mm (Figura 10).

Figura 10: Esquema representativo da síntese da sílica classificada como MCM-41.



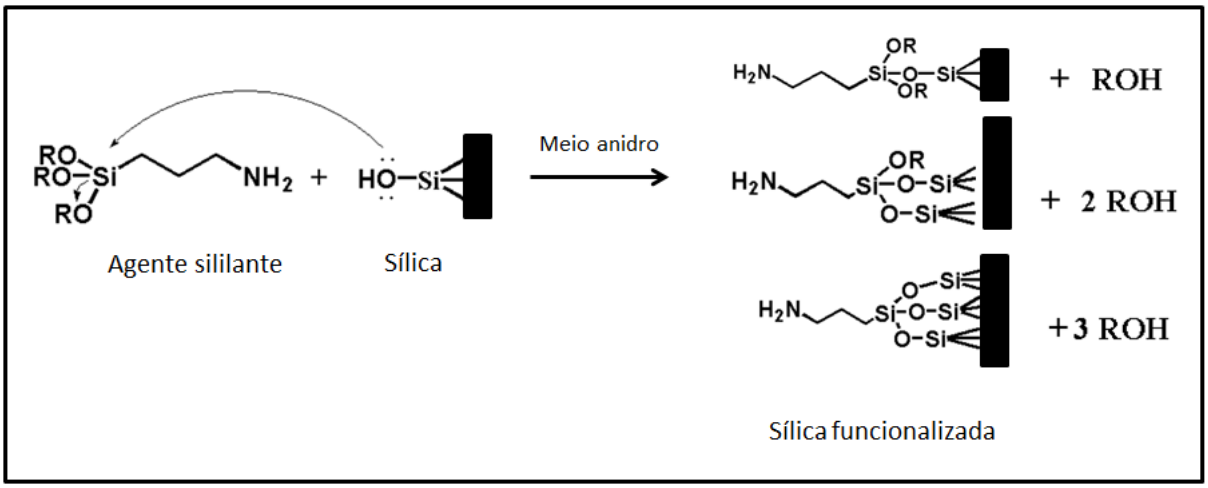
Fonte: A autora, 2023.

Esses materiais são de grande interesse, pois além de possuirem elevada área específica, possuem grupos Si-OH em sua superfície, os quais lhes conferem alto grau de funcionalidade. Estas características facilitam a modificação química de suas superfícies, dando origem a materiais chamados híbridos inorgânico-orgânicos (Lara, 2018).

Neste sentido, modificações dos grupos silanóis com alquil-aminas têm sido propostas visando aumentar o número de sítios de adsorção. A derivatização da superfície da sílica mesoporosa com grupos organofuncionais fornece fácil acesso à modulação de suas propriedades, de modo a tornar o processo de adsorção mais eficiente devido a maior capacidade de interação com as moléculas de corante (Wu *et al.*, 2014).

A escolha dos grupos organofuncionais pode ajustar as propriedades do material final em relação à aplicação alvo (Goubert-Renaudin *et al.*, 2009). Por exemplo, uma derivatização da superfície de sílica mesoporosa com grupos como aminopropil ou cloropropil, entre outros, pode aumentar a eficiência de adsorção devido à maior capacidade de ligação/interação com íons de metais pesados, pesticidas e corantes (Walcarius *et al.*, 2010), ou pode ajudar a ancorar o ferro evitando o lixiviamento do metal ao longo do uso do material (Figura 11).

Figura 11: Representação esquemática da reação das NPs de sílica com os organossilanos.



Fonte: A autora, 2023.

O carvão ativado é o adsorvente universal para a fase líquida e ainda prevalece como o principal produto comercial para o controle da poluição da água (Rivera-Utrilla *et al.* 2011; Bhatnagar *et al.* 2013), no entanto, uma variedade de adsorventes alternativos tem sido sintetizada e proposta para a adsorção de poluentes aquáticos.

Existem diversos trabalhos que mostram a síntese e a caracterização de diferentes materiais que podem ser empregados na remoção de poluentes das águas, incluindo aluminas (Kasprzyk-Hordern, 2004), zeólitas (Koshy; Singh, 2016), argilas (Vinati *et*

al. 2015) e novos adsorventes, como nanomateriais (Santhosh *et al.* 2016), adsorventes à base de grafeno (Peng *et al.* 2017), materiais magnéticos (Mehta *et al.* 2015), estruturas metal- orgânicas (Kumar *et al.* 2017).

Além disso, alguns estudos têm sugerido a aplicação de materiais adsorventes de baixo custo que compreendem resíduos e subprodutos agrícolas e industriais (Bhatnagar; Sillanpaa 2010; Adegoke; Bello 2015; De gisi *et al.* 2016; AHMED; Ahmaruzzaman 2016) e biomassas (Bhatnagar *et al.* 2015) (Bonilla-Petriciolet *et al.* 2017).

Os materiais provenientes de resíduos agroindustriais apresentam elevado potencial adsortivo para várias classes de poluentes e podem se apresentar como uma fonte econômica e ambientalmente correta (Rangabhashiyam *et al.*, 2013).

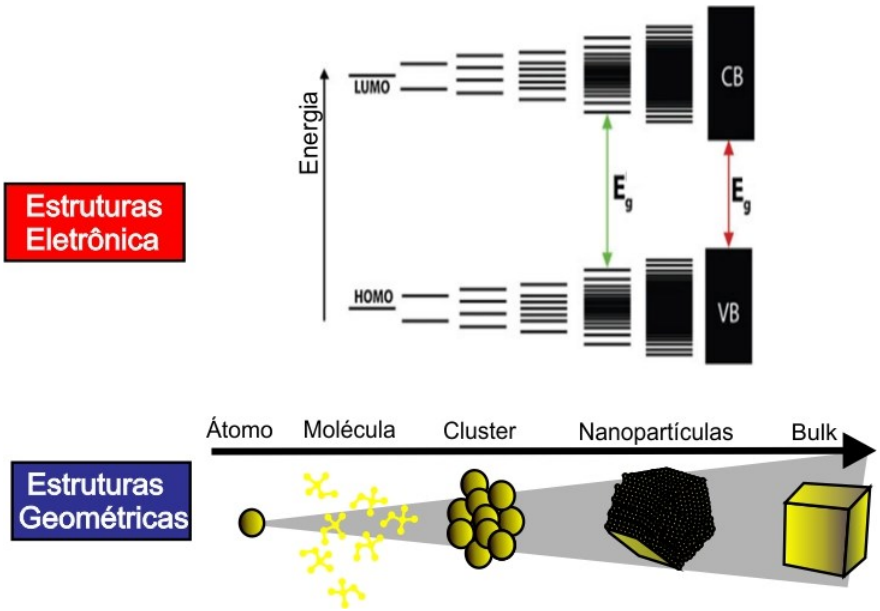
1.4. Nanopartículas

A partir da palestra de Richard Feynman, intitulada “There's plenty of room at the bottom”, pronunciada em 29 de dezembro de 1959, na reunião anual da Sociedade Americana de Física (no Instituto de Tecnologia da Califórnia, EUA), iniciou-se um marco científico ao referir-se à possibilidade de manipular a matéria em escala atômica e molecular e assim proferir o conceito de nanotecnologia (Feynman, 1960). A nanociência destaca os estudos de materiais que apresentam dimensões extremamente reduzidas, e à nanotecnologia atribui-se o desenvolvimento de sistemas nanoestruturados que apresente um ou mais componentes com, pelo menos, uma dimensão entre 1 a 100 nm (Mansur, 2010).

Um nanomaterial é qualquer material que possua pelo menos uma dimensão externa, estrutura ou superfície interna, na escala nanométrica. Os materiais nanoestruturados apresentam estrutura interna ou estrutura de superfície na nanoescala, e não necessariamente apresentam dimensões externas na escala nanométrica, logo, podem ser materiais de dimensões macroscópicas. Por sua vez, os nano-objetos (ou nanopartículas) são materiais tridimensionais discretos que possuem pelo menos uma de suas dimensões externas na nanoescala, portanto, apresentam necessariamente dimensões pequenas (ISO TR 11360).

Em nanomateriais, os níveis de energia dos elétrons não são contínuos quando comparados à sua forma bulk, e por isso, apresentam propriedades ópticas e eletrônicas diferenciadas. Eles são discretos devido ao confinamento da função de onda eletrônica em até três dimensões físicas. Isso leva a uma mudança na área específica e no confinamento de elétrons, promovendo mudanças nas propriedades físicas dos materiais, como, por exemplo, ponto de fusão, fluorescência, condutividade elétrica, permeabilidade magnética, além das propriedades químicas as quais também são alteradas em função do tamanho da partícula (Pereira, 2009). (Figura 12)

Figura 12: Evolução da estrutura do nível de energia de um átomo (extrema esquerda) para um semicondutor em massa (“bulk”) (extrema direita).



Fonte: Koole *et al.*, 2014 (Adaptado pela autora).

Por possuírem dimensões na ordem nanométrica, essas nanopartículas apresentam uma grande área específica por unidade de volume, implicando em um grande número de átomos na superfície e na camada mais próxima à mesma. Desta forma, com o aumento da razão entre a área e o volume da nanopartícula, os efeitos de superfície se tornam mais importantes, conferindo a esses materiais características privilegiadas para determinadas aplicações (Almeida *et al.*, 2021).

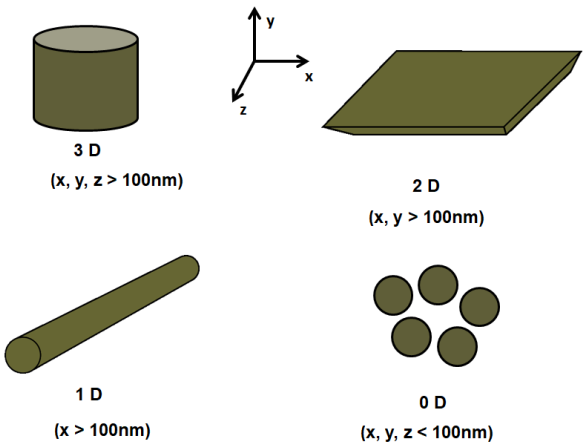
As propriedades diferenciadas das nanopartículas, principalmente as provenientes da interação da luz, têm grande impacto em diferentes áreas da ciência, englobando a química, física, biologia, engenharia, medicina, dentre outras. A aplicação dessas nanopartículas em biomedicina, fotocatálise e eletrocatálise,

sensoriamento, fotônica e computação óptica, geração de energia, dentre outras, vêm crescendo constantemente e é de grande interesse da comunidade científica (Santos; Grasseschi, 2020).

Se apenas uma das dimensões for restrita, tem-se uma forma em camadas ou material 2D, por exemplos o grafeno, o germanano, filmes ultrafinos e dicalcogenetos de metais de transição (MoS_2 e WS_2); se duas dimensões são limitadas em tamanho, teremos um material com fio ou 1D, por exemplos os nanotubos de carbono, nanofios de ZnO e nanobastões de WO_3; se todas as dimensões estão na faixa de alguns nanômetros, temos materiais 0D, nessa classe podem ser citados os pontos quânticos de carbono, nanopartículas de prata, nanopartículas magnéticas, dentre outros materiais (Adams, 2013).

A Figura 13 representa os materiais 0D como nanopartículas esféricas, porém estas, como para todas as outras dimensionalidades, podem assumir diversas geometrias, como esférica, cúbica, prismática, dodecaédrica, icosaédrica, octaédrica, octapóide e tetraédrica (Fechine, 2020).

Figura 13: Representação esquemática de acordo com a dimensão (3D, 2D, 1D, 0D) do material.



Fonte: Fechine, 2020 (Adaptado pela autora).

Os métodos utilizados na preparação de nanopartículas metálicas e, nano-objetos em geral, podem ser agrupados em dois métodos distintos: "*top-down*" de cima para baixo ou "*bottom-up*" de baixo para cima (Siddiqi *et al.*, 2018).

As sínteses físicas, ainda que menos comuns, envolvem geralmente o método top-down, no qual nanopartículas são produzidas a partir do mesmo material partindo

de uma dimensão maior. A partir do estado chamado de convencional, ou bruto, são introduzidos métodos físicos e mecânicos para alcançar o estado de nano-objeto. São exemplos: o método de ablação a laser, decomposição térmica, moagem mecânica, gravação, corte e deposição (Siddiqi *et al.*, 2018).

A síntese de nanopartículas metálicas também ocorre por métodos químicos e biológicos, conhecidos por receber, em sua grande maioria, a abordagem "*bottom-up*". Isso significa manipular átomos e moléculas individualmente e agregá-los até os tamanhos adequados para cada nano-objeto de acordo com suas aplicações. Os métodos químicos e biológicos de produção de nanopartículas podem englobar reações eletroquímicas, além de redução química com o uso de diferentes agentes e organismos biológicos (Meng *et al.*, 2010).

Os métodos químicos são mais comumente utilizados e reportados, sendo os mais adequados quando se deseja nanopartículas com um controle mais rigoroso de tamanho e forma. No entanto, devido à emergente necessidade de uma abordagem "verde" e sustentável, um maior foco tem sido dado às sínteses biológicas ou biogênicas, que têm como fonte de agentes redutores e estabilizadores os fungos (Gade *et al.*, 2014), bactérias (Gou *et al.*, 2015) ou metabólitos de plantas (Ahmed *et al.*, 2016).

1.4.1. Síntese de nanopartículas metálicas em presença de extratos de plantas

O desenvolvimento de métodos eficientes de química verde para a síntese de nanopartículas metálicas (MNPs) com o uso de extratos vegetais se tornou um tema de grande investigação científica devido aos seguintes motivos:

1- A produção de nanopartículas por redução química (por exemplo, hidrato de hidrazina, borohidreto de sódio, DMF e etileno glicol) pode levar à absorção de produtos químicos agressivos nas superfícies das nanopartículas, causando problemas de toxicidade.

2- A síntese "verde" de nanopartículas metálicas é um método ecológico do ponto de vista da química verde, que não requer o uso de produtos químicos agressivos, tóxicos e caros.

3- Materiais vegetais estão prontamente disponíveis. A diversidade de plantas oferece inúmeras espécies que podem ser exploradas para protocolos rápidos e de uma etapa associados aos princípios da química verde.

4- Nanopartículas produzidas por plantas são mais estáveis e sua taxa de síntese é mais rápida que a dos microrganismos.

5- A síntese de nanopartículas metálicas usando extratos de plantas é muito econômica e, portanto, pode ser usada como uma alternativa de baixo custo e de grande valor para a produção em larga escala, podendo os extratos de plantas atuarem como agentes redutores e estabilizantes na síntese das nanopartículas.

6- A presença de uma ampla variabilidade de biomoléculas nos extratos de plantas aumenta a taxa de redução de íons metálicos, na formação das MNPs e sua estabilização.

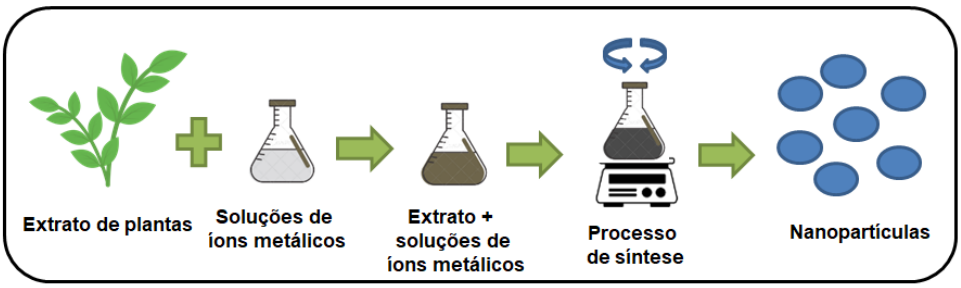
7- Altas temperaturas, pressões e níveis de energia não são necessários nesses métodos.

8- A água é usada como solvente.

9- O uso de extratos vegetais para a síntese de nanopartículas não requer instalações laboratoriais sofisticadas como é necessário para cultura de células - algo essencial ao trabalhar com organismos unicelulares como fontes de extratos biogênicos (Nasrollahzadeh *et al.*, 2019).

Os extratos de plantas podem ser usados como agentes redutores e funcionalizantes/estabilizantes naturais na produção de nanopartículas metálicas e de óxidos metálicos e representam um método de preparo alternativo econômico e ecológico (Figura 14).

Figura 14: Esquematização de uma síntese de nanopartículas “verdes”. (Fabricação eco-friendly)



Fonte: Nasrollahzadeh *et al.*, 2019 (Adaptado pela autora).

Extratos de várias partes de plantas, incluindo seus caules (Ahmad *et al.*, 2010; Bindhu *et al.*, 2015), polpa (Parroudi *et al.*, 2013; Padil *et al.*, 2013), folhas (Yallappa *et al.*, 2015; Prathibha *et al.*, 2017), sementes (Jagtap *et al.*, 2013; Gao *et al.*, 2016) e frutos (Ghaffari-Moghaddam *et al.*, 2014; Ibrahim, H.M.M., 2015) são utilizados de maneira eficaz na preparação dessas nanopartículas (Figura 15).

Figura 15: Partes de plantas já estudadas para preparo de diferentes nanopartículas metálicas (folhas, raízes e caules, sementes e frutos).

Fonte: Nasrollahzadeh *et al.*, 2019.

Sabe-se que a fonte do extrato de planta influencia as características de uma nanoestrutura formada. Isso ocorre porque as plantas possuem diferentes concentrações e combinações de compostos fitoquímicos.

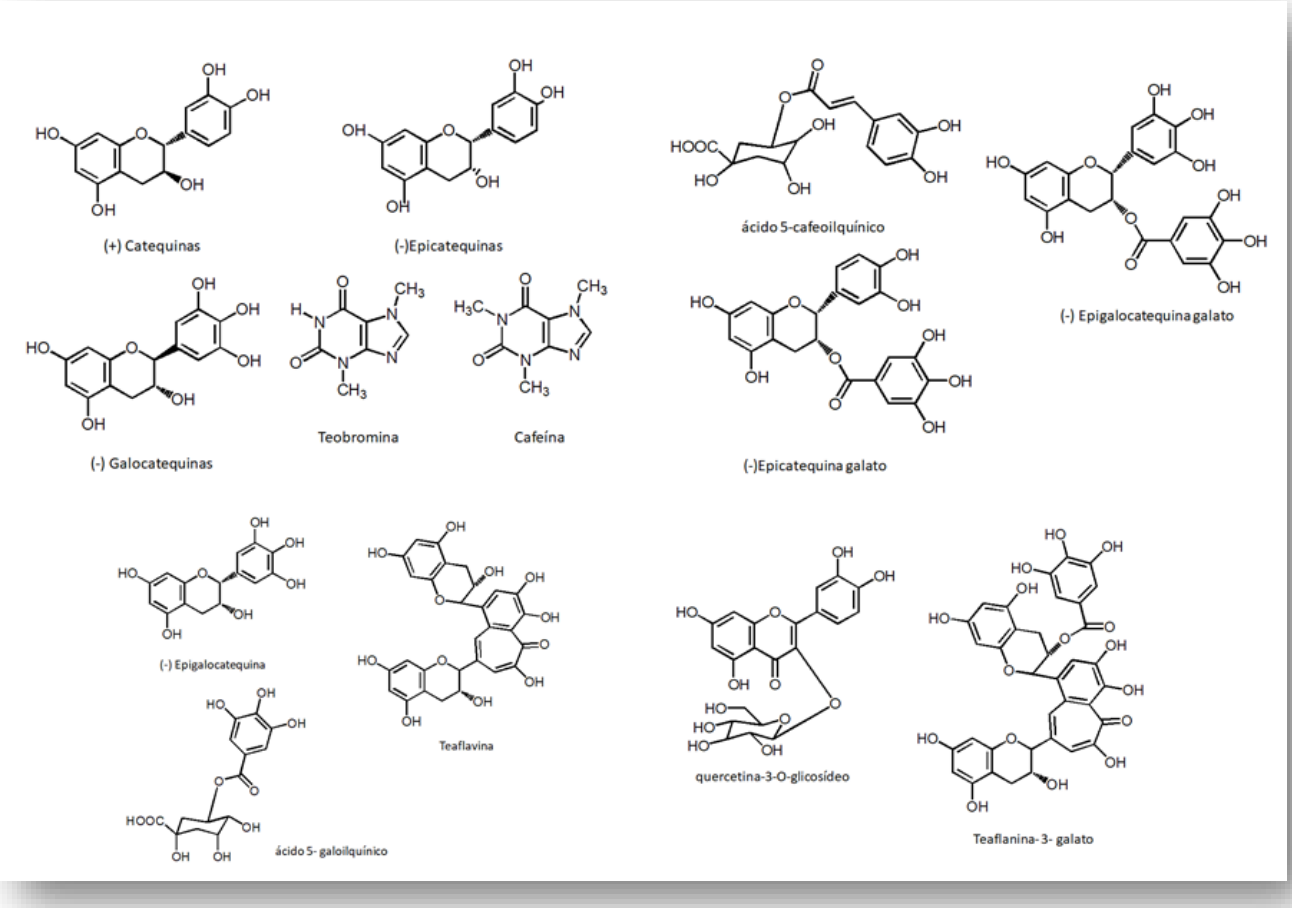
Os agentes redutores incluem vários metabólitos vegetais solúveis em água, por exemplo, alcalóides, terpenóides, compostos fenólicos e coenzimas, conforme ilustrados na Figura 16. Os fitoquímicos existentes nos extratos vegetais podem ser utilizados como agentes redutores e estabilizadores para a síntese das nanopartículas.

Os compostos fenólicos possuem grupos hidroxila e carbonila que são capazes de se coordenar aos metais por quelação. O preparo de nanopartículas a partir desta abordagem é ecologicamente correta e pode fornecer materiais de tamanho, morfologia e estabilidade bem definidas.

Os chás têm sido extensivamente estudados quanto às propriedades antioxidantes frente a uma variedade de espécies reativas. A composição química dos chás pode variar quanto à espécie, idade das folhas, estação, clima (umidade,

temperatura, latitude) e condições de cultivo (solo, água, minerais, fertilizantes, entre outros) (Jayasekera *et al.*, 2011; Scotti *et al.*, 2007).

Figura 16: Estruturas dos principais fenólicos e alcalóides purínicos encontrados em chás.



Fonte: D. Del Rio *et al.*, 2004 (Adaptado pela autora).

O perfil de compostos fenólicos varia muito entre as diversas espécies vegetais e dependendo de sua estrutura química apresentam diferentes potenciais antioxidantes (Williams et al, 2004). De particular interesse para esses trabalhos estão a *Camellia sinensis*, *Euterpe oleracea Mart*. e *Alpinia zerumbet.*

A *Camellia sinensis* é uma espécie da família Theaceae, planta que dá origem a diversos chás, de acordo com as condições de cultivo, coleta, preparo e acondicionamento das folhas. No entanto, todos esses produtos podem ser divididos em cinco categorias distintas: chá branco (0% oxidado, produzido com o broto e as mais tenras folhas, mais raro e caro); chá verde (0% oxidado); chá amarelo (com

processo semelhante ao do chá verde, mas com uma etapa a mais, de amarelamento das folhas); chá oolong (com oxidação entre 15 e 85%, basicamente ficando entre o chá verde e o preto); chá escuro (o único que passa por um processo de fermentação) e chá preto (100% oxidado).

O açaí (*Euterpe oleracea Mart.*) é uma fruta nativa das florestas tropicais da América do Sul, colhida das palmeiras de açaí. Esta fruta é muito consumida no Brasil por ter potenciais benefícios para a saúde devido à sua capacidade antioxidante e propriedades inibitórias dos mastócitos, bem como seu valor nutricional significativo (Oliveira, 2015). A polpa do açaí é muito consumida e uma grande quantidade de resíduo de sua semente é gerada na indústria alimentícia. Este resíduo agroindustrial é abundante em celulose, hemicelulose e lignina, e é frequentemente usado como um bioadsorvente sustentável para remover corantes orgânicos e metais da água contaminada (Vidovix *et al.*, 2019), além de possuir outros compostos em sua composição como polifenóis, taninos e alcaloides.

O extrato de *Alpinia zerumbet* (nome popular Colônia) é uma planta usada como ornamental, mas possui propriedades medicinais, como atividade antimicrobiana, anti-stress, bloqueadora neuromuscular, calmante, depressora do sistema nervoso central, hipotensiva, de inibição da musculatura lisa, de purificação sanguínea, de relaxamento muscular, de inibição da atividade da proteína kinase e da fosfodiesterase nucleotídeo cíclica (controla a patofisiologia das doenças coronárias, que envolve fluxo sanguíneo e vasoconstrição), sedativa, tônica, vermífuga e tem um leve efeito diurético.Suas folhas são verde-brilhantes, longas e espessas e suas inflorescências são cachos pendentes com muitas flores branco-rosadas, com aroma suave, o seu fruto é do tipo cápsula globosa com muitas sementes. Possui origem no sudeste da Ásia e é encontrada com facilidade no nordeste e sudeste do Brasil. Na Figura 17 observa-se as plantas utilizadas no desenvolvimento do trabalho.

Figura 17: Partes das plantas usadas nas sínteses dos materiais nanoestruturados e das nanopartículas, em ordem: **A)** *Camellia sinensis,* **B)** *Euterpe oleracea Mart*., **C)** *Alpinia zerumbet.*

Fonte: Hilal, 2017; Lastribus, 2023; UFRJ, 2023.

1.4.2. Síntese verde de materiais nanoestruturados de ferro

Os nanomateriais à base de ferro têm sido amplamente aplicados na adsorção de poluentes orgânicos e elementos tóxicos (Wu *et al.*, 2019; Pan *et al.*, 2019). Rotas sustentáveis e ecologicamente corretas para a síntese de nanopartículas de óxido de ferro (IONPs) têm buscado produzir adsorventes eficientes e de baixo custo. Os extratos de plantas ricas em polifenóis têm sido extensivamente utilizados na síntese verde de IONPs devido à capacidade redutora e de capeamento dos polifenóis que permite a formação de nanopartículas, geralmente mais estáveis do que aquelas sintetizadas por métodos convencionais (Pan *et al.*, 2019). As características dos IONPs dependem principalmente do tipo de extrato vegetal, proporção de volume de extrato para solução salina e condições de reação, como pH, temperatura e tempo (Ebrahiminezhad *et al.*, 2018).

Diferentes IONPs sintetizados por síntese verde têm sido usados para degradar compostos orgânicos halogenados, pesticidas, corantes e drogas, por exemplo, óxidos de ferro magnéticos e não magnéticos ou oxihidróxido (FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, $FeOOH$), sílica revestida por nanopartículas de óxido de ferro ($Fe_3O_4@SiO_2$), nanopartículas de ferro suportadas em sílica amino-funcionalizada, entre outras (Silveira *et al.*, 2018; Guo *et al.*, 2017; Machado *et al.*, 2015; Carvalho *et al.*, 2017; Perrotti *et al.*, 2019). O uso efetivo de IONPs para remediação está principalmente relacionado à suscetibilidade magnética, não toxicidade, grande área específica e alta reatividade (Bolade *et al.*, 2020).

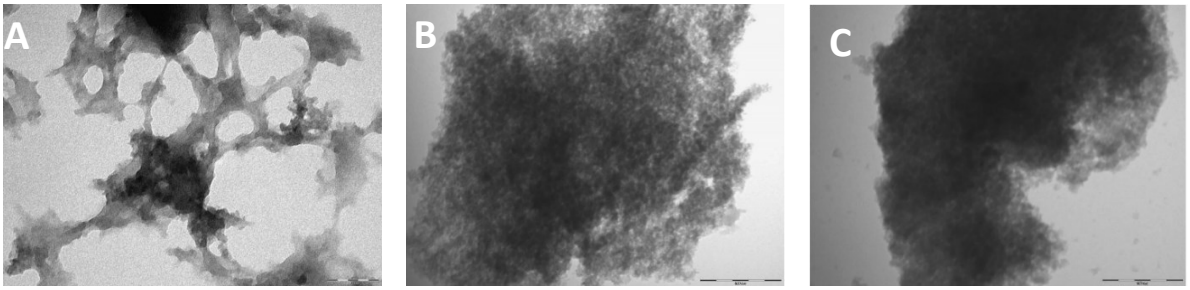
A intenção do trabalho é o preparo dessas IONPs (nanopartículas de óxido de ferro), o grupo de pesquisa GCAS tem investigado a síntese desse tipo de nanomateriais de ferro a partir de extratos de chá, como o chá verde, chá preto e erva mate.

No trabalho de Freitas *et al.*, 2016, foi descrita uma abordagem verde para a síntese de nanomateriais de ferro utilizando extrato de chá de erva-mate (*Ilex paraguariensis*). Esses nanomateriais de ferro foram suportados em sílica gel e se mostraram eficientes na degradação do alaranjado de metila pelo sistema Fenton heterogêneo em presença de peróxido de hidrogênio.

No trabalho de Carvalho e Carvalho, 2017, foi relatada a síntese e caracterização de catalisadores de ferro verde suportados, preparados com extrato de *Camellia sinensis*, e sua aplicação na degradação do corante alaranjado de metila. Nesse trabalho foram desenvolvidos nanomateriais de ferro na presença de chá preto e chá branco e essas nanopartículas depositadas em diferentes suportes como SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2 e CeO_2. Os catalisadores preparados foram aplicados na degradação de diferentes corantes pelo sistema Fenton heterogêneo, levando à descoloração completa em menos de 3 h. Como conclusão observou-se que os catalisadores preparados com chá preto sobre sílica gel forneceram o maior teor de ferro e foram os mais ativos para a degradação do corante.

No trabalho de Perrotti, 2019, foi descrita a síntese de nanopartículas de óxido de ferro suportadas em sílica gel amino-funcionalizada, realizada na presença do extrato das plantas Erva Mate *(Ilex paraguariensis*), chá preto (*Camellia sinensis*), ou na presença de glicerol. As nanopartículas foram aplicadas na remoção do corante alaranjado de metila por adsorção e degradação heterogênea de Fenton, em diferentes condições de reação. Todos os compostos de ferro preparados removeram o corante completamente após três horas de reação e puderam ser reciclados com sucesso.

Figura 18: MET dos materiais $Fe/SiO_2{-}NH_2$ sendo as IONPs sintetizadas com a) chá preto (escala 50 nm); b) chá mate (escala 200 nm); c) glicerol (escala 200 nm).



Fonte: Perrotti *et al.*, 2019.

Outros trabalhos como de Silvia *et al.* (2016), sintetizaram nanomateriais de óxido de ferro usando o extrato de folhas de *Cynometra ramiflora,* onde foi feita caracterização estrutural e catalítica desses nanomateriais. Observou-se que em poucos minutos após a adição de sulfato de ferro(II) ao extrato da folha, as nanopartículas de óxido de ferro foram formadas. Os resultados de DRX retrataram a estrutura cristalina de nanopartículas de óxido de ferro, mostrando que o material é composto por maghemita (ɣ- Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e oxihidróxido de ferro (FeOOH), e os espectros de FTIR mostraram a existência de grupos funcionais de fitoquímicos que provavelmente estão envolvidos na formação e estabilização do material. Essas nanopartículas de óxido de ferro exibiram inibição efetiva contra *E. coli e S. epidermidis*, que podem ser aplicadas no tratamento antibacteriano e também, a atividade catalítica das nanopartículas como catalisador do tipo Fenton para a degradação do corante Rodamina-B.

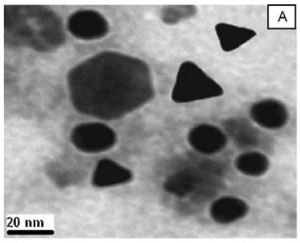
1.4.3. Sínteses verde de nanopartículas de ouro – AuNPs

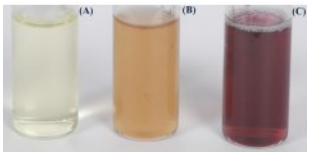
O método típico para a síntese verde de AuNPs é reduzir os íons de ouro por agentes redutores de extratos de plantas ou microorganismos. Os extratos são geralmente obtidos por imersão de plantas moídas em solventes (água, etanol) sob adequadas condições ambientais (diferentes espécies vegetais possuem diferentes condições ótimas). Os extratos são então misturados com uma solução contendo íons

de ouro, e as nanopartículas de Au são produzidas quando a solução fica vermelha (Kumar *et al.*, 2019).

Este procedimento foi empregado com extratos de folhas de *Cassia auriculate* (KUMAR, *et al.*, 2011), figura 19, e *Cinnamomum zeylanicum* (Smitha *et al.*, 2009), figura 20, para reduzir ácido cloroáurico em nanopartículas de Au.

Figura 19: **a)** Imagem de TEM indicando a presença de nanopartículas hexagonais, esféricas e triangulares; **b)** colorações dos reagentes e da NP final.



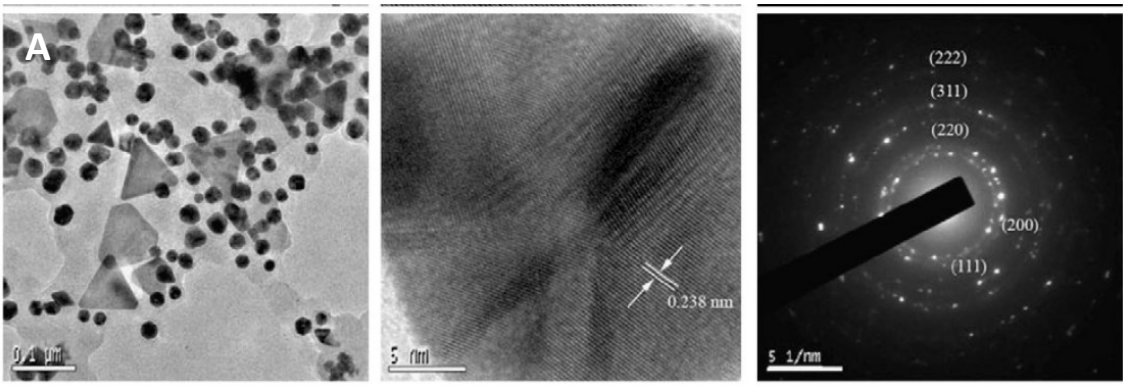


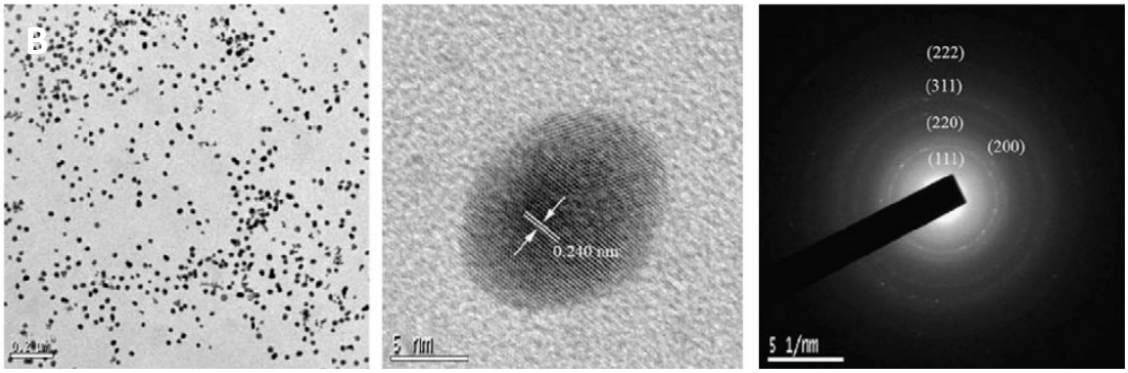
(A) cloreto áurico, (B) extrato de *C. auriculata*, (C) coloração vermelha rubi indicando a formação de nanopartículas de ouro.

Fonte: Kumar, *et al.*, 2011.

As formas mais comuns de nanopartículas de Au sintetizadas por síntese verde são esferas e algumas são prismas triangulares e hexagonais.

Figura 20: Padrões MET, HRTEM e SAED de colóides de Au reduzidos com caldo de folhas de *Cinnamomum zeylanicum* usando **(A)** 8 mL e (**B**) 17 mL.

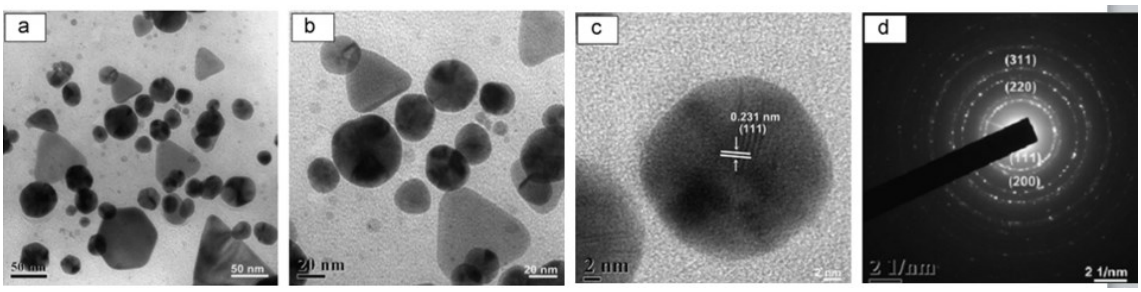




Fonte: Smithaa, *et al.*, 2009.

Em outro trabalho, o extrato de *Pogestemon benghalensis* produziu nanopartículas de Au com formas de esferas e triângulos com diâmetros variando de 10 a 50 nm (Paul *et al.*, 2015) (Figura 21).

Figura 21: Imagem de MET indicando a presença de nanopartículas esféricas e triangulares com uso do extrato de *Pogestemon benghalensis.*



Fonte: Paul *et al.*, 2015.

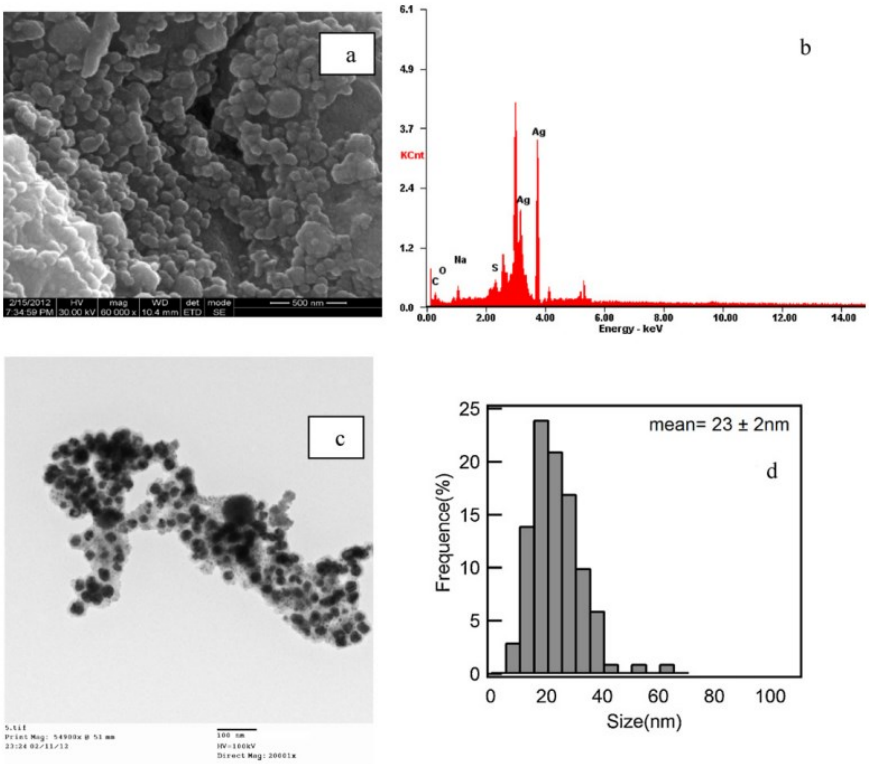
1.4.4. <u>Síntese verde de nanopartículas de prata – AgNPs</u>

A síntese verde comum para AgNPs envolve a mistura de solução de nitrato de prata com substâncias redutoras extraídas de plantas. A geração de AgNPs é indicada pela mudança da coloração da solução tornando-se levemente castanha (Yu *et al.*, 2019).

Roopan *et al.* estudaram o (*Cocos nucifera*) extrato de coco para sintetizar AgNPs, com reação a 60 °C (Roopan *et al.*, 2013). Nesse trabalhoas nanopartículas de prata (AgNPs) foram confirmadas pela análise da ressonância de plásmon de

superfície (RPS) usando espectrofotômetro UV-Vis em 433 nm. A análise MET confirmou o intervalo de tamanho de partícula como 23 ± 2 nm e o espectro de DRX mostrou os picos de Bragg (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) e (3 1 1) característicos de facetas das nanopartículas de prata cúbica de face centrada. Na Figura 22 podem-se observar alguns resultados indicando a distribuição e tamanho das nanopartículas formadas.

Figura 22: Micrografia da análise de MET de nanopartículas de prata obtidas com o uso do extrato *Cocos nucifera.*

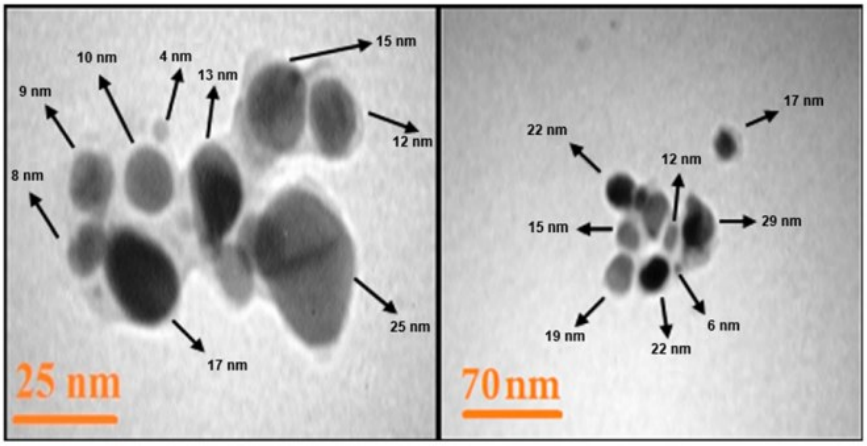


Fonte: Roopan *et al.*, 2013.

Os resíduos vegetais também podem ser usados como redutores. Khatami *et al.* sintetizaram AgNPs usando sementes de *Prosopis farcta* (Khatami *et al.*, 2018).

O tamanho médio das nanopartículas de prata observado em imagens eletrônicas de transmissão foi estimado em cerca de 15 nm, Figura 23.

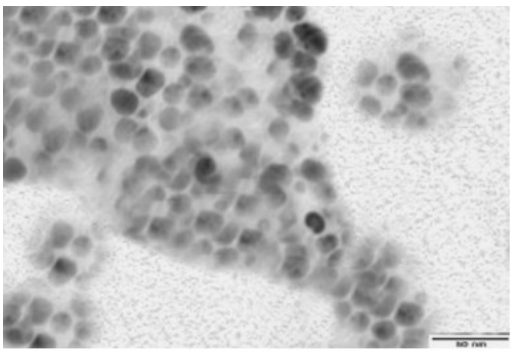
Figura 23: Micrografia da análise de MET de nanopartículas de prata obtidas por sementes de *Prosopis farcta*.



Fonte: Khatami *et al.*, 2018.

Nabikan *et al.* 2010 estudaram a síntese de AgNPs com *Sesuvium portulacastrum L.*, em geral de forma esférica com tamanho de 5 a 20 nm, evidenciado por Microscopia Eletrônica de Transmissão, conforme Figura 24.

Figura 24: Micrografia de MET de nanopartículas de prata por extratos de folhas da planta de *Sesuvium portulacastrum L.*



Fonte: Nabikan *et al.* 2010.

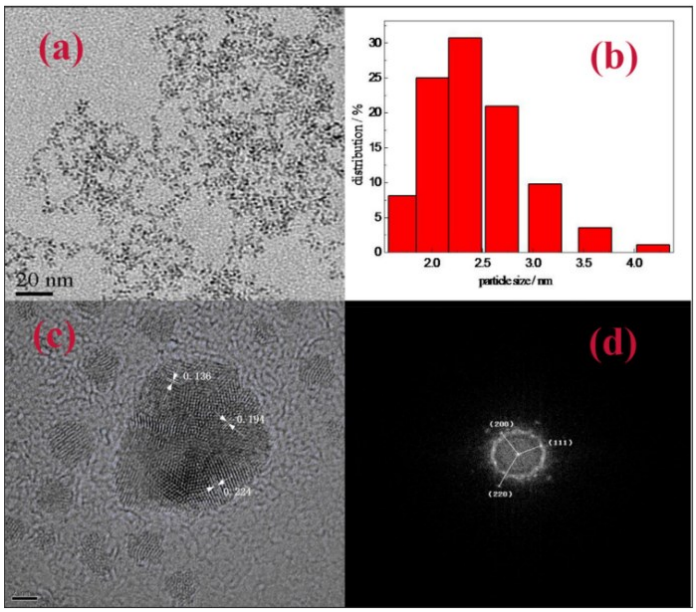
Dhand *et al.* usou *Terminalia cuneata* para sintetizar AgNPs de formato esférico e tamanho entre 25 - 50 nm (Edison *et al.*, 2016). Por outro lado, alguns extratos não produziram AgNPs em nanoescala. Por exemplo, usando extratos de *Trachyspermumammi* e *Papaver somniferum*, Vijayaraghavan *et al.* obtiveram partículas de Ag com tamanho variando de 3,2 – 7,6 µm (Vijayaraghavan *et al.*, 2012).

As AgNPs sintetizadas por síntese verde variam em forma e tamanho e as formas mais comuns são esféricas, prismas triangulares e hexagonais (Ping *et al.*, 2018; Kumar *et al.*, 2017b; Arokiyaraj *et al.*, 2017).

1.4.5. Sínteses verde de nanopartículas de paládio – PdNPs

Em um estudo, LI *et al.* usou carboximetilcelulose (CMC) para sintetizar PdNPs que foram aplicados para a degradação de corantes azóicos. As PdNPs eram de forma esférica com uma estrutura cristalina cúbico de face centrada (FCC). Os resultados sugeriram que as PdNPs tinham a distribuição de tamanho estreita com um tamanho médio de 2,5 nm, se mostraram estáveis por até um ano (Figura 25).

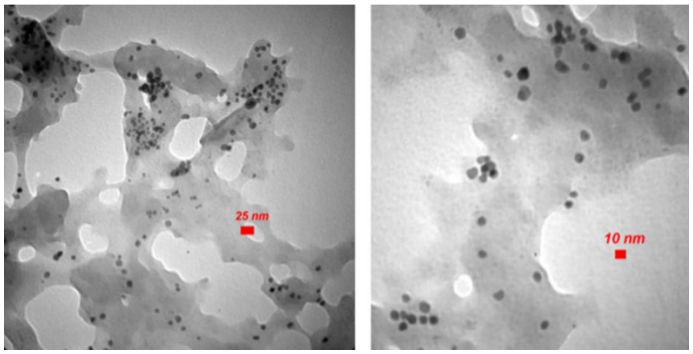
Figura 25: Imagens de MET de PdNPs sintetizadas a partir de CMC (a), histograma de distribuição de tamanho de partícula (b), imagem HRTEM com espaçamento de franjas de rede (c), padrão de difração de elétrons de área selecionada (d).



Fonte: LI *et al.*, 2017.

Outras PdNPs que foram sintetizadas pelo extrato de folhas de chá preto foram usadas com sucesso como catalisador na reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura (Lebasch *et al.*, 2017). A figura 26 indica o tamanho dessas nanopartículas obtidas, os tamanhos das partículas variaram de 5 a 8 nm (média de 7 nm) e a maioria era quase esférica, foram observadas também nanopartículas aglomeradas para produzir partículas não esféricas ligeiramente maiores.

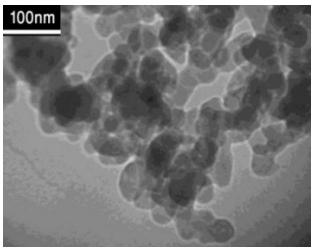
Figura 26: Imagens de MET de PdNPs sintetizadas com chá preto (*Camellia sinensis*).



Fonte: Lebasch *et al.*, 2017.

Outro estudo usando interessante, foi o de Nasrollahzadeh; Sajadi, 2016, na qual extrato de folha de *Euphorbia foi usado para a síntese de* PdNPs, nesse estudo, os pesquisadores relataram que os parâmetros ótimos para obtenção de extratos vegetais foram 80 °C, tempo de reação de 20 min e razão de diluição de 20% e foi descrito que as moléculas fenólicas das folhas de *Euphorbia* poderiam impedir que as NPs de Pd fossem oxidadas, além disso, os polifenóis e outros fitoquímicos impediram a aglomeração dessas nanopartículas (Figura 27).

Figura 27: MET de nanopartículas de Paládio sintetizadas com extrato de folha de *Euphorbia*.



Fonte: Nasrollahzadeh et al, 2016.

Outros materiais descritos na síntese de PdNPs são extratos de folhas de chá preto, folha de *Lithodor ahispidula*, fruta *Rosa canina*; *Sapiumsebiferum; Filicium decipiens;* (Lebaschi *et al.*, 2017; Turunc *et al.*, 2017; Veisi *et al.*, 2016; Tahir *et al.*, 2016).

1.5. Ressonância de plásmons de superfície localizada (RPSL)

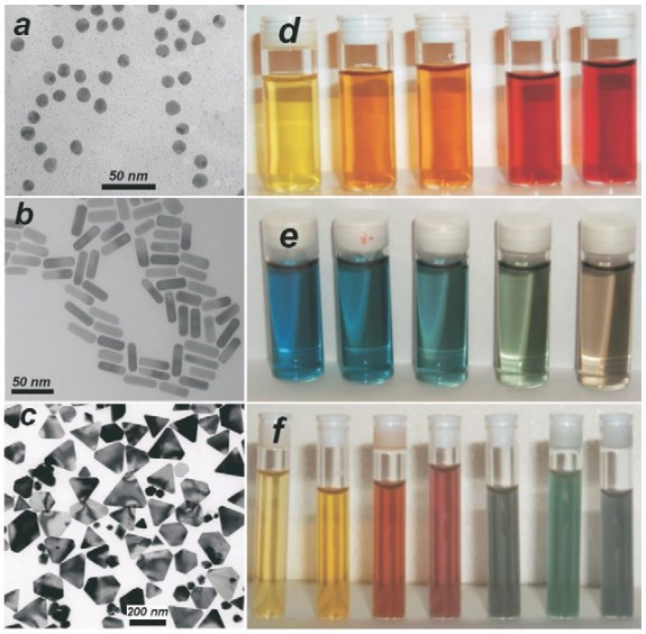
A Ressonância de Plásmons de Superfície Localizada (LSPR, na sigla em inglês- Localized Surface Plasmon Resonance) é um fenômeno óptico que ocorre quando plásmons de superfície localizada em um material são excitados por radiação eletromagnética, como luz. Plásmons de superfície são oscilações coletivas de elétrons na interface entre um material dielétrico (isolante) e um metal condutor. Essas oscilações geram campos eletromagnéticos localizados na superfície do metal, resultando em um aumento significativo da absorção e dispersão da luz em comprimentos de onda específicos.

Ou seja, quando certas frequências de luz incidem em nanopartículas metálicas ou estruturas metálicas nanoestruturadas, os elétrons da superfície do metal oscilam de maneira coletiva, criando uma ressonância que pode ser detectada experimentalmente. A LSPR é altamente sensível ao ambiente circundante, como a presença de moléculas adsorvidas na superfície das partículas metálicas, o que a torna uma técnica poderosa para detecção molecular, biossensores, imagens e outras aplicações em nanotecnologia e ciência de materiais (Santos; Gresseschi, 2020).

Essa ressonância ocorre em comprimentos de onda visíveis ou ultravioletas, dependendo do tamanho, forma e composição das partículas metálicas, e pode ser ajustada manipulando esses parâmetros. A LSPR é usada em uma variedade de aplicações, incluindo detecção de biomoléculas, imagens de alta resolução, catalisadores, dispositivos optoeletrônicos e muitas outras áreas de pesquisa e tecnologia.

Na figura 28, encontra-se um exemplo da influência da forma e do tamanho na absorção de luz em diferentes comprimentos de onda.

Figura 28: Ilustração das diferentes morfologias e tamanhos de nanopartículas de ouro e sua influência na cor da solução.



Legenda: Esquerda: micrografias eletrônicas de transmissão de nanoesferas de Au e nanobastões (a, b) e nanoprismas de Ag (c, triângulos truncados principalmente) formados usando redução de citrato, crescimento semeado e redução de DMF, respectivamente. Direita: Fotografias de dispersões coloidais de nanopartículas de liga de AuAg com concentração crescente de Au (d), nanobastões de Au com relação de aspecto crescente (e) e nanoprismas de Ag com tamanho lateral crescente (f).

Fonte: Liz-marzán, 2004.

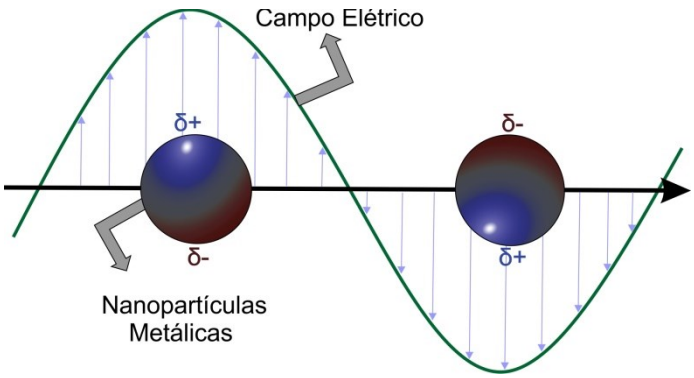
A teoria de Mie descreve a dispersão e absorção de luz por partículas esféricas ou cilíndricas com tamanhos comparáveis ao comprimento de onda da luz incidente. Ele leva em consideração a interferência múltipla das ondas espalhadas e difratadas pela partícula e é aplicável a uma ampla gama de tamanhos de partículas. Enquanto que a teoria de Rayleigh, por outro lado, é aplicável a partículas muito menores do que o comprimento de onda da luz incidente. Nesse caso, a dispersão é predominante, e a absorção é geralmente insignificante. A teoria de Rayleigh é apropriada para partículas pequenas, como moléculas ou partículas muito finas, em que os efeitos de interferência múltipla não são significativos.

No contexto da LSPR, onde partículas de dimensões reduzidas estão sendo consideradas (geralmente na faixa nanométrica) e a condição $R/\lambda < 0,1$ é atendida, a teoria de Mie é a mais apropriada para descrever o comportamento de onda da luz interagindo com essas nanopartículas. Ele leva em conta os efeitos de interferência e

difração que ocorrem em tamanhos de partículas comparáveis ao comprimento de onda da luz, permitindo a explicação teórica da LSPR observada.

Assim, quando a luz incide na nanopartícula, os elétrons livres na superfície do metal são excitados e começam a oscilar em resposta ao campo elétrico da luz incidente. Essa oscilação dos elétrons cria uma densidade de carga variável na superfície da nanopartícula, o que, por sua vez, gera campos elétricos oscilantes ao redor dessa partícula. Esses campos elétricos oscilantes são ressonantes com a frequência da luz incidente e resultam na LSPR, como observado na Figura 29.

Figura 29: Perturbação da densidade eletrônica de uma nanoesfera provocada pela interação com o campo elétrico da radiação excitante.



Fonte: Grasseschi *et al.*, 2020.

A interação entre os elétrons e os núcleos é uma parte essencial do fenômeno da LSPR e da oscilação plasmônica. Ocorre uma força restauradora que é resultante da atração de Coulomb entre os elétrons e os núcleos atômicos na nanopartícula. Essa força restauradora tende a trazer os elétrons de volta à sua posição de equilíbrio após serem perturbados pela interação com a luz (Petryayeva, E. *et al.*, 2011; Rostelato, 2019).

As NPs dos metais como, Cu, Ag, Au, Pt têm uma banda larga de absorção na zona visível do espectro solar eletromagnético (Khan, 2017).

A cor pode ser definida como sendo a impressão visual gerada por ondas eletromagnéticas de determinado comprimento de onda, ou seja, fótons com

determinadas energias. A nossa percepção de cor se dá a partir da interação da luz com a matéria através dos processos de reflexão, refração, difração, espalhamento, interferência e absorção. Os quatro primeiros processos estão relacionados às propriedades físicas dos materiais como índice de refração e constante dielétrica. O fenômeno de interferência ocorre devido à interação de diferentes ondas eletromagnéticas. Já a absorção está correlacionada com a troca de energia entre a radiação e o material, ou seja, envolve a assimilação dos fótons pela matéria (Grasseschi, 2015) (Figura 30).

Figura 30: Relação entre a absorção e transmissão da radiação eletromagnética pelos materiais.

	absorvida	transmitida
λ / nm	cor	cor complementar
380-420	violeta	verde-amarelo
420-440	violeta-azul	amarelo
440-470	azul	laranja
470-500	azul-verde	vermelho
500-520	verde	púrpura
520-550	verde-amarelo	violeta
550-580	amarelo	violeta-azul
580-620	laranja	azul
620-680	vermelho	azul-verde
680-780	púrpura	verde

Fonte:A autora, 2023.

Para partículas não esféricas, como bastões, a ressonância irá depender da orientação do campo elétrico. Portanto, duas oscilações, transversal e longitudinal, são possíveis. A absorção e espalhamento (cuja soma é conhecida como extinção), definem as características espectrais de nanopartículas metálicas e podem ocorrer em uma ampla faixa do espectro UV-Vis.

A LSPR pode ocorrer em diversas nanopartículas metálicas, mais comumente estudada em metais como ouro, prata e cobre, devido às suas propriedades eletrônicas particulares. No entanto, a LSPR não se limita a esses metais e pode ocorrer em outros materiais, como paládio, alumínio e platina, dependendo das condições específicas e das características da nanopartícula. Embora a LSPR seja mais frequentemente associada a metais, também é possível observá-la em nanopartículas semicondutoras, como pontos quânticos semicondutores, bem como

pode ocorrer em nanopartículas compostas por materiais híbridos, como núcleo/casca (core/shell) ou em materiais compostos, como nanopartículas metálicas incorporadas em matrizes dielétricas.

Existem interações entre as nanopartículas que estão suficientemente próximas de modo que os modelos para partículas isoladas não são apropriados. As propriedades de dispersões diluídas de partículas esféricas podem ser de dispersões previstas pela teoria de Maxwell-Garnett enquanto que comportamento de sistemas mais concentrados, como filmes finos, são mais efetivamente explicados pela teoria de Mie (Liz-marzán, 2004).

Considerando, em uma primeira aproximação, que as nanopartículas metálicas são esféricas e estão distantes umas das outras de maneira que possam ser tratadas individualmente, ou seja, quaisquer efeitos causados pela interação entre uma nanopartícula e as partículas vizinhas serão desconsiderados. E ainda que, a nanopartícula tem tamanho muito menor que o comprimento de onda da luz incidente, representada por um campo elétrico E_0 que se propaga na direção do eixo z (Camara, 2015).

Ainda considerando uma aproximação quase-estática (r<<lambda) e resolvendo as equações de Laplace para o sistema, obtem-se a expressão para o potencial elétrico (ϕ_{FORA}) resultante na região fora da nanopartícula, que pode ser descrita pela equação 21:

$$\phi_{FORA} = -E_0 r cos(\theta) + \frac{\varepsilon i(\omega) - \varepsilon m(\omega)}{\varepsilon i(\omega) + 2\varepsilon m(\omega)} E_0 a^3 \frac{\cos(\theta)}{r^2} \quad (21)$$

onde r é o módulo do vetor de posição, θ é o ângulo entre o vetor r e o eixo z, $\varepsilon i(\omega)$ é constante dielétrica da nanopartícula metálica, $\varepsilon m(\omega)$ é a constante dielétrica do meio externo e a é o raio da nanopartícula.

Reescrevendo a equação 21 em termos do momento de dipolo **p** tem-se a equação 22:

$$\phi_{FORA} = -E_0 r cos(\theta) + \frac{p.r}{4\,\pi\,\varepsilon_0 r^3} \quad (22)$$

Ondeε_0 é a permissividade elétrica no vácuo.

A equação 22 mostra que o potencial elétrico em uma região fora da nanopartícula é uma superposição do próprio campo elétrico aplicado E_0 e o dipolo induzido na nanopartícula pelo campo E_0. Assim, o momento de dipolo **p** é dado por:

$$\boldsymbol{p} = \varepsilon_0 \varepsilon_m(\omega) \alpha E_0 \tag{23}$$

onde a polarizabilidade α é dada por:

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon i(\omega) - \varepsilon m(\omega)}{\varepsilon i(\omega) + 2\varepsilon m(\omega)} \tag{24}$$

onde a constante dielétrica $\varepsilon i(\omega)$ é dada pelo modelo de Drude:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_b + 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\,\omega\tau^{-1}} \tag{25}$$

onde τ, ε_b, ω_p são, respectivamente, o tempo de colisão associado à oscilação coletiva dos elétrons, constante dielétrica do metal devido à contribuição dos elétrons mais próximos do núcleo e a frequência angular de plasma dos elétrons livres (Camara, 2015).

A equação 24 mostra como a LSPR ocorre. Quando $\varepsilon i(\omega) = -2\varepsilon m(\omega)$ o denominador é igual a zero e α → ∞, caracterizando a condição de ressonância. Caso o meio externo mude, o valor da frequência da luz que para o qual ocorre essa condição irá mudar.

A partir da expressão de extinção de Mie, onde o sistema é tratado como uma dispersão genuína, o resultado da banda de superfície de plásmons é uma absorção global do meio. Assim, a constante dielétrica do meio circundante desempenha um papel predominante na determinação da posição e da intensidade do pico do plásmon, como se pode observar na Figura. 31.

Figura 31: Mudança na coloração da dsipersão devido a posição do pico do plásmon induzido pela variação do índice de refração do solvente.

Fonte: Moores; Goettmann, 2006.

Assim, alteração no meio em torno das nanopartículas para outro meio tendo um índice de refração marcadamente diferente altera fortemente o comportamento do plásmon das nanopartículas, tal como, o aumento do tamanho da nanopartícula leva a um deslocamento da condição de ressonância para comprimentos de onda maiores. O aumento nas dimensões da nanopartícula (a) leva a uma menor força de restauração e, consequentemente a uma menor frequência (maior comprimento de onda) de ressonância.

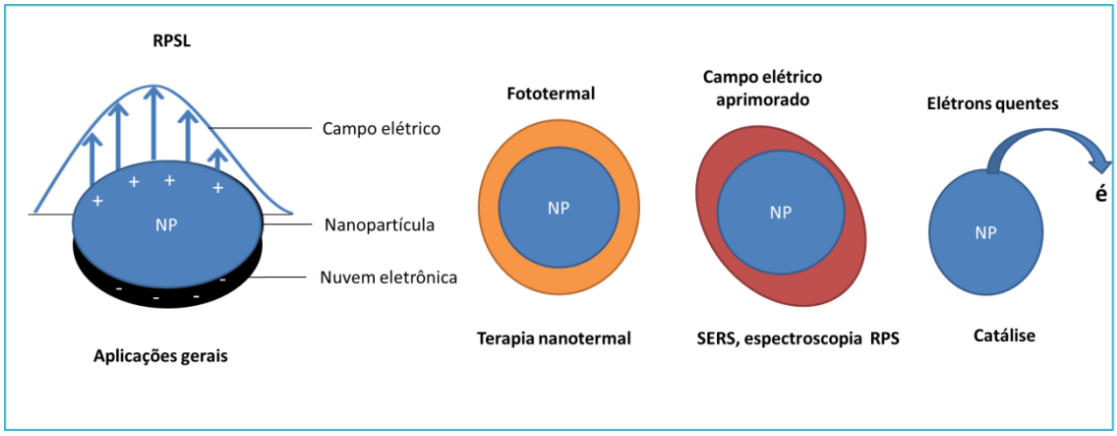
Além do deslocamento da banda plasmônica com o aumento das dimensões das nanopartículas, também pode ser observado um alargamento a meia altura, a largura da banda de uma ressonância está associada ao tempo de vida do plásmon de superfície. Quanto menor o tempo de vida, ou seja, quanto mais rápida a relaxação plasmônica, maior a largura de banda.

O aumento do tamanho das nanopartículas acelera a relaxação do plásmon de superfície. Outro fato interessante da dependência dos espectros de extinção com o tamanho é a observação de múltiplas ressonâncias para o caso de nanopartículas maiores, independentemente do metal, nanopartículas pequenas (por exemplo, 20 nm de raio) têm como principal contribuição para a extinção de radiação o fenômeno de absorção. Isto significa que a principal via de relaxação do plasmon de superfície é não-radiativa. Situação contrária é observada para o caso de nanopartículas maiores, em que há uma maior contribuição devido à relaxação radiativa, isto é, com espalhamento de radiação.

1.6. Catálise mediada por plásmons

A formação de elétrons altamente energéticos, chamados comumente como “elétrons quentes” é o mais comum mecanismo explorado na catálise mediada por plásmon, embora a geração de calor local e o aprimoramento de campo também têm sido usados em fotocatálise (Gellè; Moores, 2019) (Figura 32).

Figura 32: Mecanismos de transformação mediados por plásmon induzidos por ressonância de plásmon de superfície localizada e suas aplicações.



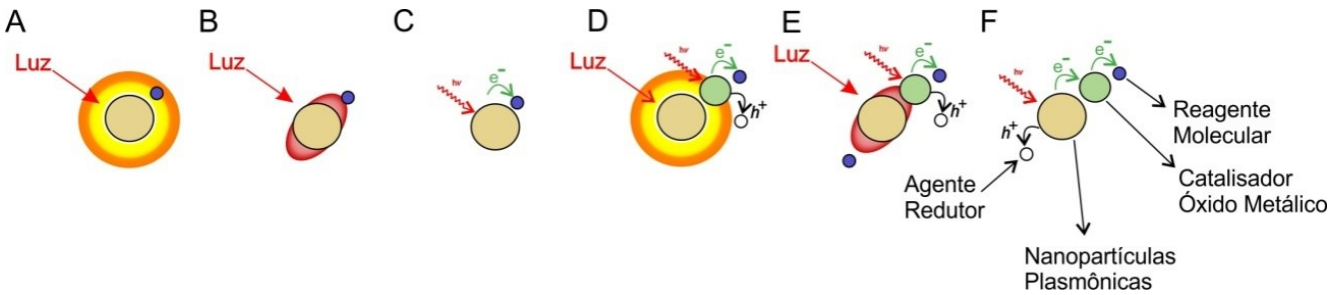
Fonte: Gellè; Moores, 2019 (Adaptado pela autora).

No trabalho de Baffou *et al.* (2014) explicam-se os mecanismos que desencadeiam reações químicas originados pelos processos plasmônicos.

Na Figura 33 podem-se observar diferentes mecanismos, onde o mecanismo A é uma reação induzida termicamente, intensificada pelo aumento da temperatura em torno da NP plasmônica. No mecanismo B, o aumento do campo óptico próximo na vizinhança da NP aumenta a taxa de fótons sentida por um reagente adjacente. O mecanismo C envolve um "elétron quente" criado pela absorção de fótons e transferido da NP para um reagente adjacente ou adsorvido (Baffou *et al.,*2014).

Outra família de mecanismos envolve um fotocatalisador: a atividade fotocatalítica pode ser aumentada pelo aumento da temperatura da NP (Mecanismo D) ou pelo aumento do campo óptico na localização do catalisador (Mecanismo E). Finalmente, no mecanismo F, o catalisador é posteriormente ativado por transferência de "elétrons quentes" da NP plasmônica para o catalisador (Baffou *et al.*,2014).

Figura 33: Principais mecanismos físicos envolvidos na química assistida por plásmon:



Legenda: Mecanismo A: o aumento de temperatura foto-induzido da NP fornece calor a um reagente adjacente. Mecanismo B: o aumento do campo óptico próximo na vizinhança da NP aumenta a taxa de fótons sentida por um reagente adjacente. Mecanismo C: um "elétron quente" foto-induzido é transferido para um reagente próximo. Mecanismo D: a taxa de geração elétron-buraco (e h +) em um

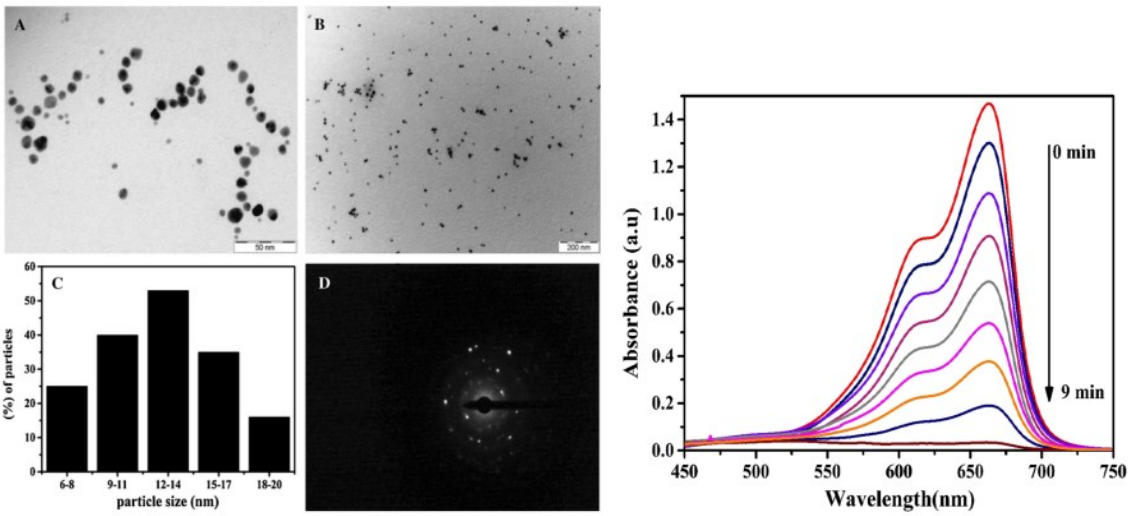
fotocatalisador é aumentada pelo calor gerado pela NP. Mecanismo E: a taxa de geração elétron-buraco em um fotocatalisador é aumentada pelo forte campo próximo óptico da NP plasmônica. Mecanismo F: o fotocatalisador adjacente a NP é ativado pela transferência de “elétrons quentes” da NP plasmônica.

Fonte: Baffou *et al.*, 2014 (Adaptado pela autora).

A seguir, destacam-se trabalhos usando NP metálicas sintetizadas por rota “verde” e empregadas na degradação de corantes usando a catálise plasmônica.

No trabalho de Ganapuram *et al.* (2015) as AuNPs foram sintetizadas usando goma de *Salmalia malabarica* como agente redutor e agente de capeamento. Os estudos de difração de raios-X indicaram que as AuNPs resultantes eram altamente cristalinas com geometria cúbica de face centrada. Os estudos de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que o tamanho médio das AuNPs foi de 12 ± 2 nm. As AuNPs sintetizadas exibiram boas propriedades catalíticas na redução de azul de metileno e vermelho do Congo (Figura 34).

Figura 34: **A)** Imagens de MET das Au NPs; **B)** Espectros UV-Vis para a redução catalítica do azul de metileno para leuco azul de metileno por $NaBH_4$ na presença de AuNPs.



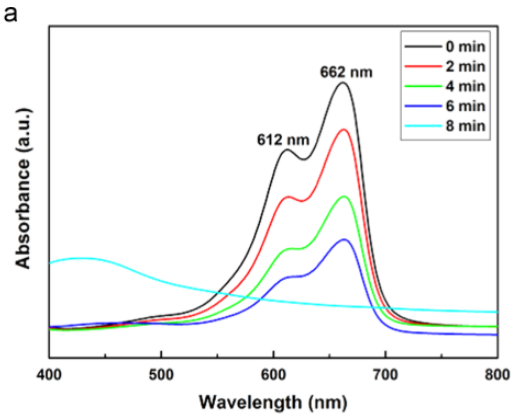
Legenda: (a) escala de 200 nm (b) distribuição de tamanho correspondente ao histograma (c) tamanho das NPs e (d) padrão SAED.

Fonte: Anapuram *et al.*, 2015.

Paul *et al.* 2015 estudaram uma síntese “verde” de nanopartículas de ouro realizada por meio da redução de ácido cloroáurico com o extrato da folha de

Pogestemon benghalensis (B) O. Ktz., como redutor e estabilizador. As nanopartículas de ouro sintetizadas apresentaram ressonância plasmônica de superfície em torno de 555 nm após 12h. O padrão DRX em pó forneceu evidências para a formação da estrutura cúbica de face centrada com tamanho médio de cristalito de 13 nm. As formas das nanopartículas de ouro sintetizadas são principalmente esféricas e triangulares com tamanhos de 10 a 50 nm. A degradação fotocatalítica do corante azul de metileno foi monitorada espectrofotometricamente usando nanopartículas de ouro como catalisador sob iluminação de luz visível (Figura 35).

Figura 35: Espectro UV-VIS da redução do azul de metileno por borohidreto de sódio em presença de nanopartículas de ouro como catalisador.



Fonte: Paul *et al.*, 2015.

Devi *et al.* (2022) estudaram um método sintético verde para a preparação de nanopartículas extremamente estáveis de AgNPs e AuNPs usando *Sargassum ilicifolium*. O tamanho médio de AgNPs e AuNPs foi de 28 e 9 nm, respectivamente, por análises de TEM e XRD. Nesse trabalho foram avaliadas a atividade bactericida das AgNPs e o comportamento fotocatalítico de AgNPs foi estudado para degradar verde de malaquita e azul de metileno (MB) em meio aquoso. Com o verde de malaquita 82,9% de degradação foi alcançada em 180 min de exposição à luz e com azul de metileno, quase 100% do corante foi degradado no mesmo período e com uma constante cinética de pseudo-primeira ordem calculada de $7{,}5\times10^{-3}$ min^{-1} (Figura 36).

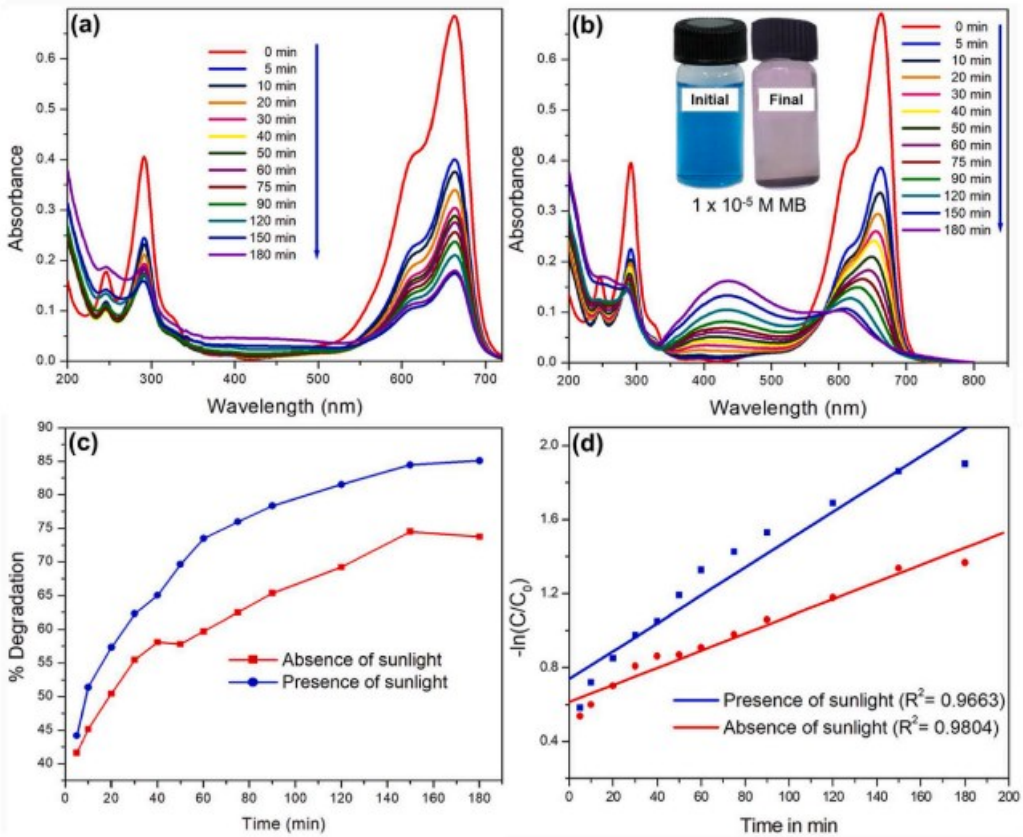
No trabalho de Mehata (2021) as AgNPs com tamanhos entre 10 - 20 nm foram sintetizadas por uma via ecologicamente correta e econômica usando extrato de

gengibre (*Zingiber officinale*), o corante azul de metileno foi drasticamente reduzido pelo borohidreto de sódio, onde a solução ficou incolor em 10 min.

No trabalho de Ramachandran (2022), discorre-se sobre a produção “verde” (extrato de pétala de rosa) de um nanomaterial de prata e foi discutida a viabilidade desse composto na degradação catalítica da Rodamina, onde se observa uma degradação eficiente de 97% em 8 min.

O trabalho de Mehata (2020) mostra a biofabricação de nanopartículas de prata utilizando extrato de caules de *Nepeta leucophylla* e sua atividade de degradação fotocatalítica do corante azul de metileno por 180 min em presença e ausência de luz e apresentou resultados de 82,8% e 61,25%, respectivamente, demonstrando ter boa atividade fotocatalítica para a degradação do corante azul de metileno em fase líquida.

Figura 36: Espectros UV-Vis do azul de metileno com AgNPs, **(A)** na ausência e **(B)** na presença de luz solar em função do tempo, **(C)** plotagem de % de degradação vs tempo e **(D)** plotagem de – ln(C/C$_0$) vs tempo.



Fonte: Devi *et al.*, 2022.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Desenvolver materiais sustentáveis de ferro, ouro, prata e paládio, por rota ambientalmente amigável, a partir de extratos de plantas como redutor e estabilizante natural, para aplicação em remedição de corantes poluentes por adsorção ou catálise plasmônica.

2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

A) Caracterizar os extratos de chá preto, branco e verde (espécie *Camellia sinensis),* extrato de Colônia (*Alpinia zerumbet*) e extrato de semente de açaí (*Euterpe oleracea)* usados nas sínteses como redutores e estabilizantes por testes qualitativos, pelo teor de compostos fenólicos totais através do método de Folin-Ciocalteu, cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC- DAD e HPLC-EM-SQD) e voltametria cíclica.

B) Preparar o compósito multicomponente ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02 a partir de extrato de chá preto e avaliar a sua capacidade de adsorção em relação ao corante aniônico alaranjado de metila:

- Preparar sílica mesoporosa do tipo MCM-41.
- Funcionalizar a MCM-41 com grupamento aminopropil.
- Preparar um compósito multicomponente a partir de nanopartículas de ferro preparadas em presença de extrato da planta *Camellia sinensis*, ancoradas em sílica MCM-41 amino-funcionalizada, ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02.
- Caracterizar os materiais por Difração de raios X (DRX), Adsorção-dessorção de N_2, Termogravimetria (TG), Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de

energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) e Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{29}Si e ^{13}C e ponto de carga zero (PCZ).

- Avaliar a capacidade de adsorção de $^{BT}Fe/MCM\text{-}41\text{-}NH_2\text{-}02$ para remoção do corante aniônico alaranjado de metila em solução aquosa.
- Avaliar o efeito dos parâmetros de adsorção: dosagem do adsorvente, tempo de equilíbrio, pH, concentração inicial do corante e temperatura.
- Estudar as isotermas de adsorção, cinética e termodinâmica do processo de adsorção.
- Estudar a reutilização do material.

C) Preparar o material ^{AB}Fe a partir do extrato de semente de açaí e avaliar a sua capacidade de adsorção em relação ao corante catiônico azul de metileno:

- Preparar nanopartículas de ferro, utilizando extrato de caroço açaí (*Euterpe oleracea)* como redutor e estabilizante natural.
- Caracterizar o material por DRX, adsorção-dessorção de N_2, termogravimetria, FTIR, MEV, MET, ICP-OES, espectroscopia Mössbauer, PCZ.
- Avaliar a capacidade de adsorção desse material para remoção do corante catiônico azul de metileno em solução aquosa.
- Estudar o efeito dos parâmetros de adsorção: dosagem do adsorvente, tempo de equilíbrio, pH, concentração inicial do corante e temperatura.
- Estudar as isotermas de adsorção, cinética e termodinâmica envolvidas no processo.

D) Preparar nanopartículas de Au, Ag e Pd, mono e bimetálica, a partir de extrato de plantas e aplicar na degradação de corantes por catálise plasmônica:

- Preparar nanopartículas de ouro através do método de Turkevich estudando diferentes razões citrato/Au.
- Preparar as nanopartículas de ouro, prata e paládio utilizando extrato de chá preto, branco, chá verde (espécie *Camellia sinensis)* e extrato de Colônia (*Alpinia zerumbet*) como redutor e estabilizante natural.
- Preparar as nanopartículas de prata com uso de PVA.

- Preparar as nanopartículas de paládio com uso de ciclodextrina.
- Preparar nanopartículas bimetálicas Au_Pd.
- Caracterizar os materiais por DRX, UV-Vis, DLS, MEV, MET, Potencial Zeta.
- Avaliar a atividade das nanopartículas na degradação de corantes em solução aquosa por catálise plasmômica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Os reagentes utilizados para as sínteses dos materiais adsorventes e das nanopartículas metálicas estão listados na Tabela 2.

Tabela 2: Dados dos reagentes utilizados no projeto.

Reagentes	Fórmula Molecular	Massa Molar (g/mol)	Massa Específica* (g/mL)	Fornecedor
Tetraetiletoxisilicato (TEOS)	$C_8H_{20}O_4Si$	208,33	0,933	Sigma-Aldrich
Etanol P.A.	C_2H_6O	46,07	0,789	Anidrol
Tolueno	C_7H_8	92,14	0,867	Isofar
Ácido Clorídrico (37%) P.A.	HCl	36,46	1,190	Sigma-Aldrich
Hidróxido de amônio (25%)	NH_4OH	35,04	0,910	Caledon
3-Aminopropiltrietoxisilano (APTES)	$C_9H_{23}O_3NSi$	221,37	0,946	Sigma-Aldrich
Ácido Fluorídrico	HF	20,01	1,150	Merck
Cloreto Férrico	$FeCl_3.6H_2O$	270,33	1,820	Sigma-Aldrich
Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB)	$C_{19}H_{42}BrN$	364,45		Vetec
Hidróxido de Sódio	NaOH	38,40	2,13	
Alaranjado de metila	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	327,33		Casa da Química Soc. Ltda
Chá preto	--	--	--	Dr. Oetker
Tetracloroaurato(III) de sódio dihidratado	$NaAuCl_4.2H_2O$	397,8		Sigma-Aldrich
Citrato trissódico dihidratado	$Na_3C_6H_5O_7.2H_2O$	294.10		Sigma-Aldrich
Tetracloropaladato(II) de sódio dihidratado	$Na_2PdCl_4.2H_2O$	294,21		Sigma-Aldrich
β- HPCD (Ciclodextrina)				Sigma-Aldrich
Chá Branco				Dr. Oetker-

Chá verde			Dr. Oetker-
Azul de Metileno	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	355,89	Merck
Borohidreto de sódio	$NaBH_4$	37,83	Sigma-Aldrich
Violeta Cristal	$C_{24}H_{28}N_3Cl$	407,99	Merck
Ácido clorídrico	HCl	34,46	Caledon
Ácido tartárico	$C_4H_6O_6$	150,08	Sigma-Aldrich
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	98,08	Caledon
Clorofórmio	CCl_3	119,38	Tedia
Cloreto de sódio	NaCl	58,44	herzog
Hidróxido de sódio	NaOH	39,99	Synth
Iodeto de potássio	KI	166,00	Vetec química fina
Magnésio (fita)	Mg		
Nitrato de Bismuto III	$Bi(NO_3)_3$		Sigma-Aldrich
Álcool polivinílico (PVA)	$(C_2H_4O)x$		Sigma-Aldrich

* (20ºC)

Fonte: A autora, 2022.

3.2. Metodologia

Essa parte será dividida de acordo com o tipo de material preparado e a respectiva aplicação. Na seção 3.2.1. será discutida a metodologia de preparo dos extratos de plantas, na seção 3.2.2. está descrita a caracterização desses extratos, na seção 3.2.3. será abordada a metodologia de síntese do nanomaterial de ferro multicomponente ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02, enquanto na seção 3.2.4. será apresentada a metodologia dos testes de adsorção do corante aniônico alaranjado de metila.

Na seção 3.2.5. será apresentada a metodologia de síntese do material de ferro ^{AB}Fe. Enquanto na seção 3.2.6. será apresentada a metodologia dos respectivos testes de adsorção do corante catiônico azul de metileno.

A seção 3.2.7. trata da síntese das nanopartículas metálicas de ouro, prata e paládio, a seção 3.2.8. aborda a metodologia da degradação dos corantes azul de metileno e violeta cristal por catálise plasmônica.

3.2.1. Extração dos extratos de plantas

O extrato de chá preto foi feito com 7,2 g (4 saquinhos) da marca Dr. Oetker, em 120 mL de água destilada, foi deixado em infusão a 80°C por 1 h e filtrado em funil de Buchner e papel qualitativo.

O extrato de chá branco foi feito e utilizado logo após o preparo, com 7,5 g (5 saquinhos) da marca Dr. Oetker, em 120 mL de água destilada, foi deixado em infusão a 80 °C por 1 h, foi filtrado em funil de buchner e papel qualitativo e deixado a temperatura ambiente.

O extrato de chá verde (pesado os grãos fora do saquinho) foi feito e utilizado logo após o preparo, com 6,057 g em 120 mL de água destilada, foi deixado em infusão à 80 °C por 1 h e filtrado da mesma maneira.

O extrato de colônia foi feito e utilizado logo após o preparo, com 5,045 g em 40 mL de água destilada, foi deixado em infusão a 80 °C por 1 h e foi filtrado em funil de buchner e papel qualitativo e deixado até temperatura ambiente.

Os frutos de *E. oleracea Mart.* foram obtidos da Baía do Amazonas (Estado do Pará, Brasil). A planta foi identificada no Museu Goeldi (Belém do Pará, Brasil), onde um espécime foi depositado sob o número MG 205222.

100,00 g de sementes de açaí e 400,0 mL de água destilada foram misturados extensivamente até formar uma suspensão homogênea. A mistura foi levada à ebulição por 5 minutos e resfriada a temperatura ambiente. Em seguida, foram adicionados 400,0 mL de álcool etílico, a suspensão foi bem homogeneizada e armazenada em geladeira a cerca de 8 °C para a maturação do extrato por 14 dias. A cada 2 dias, o extrato foi homogeneizado mecanicamente, após esse período, o extrato hidroalcoólico de açaí foi filtrado sob pressão reduzida.

3.2.2. Caracterizações dos extratos de plantas

Primeiramente foram realizados testes qualitativos para a determinação de algumas classes de compostos usualmente presentes nos extratos de plantas. Em seguida foram realizadas análises de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

Foram realizados testes de quantificação dos compostos fenólicos através do método de Follin- Ciocaulteau, e visando uma discussão mais profunda do potencial de redução desses extratos foram realizadas medidas de voltametria cíclica.

3.2.2.1. Testes qualitativos para determinação de fitoquímicos

Os testes fitoquímicos foram realizados nos extratos aquosos de *Camellia sinensis* (chá branco, verde e preto), *Alpinia zerumbet* (colônia) e do extrato hidroalcoólico de *E. oleracea* Mart. (açaí).

Os métodos foram realizados de acordo com métodos previamente descritos na literatura para análise de taninos, saponinas e flavonoides (Gul *et al.*, 2017), cumarina e terpenóides (Ganeshan *et al.*, 2018), alcalóides (Silva *et al.*, 2010), e quinonas (Costa, 2011). Os detalhes experimentais dos testes estão sistematizados no apêndice B dessa tese.

3.2.2.2. Cromatografia líquida de alta eficiência

- HPLC-DAD

A identificação dos compostos fenólicos majoritários dos extratos de plantas foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência como detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD), no Laboratório de Espectrometria Atômica e Molecular e Métodos de Separação (LEAMS/UERJ). As análises foram realizadas em um instrumento Agilent 1260 Infinity com um amostrador automático, gradiente de eluição, detector de arranjo de diodos (DAD) (λ = 280, 320 e 360 nm) e coluna Pursuit 5 C18 (250 x 4,6 mm i.d., tamanho de partícula de 5 µm). A vazão foi de 1,0 mL min^{-1} com volume de injeção de 20 µL, e temperatura da coluna de 25 ºC. A fase móvel é composta pelo solvente A: água ultrapura/ ácido acético (98:2 v/v) e solvente B: 20% do solvente A/ 80% de acetonitrila (ACN), de acordo com o gradiente de eluição modificado de Burin *et al.* (2014), descrição do gradiente no apêndice M.

Os extratos foram preparados de acordo com os protocolos descritos no item 3.2.1., foram filtrados em membranas Millipore de 0,45 µm (membrana de nitrato de celulose) não estéreis com diâmetro de 33 mm.

Padrões de ácido gálico, protocateico, vanílico, siringico, transcinâmico, ácido cafeico, cumárico, rutina e quercetina, foram usados para confirmar a identidade dos compostos fenólicos, e para construir as curvas analíticas para a determinação da concentração. Os padrões individuais foram preparados em metanol, e o padrão misto de 10,0 mg L^{-1} foi preparado na fase móvel (gradiente inicial) – (95% do solvente A + 5% do solvente B) e usado para preparar as soluções diluídas para construção da curva analítica.

- LC/EM-SQD

Análises de HPLC acopladas a espectrometria de massas foram realizadas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência modelo Altus UPLC fabricante Perkin Elmer, com detector de massas single quadrupolo. O instrumento é composto dos seguintes módulos: amostrador automático A-30 sampling module, bomba A-30 solvent delivery module e detector Altus SQ detector. A coluna usada foi a Acclaim Polar advantage C16 com 3 µm de partícula e poro de 120 Å e dimensões de 4,6 x 150 mm (product number 061318).

As condições de análise foram: fluxo de 0,3 mL min^{-1}, temperatura da coluna de 40 °C e gradiente composto de solução de ácido fórmico a 0,1% em água MilliQ e acetonitrila 0,1% com ácido fórmico, denominados A e B, respectivamente. A condição se inicia com 95% de A e 5% de B, e faz uma rampa até 55 min quando a concentração de A vai a 0% e consequente B a 100%, a condição se mantém isocrática até 60 min retornando à condição inicial em 61 min. Foi dado 5 min de intervalo entre as injeções para o acondicionamento da coluna.

O detector de massas foi programado com as seguintes condições, voltagem do capilar 3,25 KV, temperatura da fonte de 150 °C, temperatura de dessolvatação de 450 °C, fluxo de gás de dessolvatação de 900 Lh^{-1} e fluxo de gás no cone de 40 Lh^{-1}.

Foi feita a varredura na função MS SCAN com voltagem positiva e negativa com busca de massas de 100 a 750 Daltons (Da), voltagem do cone no modo rampa com variação de voltagem de 20 a 80 V, taxa de varredura de 5000 Da s^{-1} e na opção data estabelecido o modo centroide. Para cada padrão, foi estabelecido o SIR (single ion recording) relativo à massa do padrão em -1 ou +1 dependendo do modo de ionização

escolhido negativo ou positivo, respectivamente. Para padrões que tenham massas maiores que 750 Da, foi feito o ajuste na varredura, os cromatogramas podem ser vistos no apêndice N.

3.2.2.3. Quantificação de compostos fenólicos pelo método de Follin- Ciocaulteau

A quantificação espectrofotométrica do teor de compostos fenólicos totais dos extratos de plantas foi realizada pelo método colorimético de Folin-Ciocalteu, utilizando ácido gálico como padrão.

Primeiramente, construiu-se a curva analítica, em espectrofotômetro na região UV-Vis onde a absorvância foi medida no comprimento de onda de 760 nm, mais detalhes sobre a sistematização desse método encontram-se no apêndice B dessa tese.

Os resultados dos teores de compostos fenólicos totais foram expressos em concentração de ácido gálico por grama de folha seca da planta (mg EAG/g), a partir das relações de proporcionalidade abaixo:

$$massa_{\text{ác gálico na solução}} = \frac{mg\ de\ \text{ácido}}{1000ml\ de\ \text{solução}}\ x\ Volume\ final\ em\ ml \qquad (21)$$

$$Concentra\text{ção}_{em\ massa} = \frac{massa_{\text{ác gálico na solução}}}{massa\ de\ \text{chá}} \qquad (22)$$

3.2.2.4. Voltametria cíclica

Os extratos foram caracterizados por voltametria cíclica em tampão fosfato (pH 6,7), utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N, Metrohm, Suíça. Um sistema de três eletrodos foi usado como célula eletrolítica, usando um eletrodo de carbono vítreo de 3 mm recém-polido como eletrodo de trabalho (Metrohm), bastão de Pt como contra-eletrodo (Metrohm) e Ag|AgCl (KCl 3,0 mol L^{-1}) como eletrodo de referência, de 0 a 1 V a uma taxa de varredura de 100 mV s^{-1} (Figura 37).

Figura 37: Célula eletrolítica para medidas de voltametria cíclica dos diferentes extratos de plantas.

Fonte: A autora, 2022.

3.2.3. Síntese do nanomaterial $^{BT}Fe/MCM\text{-}41\text{-}NH_2$

3.2.3.1. Síntese da MCM-41

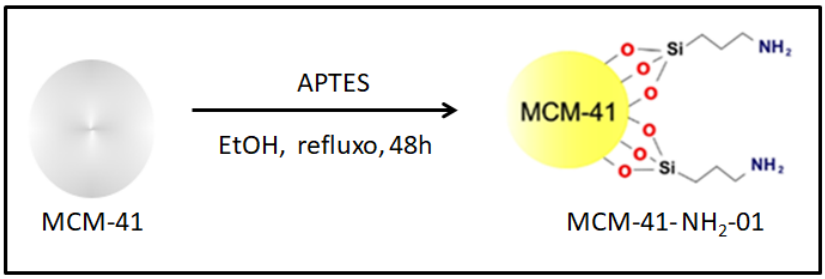
A sílica MCM-41 foi preparada a partir da dissolução de 2,43 g de brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) em 120 mL de água deionizada. Em seguida gotejou-se 10 mL de solução aquosa de NH_4OH (25%) e após 10 min adicionou-se 10 mL de tetraetilortosilicato (TEOS), sob agitação, por 1 h a temperatura ambiente. O material foi então lavado e seco a 70 °C em estufa e então calcinado em mufla a 550 °C por 11 h para remoção do surfactante, com rampa de 3 °C min^{-1}. Massa obtida: 2,47 g.

3.2.3.2. Síntese da sílica MCM-41 aminada

3.2.3.2.1. Síntese da $MCM\text{-}41\text{-}NH_2$-01 (Método 01)

3,2 mL de APTES juntamente com 67 mL de etanol foram submetidos ao refluxo por 3 h em temperatura aproximada de 80 ºC. Após esse período, 2 g de MCM-41 foi adicionada à solução, a qual foi levada a refluxo por 48 h. Logo após foi feita a filtração à vácuo com lavagem com 100 mL de etanol e 300 mL de água deionizada. O sólido foi seco em estufa a 100 ºC por 24 h.

Figura 38: Representação da aminação da MCM-41 em etanol.



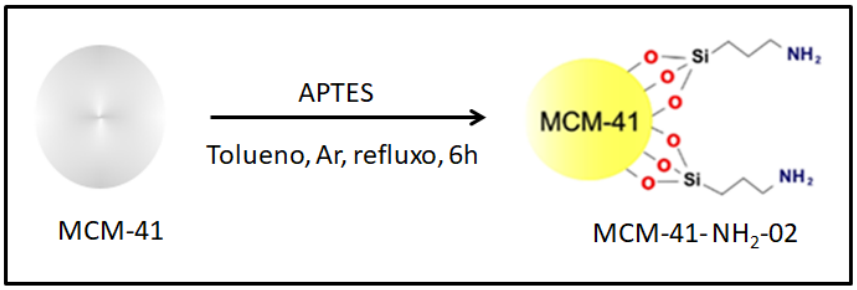
Fonte: A autora, 2023.

3.2.3.2.2. Síntese da MCM-41-NH_2-02 (Método 02)

Na segunda metodologia, foi realizado um pré-tratamento da MCM-41 antes de sua funcionalização. A sílica foi aquecida a 180 ºC na mufla por 4 h, resfriada a temperatura ambiente no dessecador com sílica gel recém-trocada e colocada em um sistema de alto vácuo por 2 h.

Então, 2 g de MCM-41 previamente tratada foi colocada em 34 mL de tolueno seco (refluxado em argônio e sódio metálico, e recém-destilado). 2,2 mL de APTES foi adicionado à mistura em refluxo sob agitação e atmosfera de Ar. Depois de 1 h e 30 min o etanol formado na reação foi destilado e mais 0,8 mL de APTES foi acrescentado à reação. Esse procedimento foi repetido 3 vezes e então o sólido foi filtrado, lavado com diclorometano (aproximadamente 300 mL) e acetona (aproximadamente 300 mL), e posteriormente lavado em Soxhlet por 48 h com diclorometano. Massa obtida: 2,94 g (Figura 39).

Figura 39: Representação da aminação da MCM-41 em tolueno.

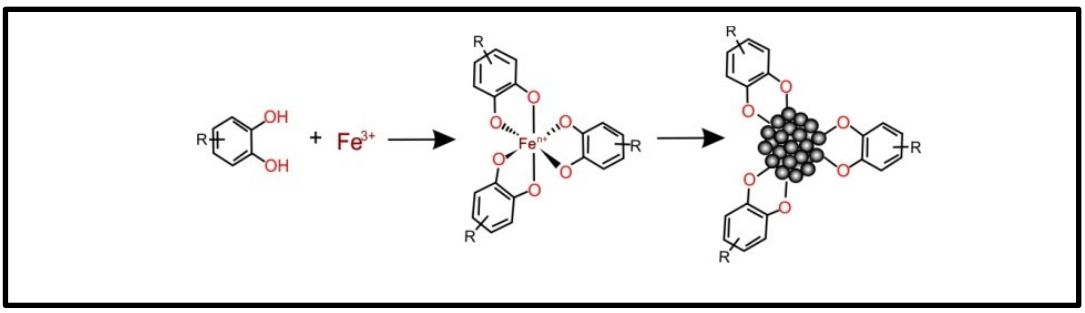


Fonte: A autora, 2023.

3.2.3.3. Síntese das nanopartículas de óxido de ferro em presença de chá preto (^{BT}Fe)

120 mL do extrato de chá preto foi adicionado lentamente sobre 3,22 g de $FeCl_3.6H_2O$ em 120 mL de água deionizada. A reação foi agitada por 1 h e o sólido foi filtrado e colocado a 80 °C em estufa por 48 h. Massa obtida: 0,52 g (Figura 40).

Figura 40: Esquema de síntese de nanomateriais de ferro verdes produzidos a partir de extrato de chá preto e íons Fe^{3+}.



Fonte: A autora, 2023.

3.2.3.4. Síntese das nanopartículas de óxido de ferro em presença de chá preto e suportadas na MCM-41-pura (^{BT}Fe/MCM-41)

120 mL do extrato de chá preto foi adicionado gota-a-gota sobre 3,22 g de $FeCl_3.6H_2O$ em 120 mL de água deionizada juntamente com 2 g de MCM-41, a reação foi agitada por 1h, o sólido foi filtrado e seco a 80 °C em estufa por 48 h. Então, 0,530 g desse material foram colocados na mufla para calcinação a 550 °C com rampa de 3 °C min^{-1}. Massa obtida: 0,46 g.

3.2.3.5 Síntese da MCM-41-NH_2-01 em presença de chá preto e cloreto férrico: (^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-01)

30 mL do extrato de chá preto foram adicionados gota a gota sobre uma solução contendo 0,459 g de cloreto férrico junto a 50 mL de água deionizada e 0,2423 g de MCM-41-NH_2-01 sonicada por 20 min. Após esse procedimento, foi feita a completa adição do extrato de chá preto gota-a-gota, a solução foi deixada por 1 h sob agitação, sem aquecimento. Então o sólido foi filtrado a vácuo e seco a 80 °C em estufa por 24 h.

Massa obtida: ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-01 = 0,320 g. Cor: cinza escuro.

3.2.3.6. Síntese das nanopartículas de óxido de ferro em presença de chá preto e suportadas na MCM-41-NH_2-02 (^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02)

O extrato de chá preto foi adicionado gota-a-gota (120 mL) sobre 2,5 g de $FeCl_3.6H_2O$ em 120 mL de água deionizada juntamente com 1,5 g de MCM-41-NH_2-02, a reação foi agitada por 1 h, filtrada e colocada a 80 °C em estufa por 48 h. Massa encontrada: 1,75 g.

3.2.3.7 Síntese da MCM-41 sobre as nanopartículas de óxido de ferro preparadas com chá preto (^{BT}Fe@MCM-41)

A sílica MCM-41 foi preparada a partir da dissolução de 2,4 g de CTAB em 120,0 mL de água deionizada, juntamente com 0,5 g das NP de óxido de Fe previamente sintetizadas com extrato de chá preto como descrito no item 3.2.3.3. após sonicação por 15 min. Gotejou-se 10 mL de solução aquosa de NH_4OH e após 10 min adicionou-se 10 mL de TEOS, em seguida deixou sob agitação por 1 hora em temperatura ambiente. O material foi então lavado e seco a 70 °C em estufa e calcinado a 550 °C para remoção do surfactante. Massa obtida: 2,55 g.

3.2.3.8. Síntese dos materiais de controle

Para a realização dos testes controle de adsorção foram sintetizados os materiais descritos a seguir.

3.2.3.8.1. Preparo da MCM-41-NH_2-01 ou MCM-41-NH_2-02 em presença de chá preto: ^{BT}MCM-41-NH_2-01 ou ^{BT}MCM-41-NH_2-02

30 mL do extrato de chá preto foram adicionados gota a gota sobre uma suspensão de 50 mL de água deionizada e 0,5 g de MCM-41-NH_2-01 ou 0,04g MCM-41-NH_2-02 sonicado por 10 min. Após completar a adição do chá, a solução foi deixada por 1 h a temperatura ambiente, sem aquecimento. O sólido foi filtrado à vácuo e seco a 80 °C em estufa por 24 h. Massa obtida: ^{BT}MCM-41-NH_2-01 = 0,45 g. Cor: castanho terroso.

3.2.3.8.2. Síntese da MCM-41-NH_2-01 ou da MCM-41-NH_2-02 em presença de cloreto férrico: Fe/MCM-41-NH_2-01 ou Fe/MCM-41-NH_2-02

Em um béquer, pesou-se 0,1206 g da MCM-41-NH_2-01 e em outro béquer 0,23 g de $FeCl_3.6H_2O$ junto a 50 mL de água deionizada, então as soluções foram misturas e sonicadas por 10 min, e deixada sob agitação magnética por 1 h a temperatura ambiente. O sólido obtido foi filtrado e seco a 80 °C em estufa por 24 h.

Em um béquer, pesou-se 0,04 g da MCM-41-NH_2-02 e em outro béquer 0,07 g de $FeCl_3.6H_2O$ junto a 50 mL de água deionizada, então as soluções foram misturadas e sonicadas por 10 min, e deixada sob agitação magnética por 1 h a temperatura ambiente. O sólido obtido foi filtrado e seco a 80 °C em estufa por 24 h.

Massa obtida: Fe/MCM-41-NH_2-01 = 0,11g. Cor: bege claro.
Fe/MCM-41-NH_2-02 = 0,01g. Cor: amarelo escuro.

3.2.4. Testes de adsorção do azo corante aniônico alaranjado de metila (AM)

3.2.4.1. Avaliação da remoção do alaranjado de metila com diferentes materiais

A solução estoque do corante alaranjado de metila foi preparada em balão volumétrico a partir de 0,1637 g em 1 L de água destilada, resultando numa concentração de 16,37 mg L^{-1}. Para os testes de adsorção foram adicionados 10 mL da solução estoque do corante junto a 90 mL de água destilada e 25 mg do adsorvente, assim, o volume final das adsorções foi fixado em 100 mL.

Os experimentos de adsorção do corante alaranjado de metila com os materiais desenvolvidos foram realizados em batelada sob agitação magnética a 200 rpm, em pH 4,5 e temperatura de 25 °C. A temperatura foi controlada através de um banho termostatizado. Para esse propósito, 100 mL de solução do alaranjado de metila a 16,37 mg L^{-1} foi adicionada a 25 mg do adsorvente. Alíquotas foram retiradas do meio reacional de tempos em tempos (0, 15, 30, 60, 120 e 180 min), com auxílio de uma seringa de vidro. Posteriormente, o adsorvente foi separado da mistura de reação por uma unidade filtrante Millipore® de 0,45μm, e a solução analisada no espectrofotômetro UV-VIS em cubeta de quartzo.

A descoloração do alaranjado de metila foi calculada usando a equação 22:

$$Descoloração\ (\%) = \frac{Abs_{(0)} - Abs_{(t)}}{Abs_{(0)}} 100 \qquad (22)$$

onde $Abs_{(0)}$ é a absorvância do alaranjado de metila no tempo = 0, e $Abs_{(t)}$ é a absorvância do alaranjado de metila em um determinado tempo (min).

Os cálculos para obtenção de q_t são realizados de acordo com a Equação 23:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)\ V}{m} \qquad (23)$$

onde: q_t: capacidade de adsorção no tempo t; C_o: concentração inicial do adsorvato em mg L^{-1}; C_t: concentração do adsorvato no tempo t em mg L^{-1}; V: volume inicial da solução em L; m: massa inicial do adsorvente em g.

Os cálculos para obtenção de q_e são realizados de acordo com a Equação 23.

Após a verificação do material mais promissor desenvolvido, isto é, com maior capacidade de adsorção no tempo de equilíbrio (q_e), foram avaliados alguns parâmetros do processo de adsorção visando aumentar a eficiência da remoção do corante. Os dados experimentais para a adsorção do alaranjado de metila com o material $^{BT}Fe/MCM\text{-}41\text{-}NH_2\text{-}02$ foram ajustados pelas equações não-lineares que foram utilizadas para o ajuste dos dados experimentais no software Origin, obtendo-se os parâmetros para os diferentes modelos de isotermas: Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R), Redlich-Peterson (R-P), Koble-Corrigan (K-C) e Fritz-Schulnder (F-S).

3.2.4.2. Parâmetros experimentais do estudo da adsorção

Foram avaliados os seguintes parâmetros de adsorção: massa de adsorvente, tempo de contato, pH do meio, concentração inicial do corante e temperatura.

3.2.4.2.1. Tempo de contato

O tempo de contato avaliado foi de 5 a 480 min.

3.2.4.2.2. Massa do adsorvente

Os testes de dosagem do adsorvente foram realizados com quatro diferentes massas (10; 25; 50; 75 mg) em volume final de 100 mL da solução, onde foram fixadas as seguintes condições: T = 25ºC, concentração do corante de 16,37 mg L^{-1} ($5,0x10^{-5}$ mol L^{-1}) e pH = 4,5, agitação magnética em 200 rpm e tempo de 240 min.

3.2.4.2.3. pH do meio

O efeito do pH foi investigado através da realização dos experimentos de adsorção em soluções do corante em concentração igual a 16,37 mg L^{-1} em diferentes valores de pH (de 2,0 a 10,0), ajustado com solução de HCl (0,1 mol L^{-1}) ou NH_4OH (0,1 mol L^{-1}) e medidos em pHmetro Metrohm. As misturas com 25 mg de adsorvente em 100 mL do corante permaneceram sob agitação a 200 rpm, por 240 min, a T = 25ºC.

3.2.4.2.4. Concentração inicial do corante

A avaliação do efeito da concentração inicial do corante no processo de adsorção foi realizada nas concentrações de 4; 8; 12; 16; 20; 30; 40; 70; 90 e 100 mg L^{-1}. Foram usados 25 mg de adsorvente em 100 mL de solução de corante. A solução permaneceu sob agitação a 200 rpm, por 240 min, a T = 25 ºC. A quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (q_e) foi calculada, utilizando-se a Equação 23. Para a leitura por espectroscopia eletrônica de UV-Vis das soluções de concentração 40 a 70 mg L^{-1} foram necessárias diluições de 1:1 das amostras, e para as concentrações de

90 e 100 mg L^{-1} foi feita uma dilução de 1:2. Essas diluições foram necessárias para que a absorvância fosse lida dentro do limite de linearidade da lei de Lambert-Beer.

3.2.4.2.5. Temperatura

Os estudos de adsorção foram conduzidos em três temperaturas diferentes: 25, 40 e 60 °C, nas seguintes condições: 25 mg de adsorvente em 100 mL de solução do corante com concentração de 16,37 mg L^{-1},sob agitação a 200 rpm, por 240 min, a T = 25 ºC e pH = 4,5.

3.2.4.2.6.Reciclo do adsorvente

Os testes de reuso foram realizados a partir de 12,5 mg de ^{BT}Fe-MCM-41-NH_2 para 50 ml da solução corante em análise (19,3 mg L^{-1}), em temperatura de 25 ºC, pH 2, tempo de 180 min. Após os testes de adsorção o adsorvente foi centrifugado, o sobrenadante descartado e lavado com solução em pH 2 e após secagem a temperatura ambiente uma nova batelada foi realizada.

3.2.4.2.7. Adsorção de outros corantes

Com o material com o maior poder adsorvente, também foram realizados experimentos com diferentes corantes, mantendo as condições: T = 25 ºC, 10 mg em 40 mL, concentração inicial do corante de $5x10^{-5}$ mol L^{-1}, sem ajuste do pH (5,5). Os corantes avaliados foram: violeta cristal (catiônico), Rodamina B (catiônico), vermelho do congo (aniônico) e azul de metileno (catiônico).

3.2.5. Síntese do material adsorvente ^{AB}Fe

3.2.5.1. Preparo do extrato de sementes de açaí e síntese das nanopartículas de óxido de ferro ^{AB}Fe

As nanopartículas de óxido de ferro ^{AB}Fe foram preparadas pela adição de 100 mL do extrato de caroço de açaí gota a gota (metodologia de extração descrita na seção 3.2.1.) à 50 mL de solução aquosa 20 mmol L^{-1}de $FeCl_2.4H_2O$ e 50 mL de solução aquosa 40 mmol L^{-1} de $FeCl_3.6H_2O$, sob agitação magnética por 60 min a 80 ºC. O precipitado preto foi centrifugado e lavado com água destilada e etanol e seco em evaporador rotatório a 60 °C. Massa obtida: 0,2470 g.

A figura 41 ilustra as etapas dos processos.

Figura 41: **A)** Sementes do Açaí; **B)** Processo de extração; **C)** Extrato pronto para a síntese; **D)** nanoparículas ^{AB}Fe.

Fonte: A autora, 2020.

3.2.6. Testes de adsorção de ^{AB}Fe com o corante azul de metileno

As amostras do adsorvente foram pesadas em balança Mettler Toledo AB265-S. O pH inicial foi ajustado por um medidor de pH Metrohm modelo 827. Os testes foram realizados em um agitador orbital digital como controle de temperatura e rotação de 1500 rpm., modelo K80-120R da KASVI. Os espectros eletrônicos no UV-VIS foram medidos em um espectrofotômetro Agilent 8453 (EUA) de matriz de diodos.

Um experimento típico de adsorção em batelada foi conduzido em tubos Falcon de 20 mL com 2 mg de ^{AB}Fe e 10 mL de uma solução aquosa de azul de metileno em uma determinada concentração em mg L^{-1}. Alíquotas da solução de azul de metileno foram analisadas espectrofotometricamente em um determinado tempo de contato.

Testes de adsorção foram realizados em diferentes parâmetros experimentais, tais como:

i) pH inicial: 2 - 12, o pH da solução foi ajustado pela adição de NaOH ou HCl concentrado e monitorado por um medidor de pH;

ii) Tempo de contato: 5 - 480 min;

iii) Concentração inicial do corante: 10 - 120 mg L^{-1};

iv) Dosagem do adsorvente: 2 - 20 mg;

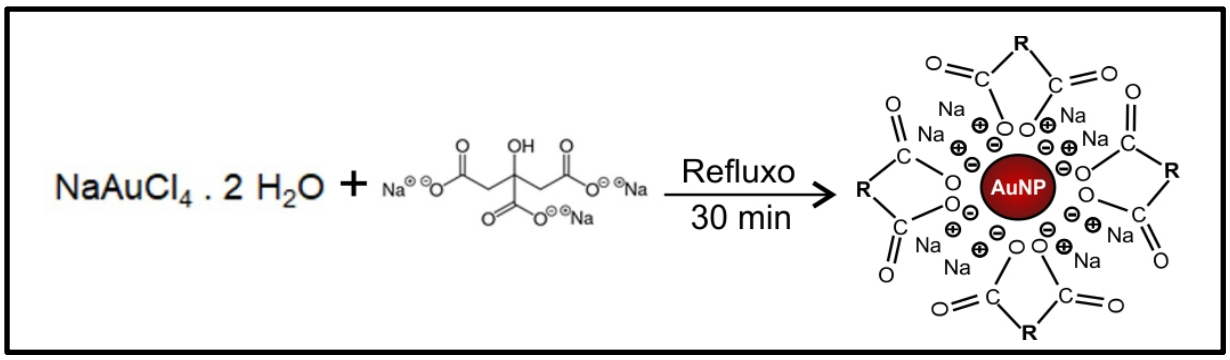
v) Temperatura: 298 - 343 K.

3.2.7. Metodologia de síntese das nanopartículas metálicas

3.2.7.1. Síntese das AuNPs com diferentes razões citrato/Au

O ouro nanoparticulado foi sintetizado a partir do aquecimento de uma solução 4 mM de $NaAuCl_4.2H_2O$ até atingir refluxo. Após o início do refluxo, adicionou-se, gota a gota, uma solução de 40 mM de citrato de sódio e a reação prosseguiu sob refluxo por 30 min. Toda a vidraria e magneto foram lavados anteriormente com água régia, o volume final de todas as reações foi de 17,25 mL, [Au] 5,8 10^{-1} mM. Seguindo essa metodologia, ilustrada na figura 41, foram sintetizadas as nanopartículas de ouro nas razões molares citrato/Au de 4, 8,16 e 24. As amostras foram nomeadas de Au_r04, Au_r08, Au_r16, Au_r24, essa síntese foi baseada no trabalho de Ji *et al.*, 2007.

Figura 42: Representação da síntese das nanopartículas de Au com uso do citrato.



Fonte: A autora, 2023.

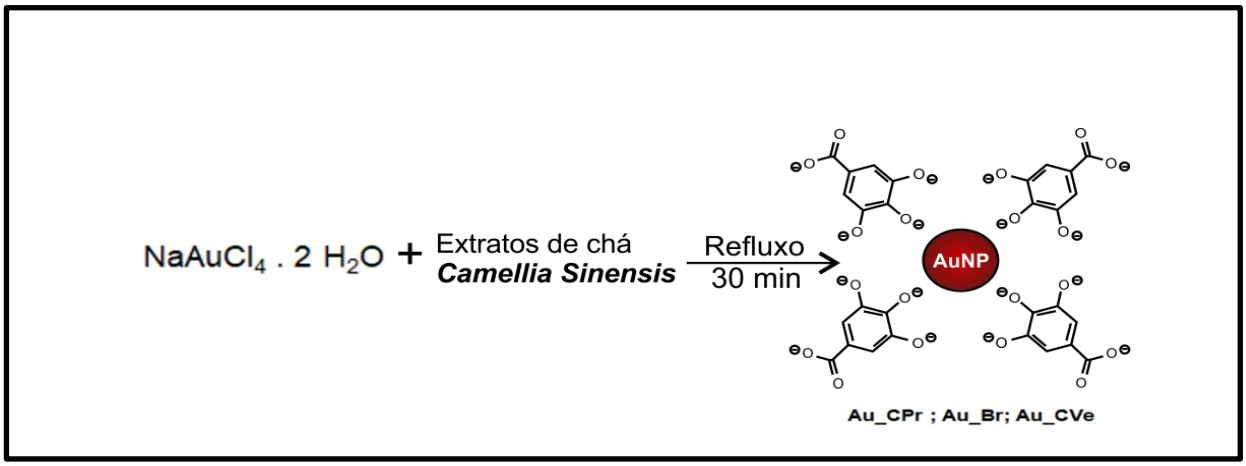
3.2.7.2. Síntese das AuNPs com diferentes extratos de plantas

Foram preparados diferentes extratos de plantas para serem usados como redutores e estabilizantes na síntese das AuNPs. Esses extratos seguiram os seguintes protocolos:

Uma solução de 4 mM de $NaAuCl_4.2H_2O$ foi deixada sob refluxo e então adicionou-se, gota a gota, 3 mL dos extratos de chá recém-preparados e a reação continuou em refluxo por 30 min. O volume final de todas as reações foi de 17,25 mL e [Au] 5,8 10^{-1} mM.

As nanopartículas de ouro sintetizadas a partir dos extratos de chás compostos por Camellia sinensis foram denominadas conforme o tipo de extrato utilizado: Au_CPr para o extrato de chá preto, Au_CBr para o extrato de chá branco e Au_CV para o extrato de chá verde. A Figura 43 mostra a representação esquemática da síntese dessas nanopartículas.

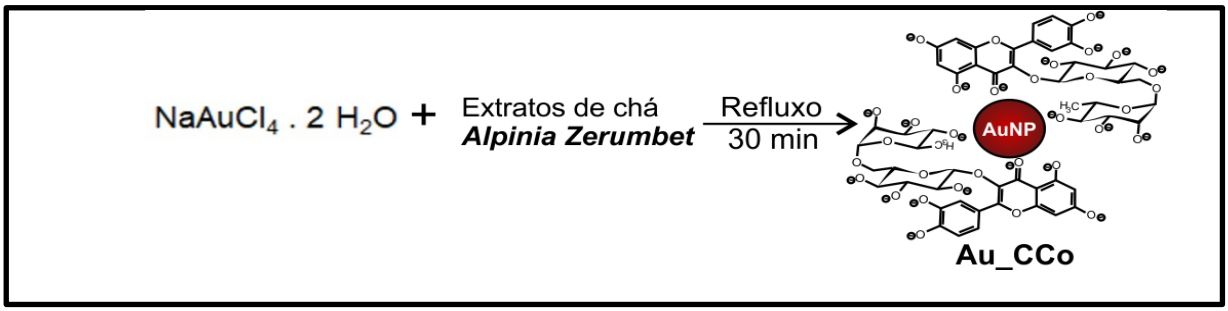
Figura 43: Representação da síntese das nanopartículas de Au com extratos de *Camellia sinensis*.



Fonte: A autora, 2023.

A amostra com uso de chá composto pela *Alpinia zerumbet* foi nomeada como: Au_CCo e a Figura 44 indica a representação esquemática da síntese dessa nanopartícula.

Figura 44: Representação da síntese das nanopartículas de Au com extratos de *Alpinia zerumbet*



Fonte: A autora, 2023.

3.2.7.3. Síntese das AgNPs

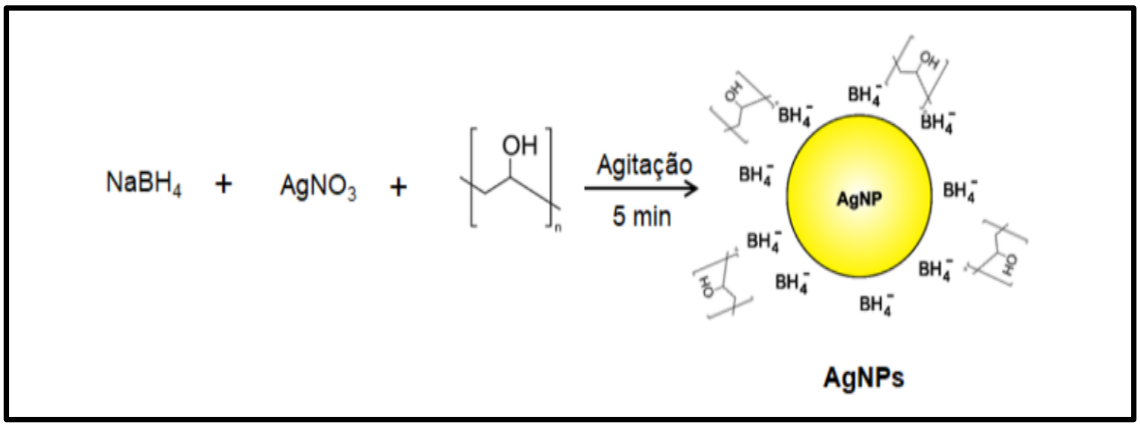
75 mL do extrato de colônia foi resfriado em banho de gelo durante 15 min. Em seguida, adicionou-se, 25 mL de uma solução $1{,}0\times10^{-3}$ mol L^{-1} de nitrato de prata gota a gota sob agitação magnética. Essa adição ocorreu em um período de aproximadamente 4 min e com taxa de adição de 1 gota s^{-1}. Não foi observada a formação das nanopartículas, então outros protocolos foram testados.

O mesmo protocolo anterior foi realizado, porém com uso de 10 mL do extrato de colônia e chá verde substituindo o banho de gelo por aquecimento a 100 °C por 20 min, porém não houve evidência da formação das nanopartículas.

Como se tentou a síntese das nanopartículas de Ag a partir de extratos de plantas sem sucesso, então, essas foram preparadas com uso do álcool polivinílico (PVA), de acordo com a Figura 45, seguindo o seguinte protocolo: em um erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 75 mL de uma solução $2{,}0\times10^{-3}$ mol L^{-1} de borohidreto de sódio. O frasco foi colocado em um banho de gelo durante 15 min. Em seguida

adicionou-se 25 mL de uma solução $1{,}0\times10^{-3}$ mol L^{-1} de nitrato de prata, gota a gota, sob agitação magnética. Essa adição ocorreu em um período de aproximadamente 4 min e com taxa de adição de 1 gota s^{-1}. Então foram adicionadas 5 gotas de uma solução 0,3% do PVA e deixou-se sob agitação por 5 min. Ao final, obteve-se uma solução de cor amarela, [Ag] $2{,}5\times10^{-1}$ mM. Amostra nomeada: AgNPs, essa síntese foi baseada no trabalho de Solomon *et al.*, 2007.

Figura 45: Representação da síntese das nanopartículas de Ag com $NaBH_4$ e o álcool polivinílico.



Fonte: A autora, 2023.

3.2.7.4. Síntese das nanopartículas suportadas

122 mg de MCM-41 e 25 mL das NPAg foram agitados por 24 h a temperatura ambiente, essa amostra então foi seca em estufa a 80 °C por 5 h. Amostra nomeada: Ag_MCM-41.Massa final: 0,120 g.

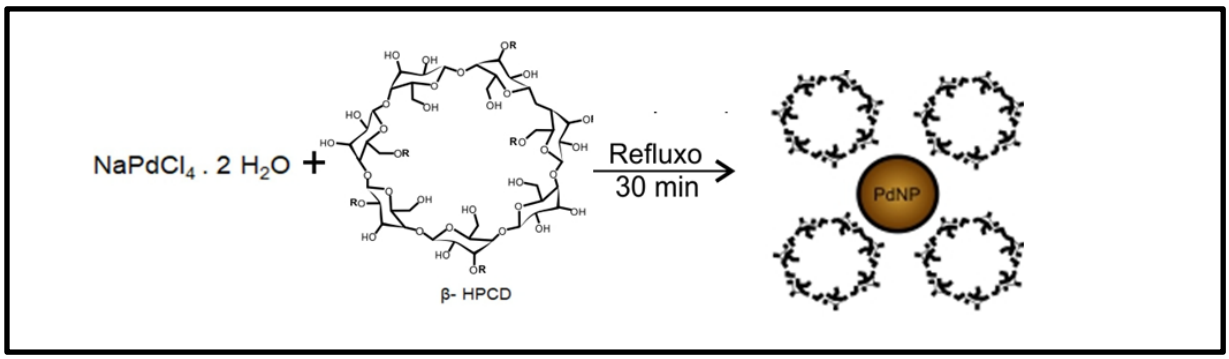
3.2.7.5. Síntese das PdNPs

A partir de uma solução 5 mM de $NaPdCl_4.2H_2O$ sob agitação magnética em refluxo adicionou-se 4 mL do extrato de colônia gota a gota, a reação continuou sob refluxo por 1 h. Não foi observada a formação das nanopartículas.

O mesmo protocolo foi repetido, porém com uso de 8 mL do extrato de colônia e refluxo por 6 h, porém essa metodologia também não levou à formação de NPs.

Sendo assim, optou-se pelo uso da ciclodextrina como redutor e estabilizante, onde uma solução 5 mM de $Na_2PdCl_4.2H_2O$ foi agitada e aquecida até atingir o refluxo, e então adicionou-se a solução de 2,59 g de β-HPCD, com volume final de síntese de 180 mL. A reação continuou sob refluxo por 30 min e a amostra foi nomeada de PdNPs, síntese baseada no trabalho de Senra, 2009. (Figura 46)

Figura 46: Representação da síntese da nanopartícula Pd com uso de β-HPCD.

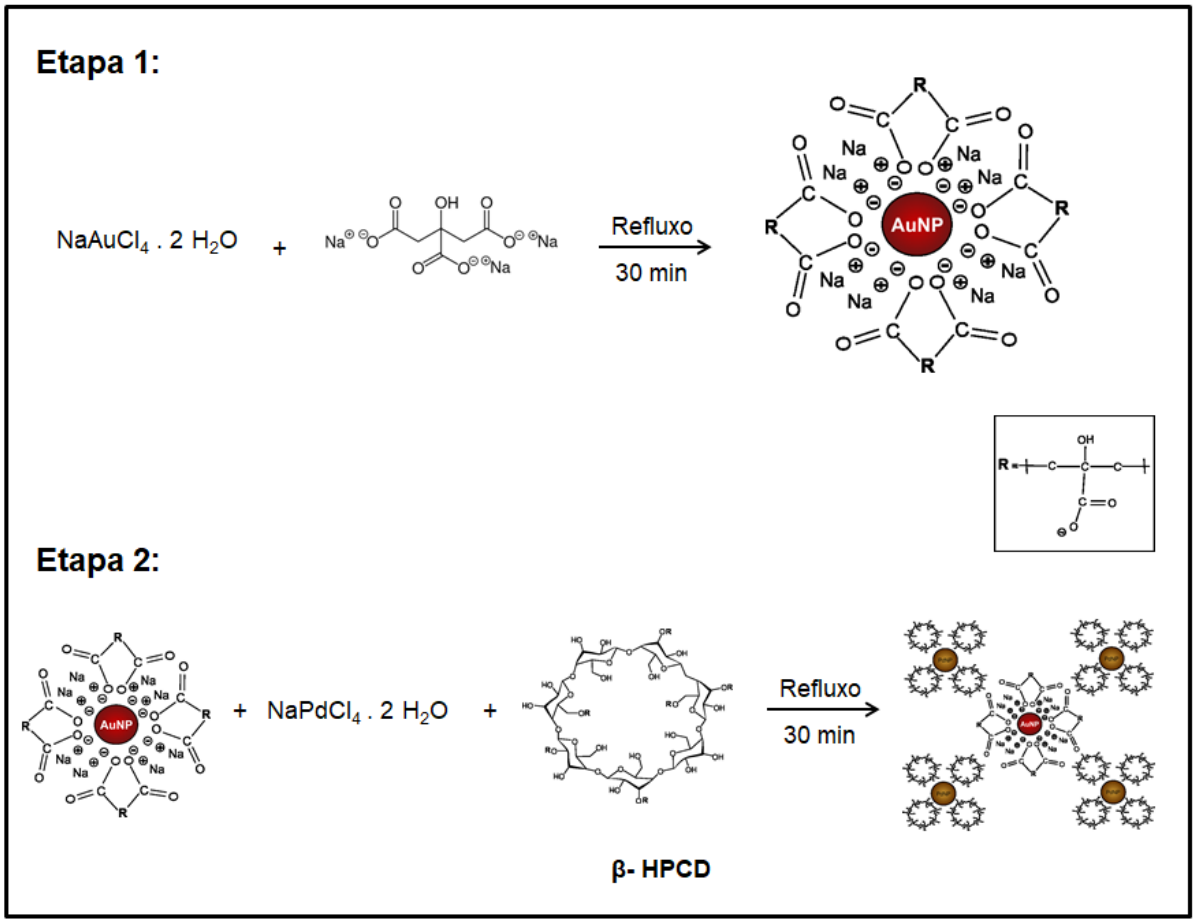


Fonte: A autora, 2023.

3.2.7.6. Síntese das nanopartículas bimetálicas Au_PdNPs

Uma solução 4 mM de $NaAuCl_4.2H_2O$ ficou sob refluxo para a adição de uma solução 40 mM de citrato de sódio, adicionada lentamente, gota a gota ao sistema, a reação continuou sob refluxo por 30 min. Posteriormente foi adicionada uma solução 5 mM de $Na_2PdCl_4.2H_2O$ em agitação e aquecimento até atingir o refluxo novamente, adicionou-se 2,595 g de β-HPCD e então, a reação continuou sob refluxo por 30 min. Amostra nomeada de Au_Pd. (Figura 47)

Figura 47: Representação da síntese da nanopartícula bimetálica Au_Pd com uso de citrato e β-HPCD.



Fonte: A autora, 2023.

3.2.8. Testes de degradação de corantes por catálise plasmônica

Visando avaliar o desempenho fotocatalítico das nanopartículas Au_r04 e np_Ag, estudou-se a degradação dos corantes azul de metileno e violeta cristal.

Os experimentos foram realizados em um sistema composto por um balão encamisado com vidro borossilicato, com capacidade de 250 mL, em um circuito fechado para manter a temperatura do sistema constante, de acordo com a Figura 48.

Figura 48: Sistema utilizado nos processos de fotodegradação por catálise plasmônica.

Fonte: A autora, 2022.

Os parâmetros investigados foram:

i) Lâmpadas – UV e visível;

ii) Dosagem do catalisador (%);

iii) Presença de redutores – $NaHB_4$ ou $NaHSO_3$;

iv) Irradiação com diferentes comprimentos de onda;

v) Temperaturas: 298 - 333 K.

As lâmpadas utilizadas foram de vapor de Hg (OSRAM -250W) com emissão na região ultravioleta e uma lâmpada led da marca Taschibra com frequência de 50/60 Hz e 9 W de potência com emissão no visível, localizadas 10 cm acima do balão de reação.

A degradação dos corantes foi calculada através do acompanhamento da banda em 663 nm para o azul de metileno e em 591 nm para o violeta cristal, com tempo de irradiação fixado em 120 min.

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1. Difração de raios-X de policristal (DRX)

As medidas de difratometria de raios-X foram realizadas no Laboratório de Cristalografia e Difração de Raios-X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF. A caracterização estrutural das sílicas mesoporosas MCM-41 foi feita por difração de raios-X em baixo ângulo. As medidas foram realizadas no difratômetro X' Pert PRO (Philips, Panalytical), com gerador ajustado na voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA, radiação CuKα com λ igual a 1,54187 Å, geometria Bragg-Brentano e foi utilizada fenda Soller. Os difratogramas foram obtidos de 1º até 7° com passos de 0,02º e tempo de medida de 20 s por passo e as medidas em ângulos maiores, ou seja, com 2θ variando de 10° a 70°, com passo angular de 0,03° e tempo por passo de 300 s. As medidas foram realizadas com o porta amostra girando, para diminuir efeitos de orientação preferencial.

4.2. Adsorção-dessorção de nitrogênio

A determinação das propriedades texturais dos materiais foi realizada no instrumento ASAP 2020 MICROMERITIC localizado no laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LAMATE) da Engenharia de Química – UFF, ou no Laboratório de Avaliação e desenvolvimento de Processos catalíticos (UERJ).

Aproximadamente 100 mg das amostras foram secas em estufa a 120 ºC por 24 h. Em seguida as amostras foram submetidas a um segundo pré-tratamento antes da análise, ficando sob vácuo a 110 ºC por 24 h, posteriormente iniciou-se o processo de adsorção com N_2 a 77 K. As isotermas foram medidas na faixa de P/P_o de 0,01 a 0,99.

4.3. Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia de infravermelho foram realizadas no equipamento Perkin Elmer Frontier Single & Dual Ranger (EUA), em pastilhas de KBr, no Laboratório de Caracterização Instrumental I, localizado no IQ da UERJ.

4.4. Análise termogravimétrica (TG/DTG)

As análises termogravimétricas e diferencial térmica (TG/DTG) foram realizadas no Laboratório de Catálise e Energia Sustentável (LACES), IQ UFRJ, no equipamento TG 209 F1 Iris da marca Netzsch, nas seguintes condições: 10,0 mg de amostra foram pesadas em cápsulas de alumina e aquecidas de 50 até 1000 ºC na taxa de 20 ºC min^{-1} em fluxo de N_2.

4.5. Espectrometria de absorção atômica (AAS)

O teor de ferro nos materiais adsorventes foi determinado através da espectroscopia de absorção atômica. O protocolo seguido foi :foram pesados 50 mg de amostra em bécher de polietileno, foram adicionados 3 mL de ácido nítrico concentrado e 3 mL de peróxido de hidrogênio, e transferiu-se a mistura para frasco próprio para uso em microondas. A amostra foi aquecida em microondas convencional Electrolux (MODELO MEF41, frequência 60 Hz) adaptado com rotor de microondas industrial para digestão de amostras (Milestone) por 4 min. Esperou-se 1 h e 30 min para abertura do frasco visando resfriar até temperatura ambiente e retirou-se a solução, rinsou-se com água ultrapura, filtrou-se, então transferiu-se para tubo Falcon onde foram coletados 5,00 mL da solução e avolumadas para 50,00 mL em balão volumétrico.

As análises foram realizadas num espectrômetro AA240 Varian. A curva analítica foi construída a partir da solução de padrões de concentração de 5, 10 e 15 mg L^{-1}. Essa análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Instrumental II, IQ da UERJ.

4.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para as análises de MEV-EDS das amostras dos materiais adsorventes sintetizados com chá preto e sílica mesoporosa, foi usado um microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM 7100F com sistema integrado de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) – instrumento Schimadzu modelo SS 550 do Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia (LABNANO) – CBPF.

A aquisição das imagens foi realizada com um detector de elétrons secundários, usando diferentes distâncias de trabalho e tensões.

As amostras foram depositadas em placa de FTO para análise. Foram pesados 2 mg de amostra em um *eppendorf* e adicionados 200 µL de álcool etílico, essa suspensão foi sonicada e então foi retirada uma alíquota de 20 µL e adicionada na placa de FTO do lado condutor, testado com multímetro.

Já para as análises de MEV-EDS das amostras dos materiais adsorventes sintetizados com extrato do açaí, foi usado instrumento JSM-6510LV equipado com um espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) (Thermo Scientific) no laboratório de caracterização estrutural – UFSCar.

As nanopartículas metálicas foram analisadas em um equipamento MEV-FEG Jeol JSM-7100 FT, com detectores de elétrons secundários (LED) do Laboratório NANOFAB (UERJ-São Cristóvão).

4.7. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão com Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS) foi adquirida em um instrumento de alta resolução JEOL

2100F de 200 kV do Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia (LABNANO) do CBPF.

As amostras dos materiais adsorventes sintetizados com chá preto e sílica mesoporosa foram preparadas segundo a seguinte metodologia: uma pequena quantidade (ponta de espátula) da amostra foi dispersa em 5 mL do álcool isopropílico em um bécker que foi colocado em ultrassom por 10 min. O sobrenadante foi pipetado e gotejado em um filme de carbono, esse procedimento foi repetido 3x, sempre esperando 3 min para secagem do solvente, e então o filme foi depositado junto à grade de cobre e a análise feita após no mínimo 24 h para garantir a secagem completa.

O material adsorvente sintetizado com extrato de açaí foi caracterizado pela microscopia eletrônica de transmissão usando um FEI Tecnai G² F20 (LCE/UFSCAR), operado a 200 kV.

Enquanto as nanopartículas metálicas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) utilizando um microscópio JEOL 2100F (LABNANO/CBPF), operado com tensão de aceleração de 200 kV. A amostra foi depositada sobre um filme de carbono suportado por grades de cobre de 400 mesh. As imagens foram obtidas nos modos TEM e HRTEM com uma câmera CCD (OneView Orius, 16 Mpixel) e modo de varredura (STEM). Os mapas de composição foram obtidos por espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS, Noran Seven) usando um tamanho de ponto de feixe de 1 nm. A distribuição de tamanho de partícula foi obtida a partir de imagens TEM medindo o diâmetro de cerca de duzentas partículas usando o software ImageJ.

4.8. Ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação por ângulo mágico foram obtidos em um espectrômetro Bruker Avance III WB400 (9,4T), operando a 100,3 MHz (C-13) e 79,4 MHz (Si-29). As análises foram realizadas a temperatura ambiente da sonda, a uma velocidade de rotação de 8 kHz com sonda de 3,2 mm. A técnica de rotação da amostra segundo o ângulo mágico (MAS) foi

empregada em todos os casos. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de RMN de Sólidos Profa. Adelina Costa Neto (LABRMN-1) localizado no Departamento de Química Orgânica do IQ-UFRJ.

4.9. Espectroscopia eletrônica na região ultravioleta visível (UV-VIS)

Os espectros foram obtidos em solução aquosa utilizando cubetas de quartzo de caminho óptico de 1 cm. O instrumento usado foi um espectrofotômetro de óptica reversa/arranjo de diodos, Agilent 8453 – equipado com lâmpadas de deutério e tungstênio, como fonte de luz UV e visível, respectivamente. Essa análise foi realizada no Laboratório 314 do Departamento de Química Geral e Inorgânica/UERJ.

4.10. Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)

O teor de ferro do material ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02 foi determinado por espectrometria por fluorescência de raios-X em um espectrômetro modelo EDX-720 do fabricante Shimadzu (Japão), operando a 50 kV com tubo de raios X de ródio (Rh).

As condições operacionais aplicadas foram 10 mm para o colimador, atmosfera de vácuo, linha analítica Kα, tempo de análise de 100 s. Essa análise foi realizada no Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise (RECAT-UFF).

4.11. Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado (ICP-OES)

25 mg da amostra ^{AB}Fe foi misturada com 4 mL de HNO_3 (14 mol L^{-1}) para digestão em forno micro-ondas, Anton Paar, com potência fixada em 1000 W, modelo multiwave PRO. A amostra ficou sob aquecimento gradual durante 10 min até atingir a temperatura máxima de 200 °C, ficando mais 20 min nessa temperatura. Após a digestão, diluiu-se a amostra com água purificada até o volume de 20,0 mL. Em

seguida, foi realizada a análise por ICP-OES, marca Thermo Scientific, modelo iCAP 6300 Duo, no LEAMS, UERJ.

4.12. Espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe

A espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe foi realizada em geometria de transmissão, com a amostra e a fonte de ^{57}Co:Rh movendo-se senoidalmente, mantidas em temperatura ambiente, num instrumento da Wissel. O parâmetro hiperfino deslocamento isomérico (δ) foi expresso em relação ao ferro metálico. O espectro Mössbauer foi devidamente ajustado considerando apenas os componentes paramagnéticos (dupletos). O desdobramento quadrupolar ΔE_q, deslocamento de isômero δ, largura de linha Γ e área de absorção A dos subespectros foram ajustados livremente. As medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer (LEM-UFF) do Instituto de Física da UFF.

4.13. Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

Para medir o tamanho médio das nanopartículas metálicas, a dispersão de luz dinâmica (DLS) foi medida em um Zetasizer nano S90 (Malvern), localizado Laboratório de Materiais Poliméricos Sustentáveis (IQ-UERJ). Os dados foram analisados por meio do software ZetaSizer 10.11.1, Malvern. Os dados obtidos referem-se à média ± desvio padrão da média.

4.14. Potencial zeta

O instrumento nano ZS90 do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LAMATE) do IQ-UFF foi utilizado para medir o potencial zeta dos materiais estudados. O ponto de carga zero (PZC) dos materiais adsorventes foi determinado

medindo os potenciais zeta das dispersões dos materiais em água ultrapura (Milli-Q), em diferentes valores de pH, ajustados com HCl ou NaOH (1 mol L^{-1}).

As amostras foram analisadas com o número de medições no modo automático, ângulo de 90° com spread definido em 173° e temperatura de 25 °C, permitindo 1 min de estabilização da temperatura antes das medidas, foram feitas 10 execuções de 10 s cada.

No mesmo instrumento foram feitas as análises do potencial zeta das nanopartículas metálicas. Para cada análise foi utilizada a diluição das amostras em água ultrapura na proporção de 0,5:3, com as mesmas condições de análise.

4.15. Carbono orgânico total (COT)

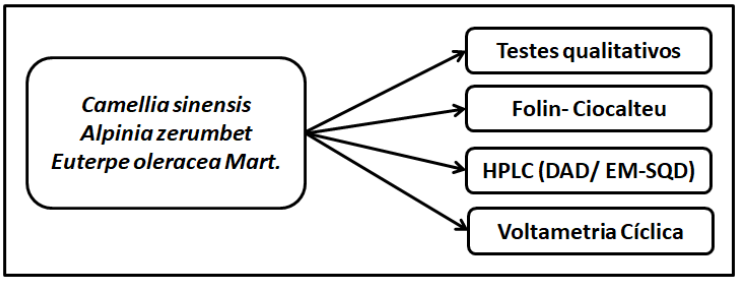
Para determinar a lixiviação dos compostos orgânicos presentes no material $^{BT}Fe/MCM\text{-}41\text{-}NH_2\text{-}02$, foram realizadas análises de carbono orgânico total a partir de 25 mg do adsorvente em 100 mL de água após 180 min de contato. As análises foram realizadas em um instrumento Sievers InnovOx da companhia General Eletric do Laboratório de desenvolvimento de tecnologias ambientais – USP-IQSC.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Assim como na metodologia, a seção de resultados e discussão também será dividida de acordo com o tipo de material preparado, e com a aplicação testada para a remoção do corante.

Na seção 5.1. serão abordados os resultados a respeito da caracterização dos extratos de plantas.

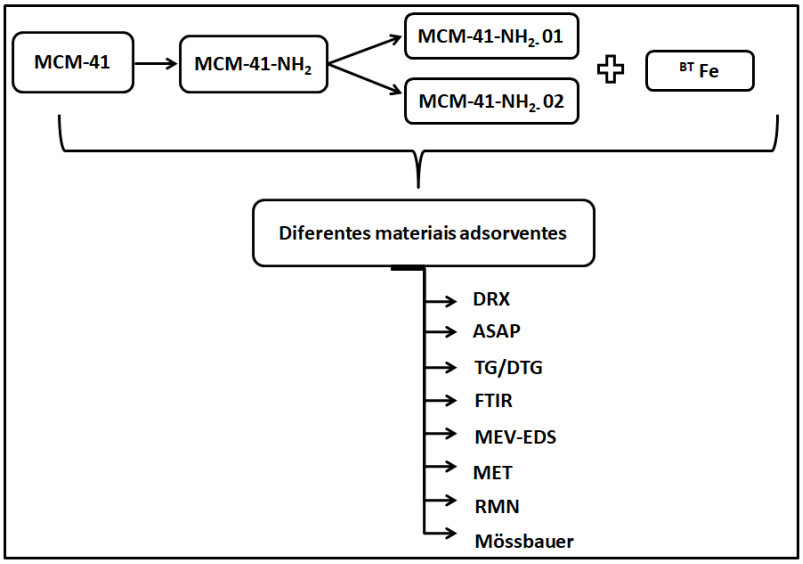
Esquema 1: Caracterização dos extratos de plantas.



Fonte: A autora, 2023.

Na seção 5.2. será abordado o preparo e a caracterização dos materiais desenvolvidos para a obtenção de um nanomaterial multicomponente usando a sílica mesoporosa MCM-41 aminada e óxido de ferro preparado com chá preto.

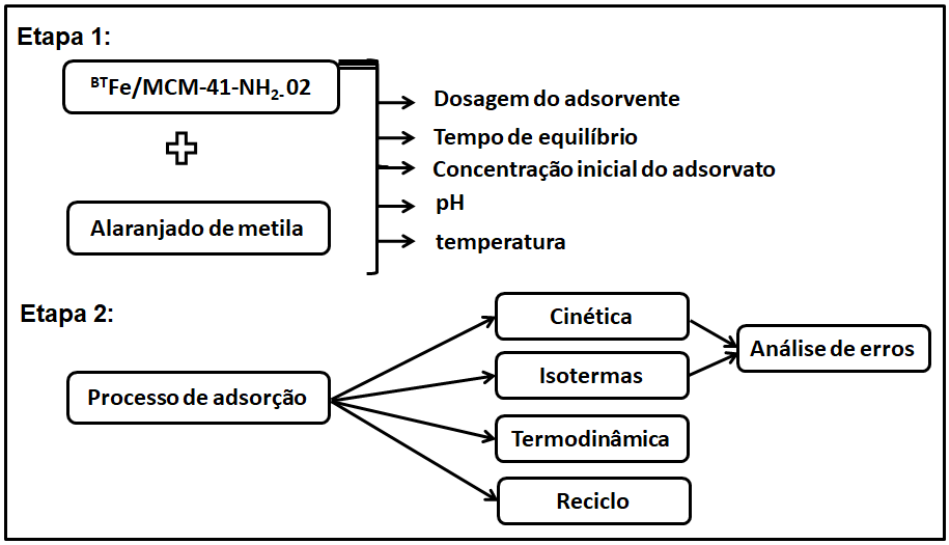
Esquema 2: Desenvolvimento de materiais adsorventes com uso da *Camellia sinensis* (chá preto/ black tea - BT).



Fonte: A autora, 2023.

Foi selecionado o melhor material adsorvente desenvolvido e na seção 5.3. será abordado o estudo de adsorção desse material com o corante aniônico alaranjado de metila.

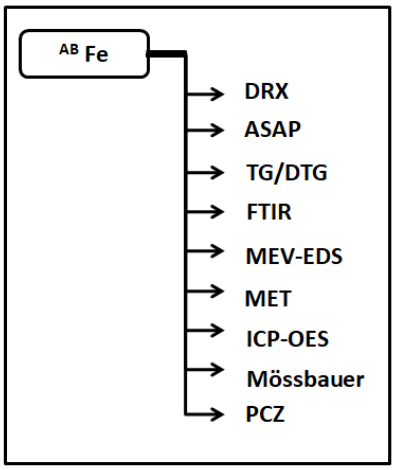
Esquema 3: Estudo de adsorção do material e o alaranjado de metila.



Fonte: A autora, 2023.

Na seção 5.4. será discutido o preparo e a caracterização do adsorvente de óxido de ferro preparado com extrato de semente de *Euterpe oleaceae Maert*. - açaí.

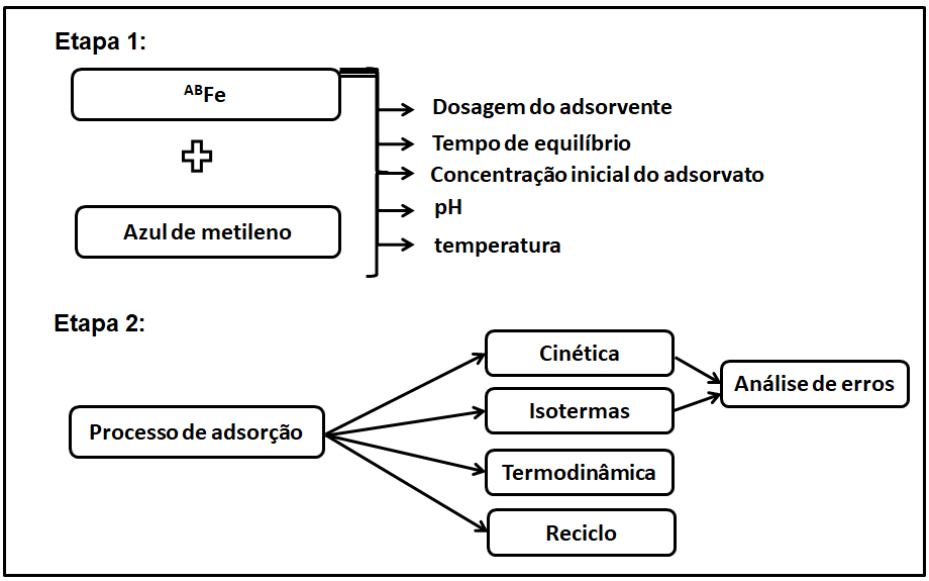
Esquema 4: Síntese e caracterização do material adsorvente com uso da *Euterpe oleaceae Maert* – ^{AB} *Fe*.



Fonte: A autora, 2023.

Enquanto na sessão 5.5. serão apresentados e discutidos os estudos de adsorção do corante catiônico azul de metileno.

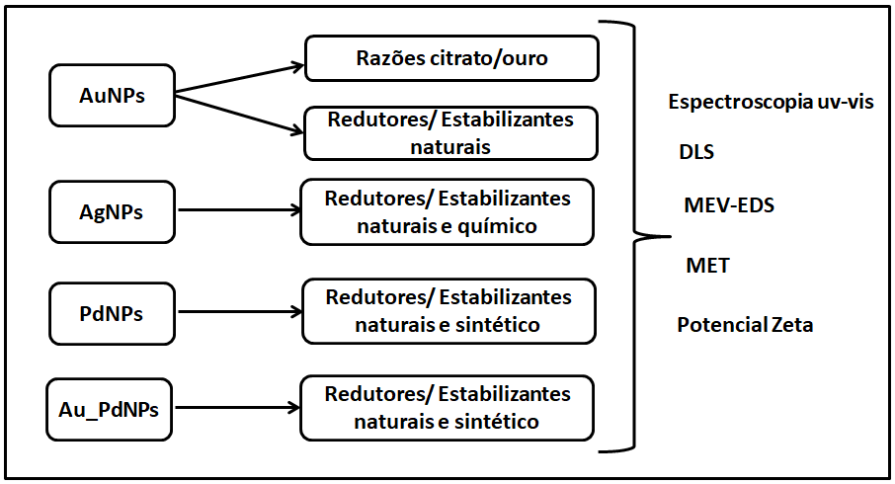
Esquema 5: Estudo de adsorção do material ^{AB}Fe e o azul de metileno.



Fonte: A autora, 2023.

A seção 5.6. trata da síntese e a caracterização das nanopartículas metálicas, conforme o esquema 6.

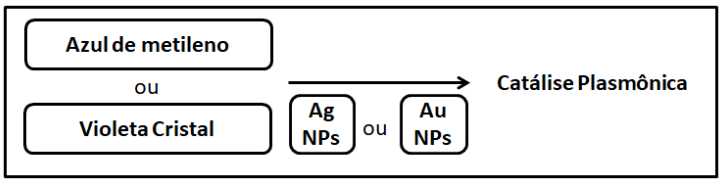
Esquema 6: Estudo das nanopartículas metálicas com diferentes redutores.



Fonte: A autora, 2023.

Por último a seção 5.7. aborda os testes de degradação de corantes por catálise plasmônica.

Esquema 7: Estudo das nanopartículas metálicas para degradação de corantes por catálise plasmônica.



Fonte: A autora, 2023.

5.1. Caracterização dos extratos de plantas

Os cinco extratos de plantas preparados visando à formação de nanomateriais dos diferentes metais estudados nessa tese - Fe(III), Au(III), Ag(I) e Pd(II) - foram investigados. Na Tabela 3, encontram-se os resultados das caracterizações de determinação da quantidade de compostos fenólicos totais (CFT) pelo teste de Folin-Ciocalteu, testes qualitativos para identificação das principais classes de compostos fenólicos, e pela técnica de HPLC-DAD e LC-MS, para identificação e quantificação dos principais compostos fenólicos presentes nos extratos. No apêndice C estão detalhes das metodologias dos testes qualitativos usados.

Tabela 3: Dados de caracterização dos extratos de plantas.

Extrato	CFT[a]	Classes de fenólicos[b]	Compostos fenólicos[c]
Açaí fresco/liofilizado *(Euterpe oleracea Mart.)*	21,71/ 20,40	Taninos; fenóis; alcalóides	Ácido protocateico; proantocianidinas
Colônia *(Alpinia zerumbet)*	2,41	Taninos; fenóis; flavonóides	Ácidos gálico, protocateico, vanílico, siríngico, transcinâmico, cafeico e cumárico; rutina; proantocianidinas
Chá preto *(Camellia sinensis)*	44,91	Taninos; fenóis; flavonóides.	Ácido gálico, protocateico, siríngico, cafeico e cumárico; catequina; Rutina; Isoquercetina
			Ácido gálico, protocateico, cafeico e

Chá verde (*Camellia sinensis*)	68,82	Taninos; fenóis; flavonóides.	cumárico; catequina; Rutina.
Chá branco (*Camellia sinensis*)	77,45	Taninos; fenóis; flavonóides.	Ácido gálico, protocateico, cumárico; catequina; Rutina

[a] Folin-Ciocalteu (mgEGA g^{-1}); [b] Testes qualitativos; [c] HPLC-DAD.

Fonte: A autora, 2023.

Tabela 4: Concentração em mg L^{-1} dos compostos fenólicos encontrados no HPLC-DAD.

Padrão	**Chá preto**	**Chá verde**	**Chá branco**	**Colônia**	**Açaí**
Ác. gálico	351	321	163	1,8	< 0,003
Ác. protocateico	4,1	1,7	7,3	0,72	1,9
Ác. vanílico	< 0,03	< 0,03	< 0,03	0,17	< 0,03
Ác. siríngico	6,1	2,4	< 0,02	0,43	< 0,02
Ác. transcinâmico	< 0,02	< 0,02	< 0,02	1,5	< 0,02
Ác. cafeíco	0,18	0,02	0,04	2,8	< 0,0003
Ác. cumárico	6,6	10,1	5,6	0,52	< 0,003
Rutina	150	76.7	101	5,8	< 0,001
Quercetina	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02

Fonte: A autora, 2023.

O extrato de caroço de açaí do resíduo agroindustrial apresentou um teor de compostos fenólicos de 20,40 mg EGA g^{-1} e os testes qualitativos mostraram compostos fenólicos, alcalóides e taninos como os principais fitoquímicos. O extrato de baga de açaí possui diversos compostos orgânicos em sua composição, como antocianinas, proantocianidinas, catequinas e outros flavonoides. A análise por HPLC-DAD (cromatogramas no anexo A) mostrou a presença de proantocianidinas poliméricas como o principal componente do extrato que correspondeu a cerca de 70% da área total do cromatograma, e ácido protocateico em menor quantidade. Composição semelhante foi descrita para o extrato de caroço de açaí previamente publicado na literatura, constituído predominantemente por proantocianidinas e procianidinas poliméricas, heteropolímeros de procianidinas com galocatequina e unidades 3-O-galoliladas em torno de 900 a 3200 Daltons, além de catequina e

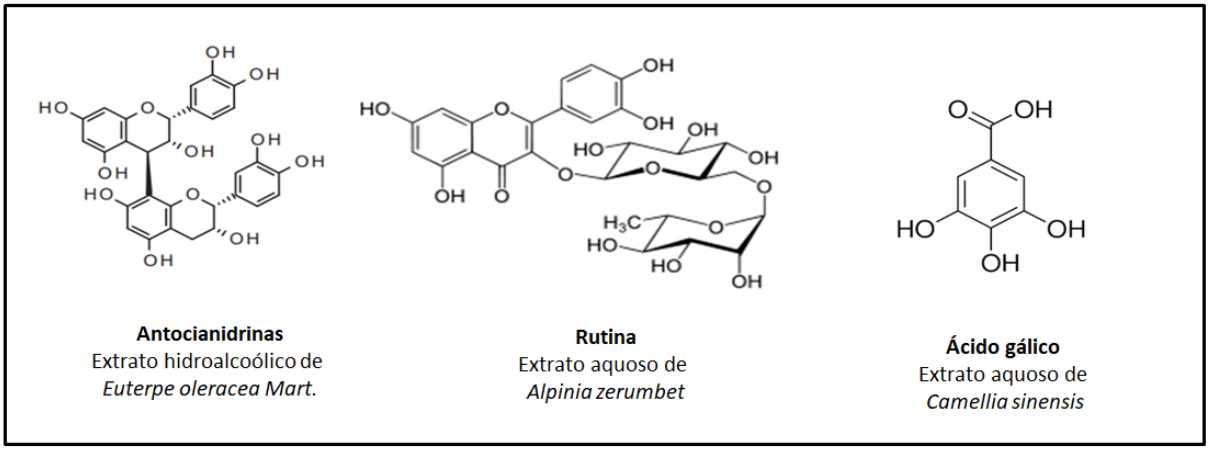
epicatequina como compostos minoritários (De Bem, *et al.*, 2018; Oliveira *et al.*, 2015). As protoancianidinas são flavonoides poliméricos conhecidos como a classe dos taninos condensados, e são usualmente encontradas em sementes, enquanto as procianidinas são flavonoides oligoméricos usualmente encontrados em berries – conhecidas no Brasil como frutas vermelhas ou silvestres – de cor roxa a vermelha. Ambas as classes de metabólitos secundários são derivadas da condensação da catequina e epicatequina e estão presentes nos resíduos agro-industriais das frutas vermelhas. Em suma, o extrato de açaí é rico em compostos fenólicos poliméricos da classe dos taninos, por essa razão no HPLC não foram identificados fenólicos mais voláteis.

O extrato aquoso de *Aplinia zerumbet* apresentou o teor mais baixo de compostos fenólicos de 2,41 mg EGA g^{-1} e os testes qualitativos apresentaram compostos fenólicos, taninos e flavonoides como os principais fitoquímicos. A análise por HPLC-DAD detectou a rutina (um flavonóide), ácido gálico e ácido cafeico como componentes majoritários do extrato aquoso de *Apinia zerumbet.* O trabalho de SILVA, 2021 indica que o extrato aquoso de colônia possui diversos compostos orgânicos em sua composição, como trealose, epicatequina, procianidina B2, quercetin-3-O-glucuronídeo, campferol-3-O-glucosídeo-3'-ramnosidio, isorarmnetina-3-O-neoesperidosideo, alpinetina e pinocembrina.

Já os extratos aquosos de *Camellia sinensis* (chá preto, verde e branco) apresentaram as mesmas classes de compostos: taninos; fenóis e flavonoides nos testes qualitativos, e ácidos gálico, protocateico, vanílico, siríngico, transcinâmico, cafeico e cumárico, catequina (polifenol) e rutina (flavonóide) detectados pelo HPLC-DAD, com adição da isoquercetina para o chá preto. Em relação à quantidade de compostos fenólicos, eles se diferenciaram bastante, sendo o chá branco, com 77,45 mg EGA $g^{-1,}$ o que apresenta o maior dentre todos os extratos.

Interessante notar que cada extrato apresentou diferentes compostos majoritários em sua composição. Nos chás de *Camellia sinensis* o ácido gálico, na colônia, a rutina e no açaí, as antocianidinas, como ilustrado na Figura 49.

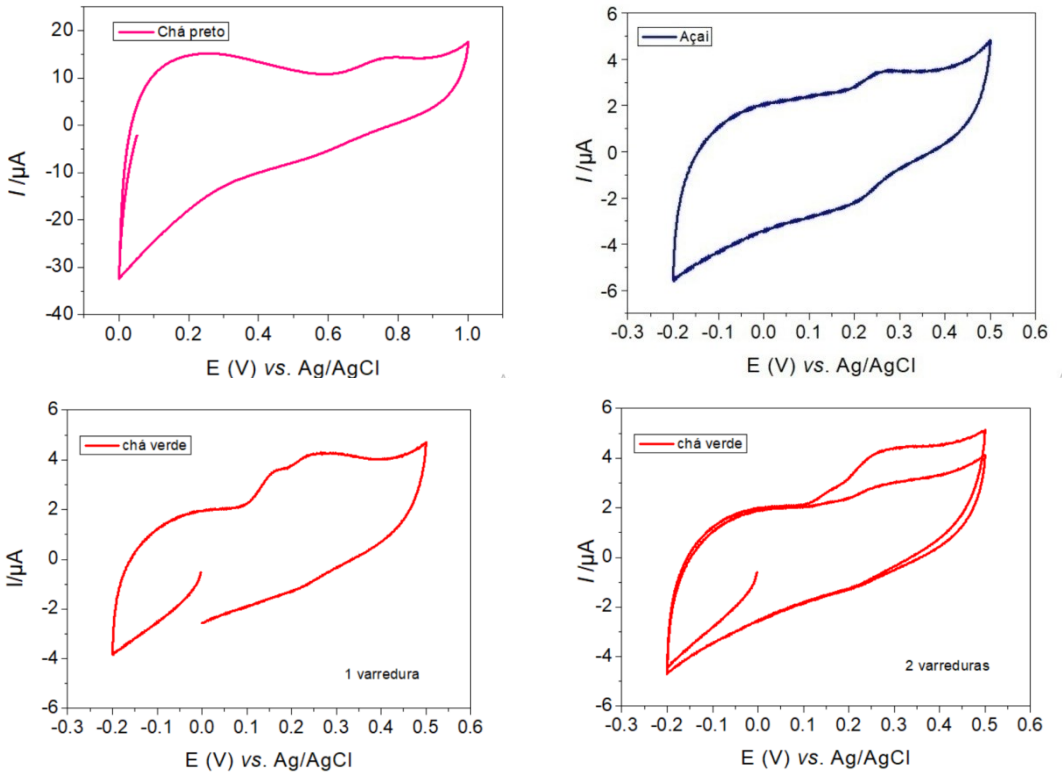
Figura 49: Compostos majoritários na composição dos extratos dos diferentes redutores “verdes”.

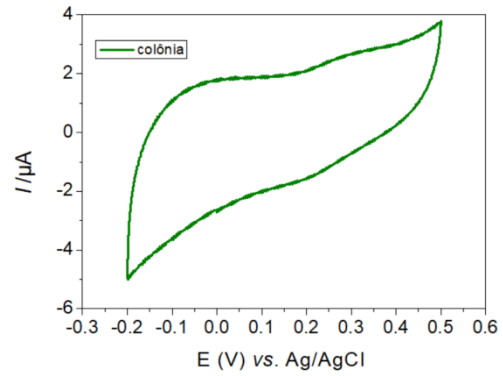


Fonte: A autora, 2023.

Os voltamogramas cíclicos dos diferentes extratos empregados para a síntese das nanopartículas estão reunidos na Figura 50.

Figura 50: Voltamogramas cíclicos dos diferentes extratos de plantas.





Legenda: Análises realizadas com solução de tampão fosfato (pH 6,7), eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho, bastão de Pt como contra-eletrodo e Ag|AgCl (KCl 3,0 mol L-1) como eletrodo de referência, de 0 a 1 V a uma taxa de varredura de 100 mV s^{-1}.

Fonte: A autora, 2023.

Na Tabela 5 estão reunidos os principais potenciais anódicos e catódicos obtidos. Com esses dados podemos ter uma estimativa do poder redutor do extrato e sua capacidade de reduzir os cátions metálicos a estados de oxidação zero ou valores intermediários.

Tabela 5: Potenciais anódicos e catódicos vs. Ag|AgCl em V dos diferentes extratos de planta obtidos por voltametria cíclica.

Potencial (V)	Extrato de açaí	Chá preto	Chá verde	Colônia
E_{pa1}	+0,16	+0,72	+0,15	+0,29
E_{pa2}	+0,3	--	+0,25	--
E_{pc1}	+0,2	+0,4	+0,20	+0,20

Legenda: E_{pa} (potencial de pico anódico) e E_{pc} (potencial de pico catódico). Obs: O chá branco não foi analisado por falta de matéria prima no último ano da pesquisa. Foi realizada a conversão do potencial de Ag|AgCl para eletrodo normal de hidrogênio (NHE) com a seguinte equação: $E_{NHE} = E_{Ag|AgCl} + 0,21$ V.

Fonte: A autora, 2023.

Os potenciais de redução dos polifenóis encontram-se na faixa de 0,36 e 0,93 V (NHE), sendo assim possível a redução de prata(I) (E^0 [Ag^+/Ag] = 0,799 V), ouro (III) (E^0 [Au^{3+}/Au] = 1,498V), ou de íons paládio (II) (E^0 [Pd^{2+}/Pd] = 0,987 V), assistida por polifenol. Já no caso do ferro, o potencial de redução é fortemente negativo (E^0 [Fe^{2+}/Fe] = -0,44 V), portanto, os polifenóis contidos nos extratos dos chás e frutas estudados são inadequados para a redução a ferro de valência zero e apenas a redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} é possível (potencial de redução de Fe^{3+}/Fe^{2+} é 0,771 V).

5.2. Caracterização dos materiais mesoporosos e nanomateriais de óxidos de ferro com uso do extrato de chá preto (*Camellia sinensis)*

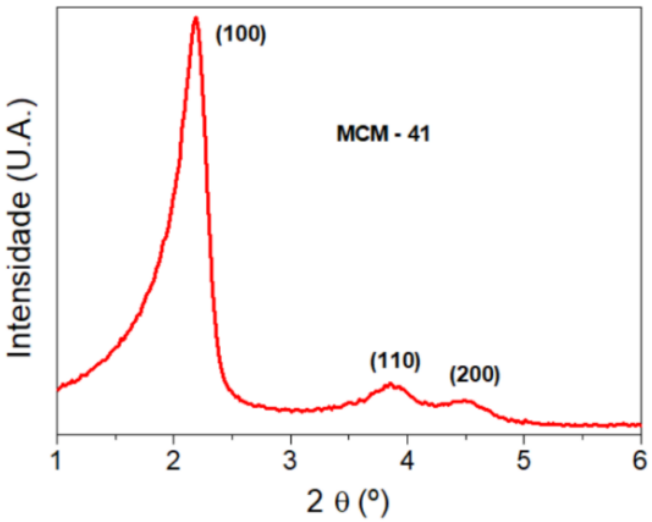
Os diferentes materiais foram preparados visando observar o efeito de cada componente no material adsorvente, a importância da sílica mesoporosa, a influência no método de aminação, o uso do extrato de chá e a presença de ferro, será discutido nos itens abaixo.

5.2.1. Difração de Raios –X (DRX)

- **Sílicas mesoporosas: MCM-41**

O padrão de DRX obtido para a MCM-41 preparada é mostrado na Figura 51 e apresenta três picos de reflexão relativos aos planos (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0) em $2\theta_{100}$ = 2,1º; $2\theta_{110}$ = 3,8º; $2\theta_{200}$ = 4,4º.

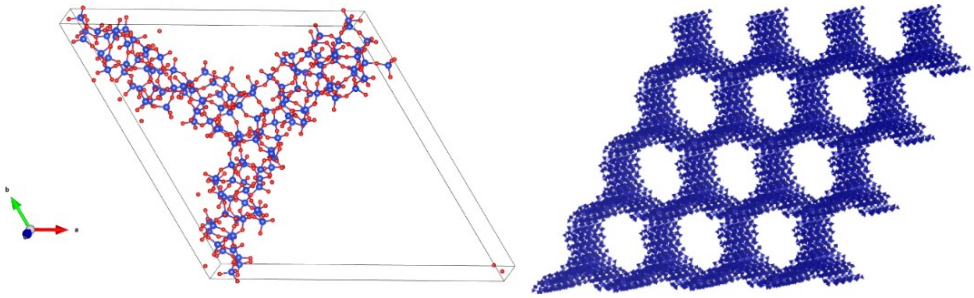
Figura 51: Difratograma de raios-X da MCM-41.



Fonte: A autora, 2019.

A MCM-41 é diferente de outros materiais porosos, por exemplo, as zeólitas, pelo fato de que suas paredes são de sílica amorfa. A ausência de picos em maiores ângulos indica que o material não é cristalino, porém, é possível detectar o grau de periodicidade do arranjo de canais hexagonais mesoporosos ordenados, onde um poro é rodeado por outros seis, gerando as reflexões características da MCM-41, gerando uma espécie de colméia, como mostrado na Figura 52.

Figura 52: Célula unitária e arranjo tridimensional da MCM-41.



Fonte: A autora, 2020.

Os difratogramas de raios X dos sólidos mesoporosos da família M41S mostram picos de difração em 2θ menores que 10º e as reflexões são devido ao ordenamento a longo alcance dos poros (Vartuli *et al.*, 2005).

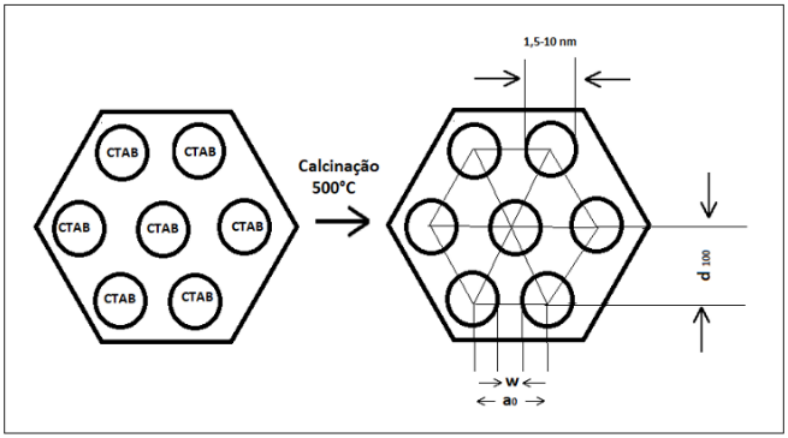
Beck *et al.* (1992) relataram que o difratograma da MCM-41 apresenta quatro picos de reflexão dos planos (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 0), e que a presença de pelo menos um pico de reflexão já mostra uma estruturação mesoporosa (Menezes, 2014), quando ocorre apenas o pico (1 0 0) é indicativo de que os poros estão presentes, porém de forma desordenada (Cruz, 2014).

A difração de raios-X permite avaliar o grau de cristalinidade do material e, além disso, pela lei de Bragg ($n\lambda = 2d\text{sen}\theta$), calcular a distância entre os planos (d_{100}) que difratam os raios-X correspondentes ao centro de cada poro.

Essa informação é importante, pois por meio da distância d_{100}, calcula-se o parâmetro de rede $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$. Esse parâmetro indica a periodicidade do sistema e é relacionado à estabilidade hidrotérmica do material, correspondendo à espessura das paredes dos poros. Então, subtraindo o diâmetro de poros D_p (calculado pelo método de adsorção-dessorção de N_2) do parâmetro de rede a_0, pode-se fazer o cálculo da espessura das paredes dos poros, confome ilustrado na Figura 53.

Variações na posição e intensidade dos picos, como alterações nos valores e espaçamento interplanar d_{100} e do parâmetro da célula unitária hexagonal, são indicativos de alterações na estrutura dos poros dos materiais.

Figura 53: Características estruturais da MCM-41.

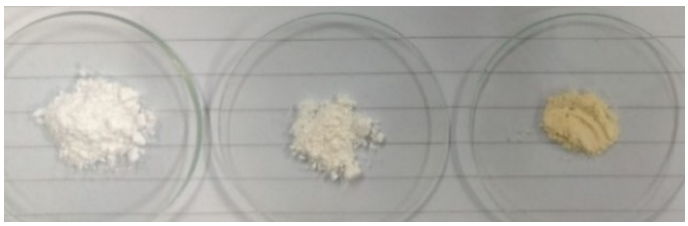


Fonte: A autora, 2019.

❖ **Sílica amino-funcionalizada – MCM-41-NH_2:**

A obtenção dos adsorventes aminados consistiu em duas metodologias, a primeira, resultou no material nomeado de MCM-41-NH_2-01, baseada na metodologia descrita por KANG *et al.* (2015), na qual a síntese é feita com etanol, e a segunda, nomeado de MCM-41-NH_2-02, baseada na metodologia descrita por Mello *et al.* (2011), na qual a síntese é feita com tolueno em atmosfera de Argônio. Os materiais gerados consistiram em um pó fino de coloração amarelada. O material MCM-41-NH_2-02 é de tom amarelado mais escuro que a MCM-41-NH_2-01, como visto na Figura 54:

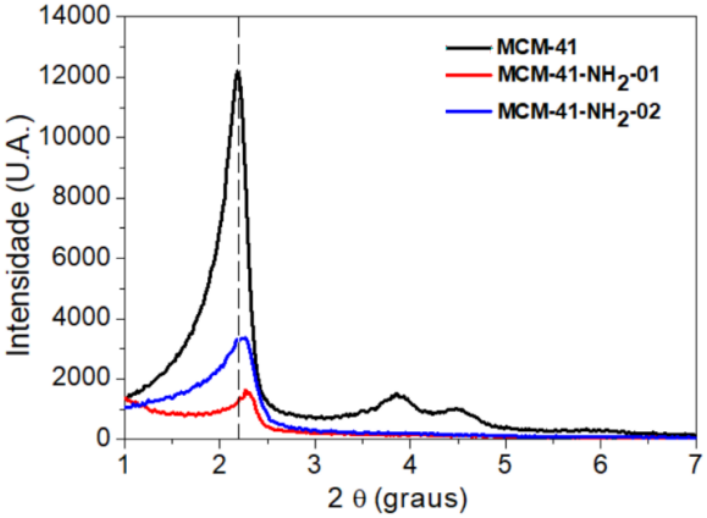
Figura 54: Aparência das sílicas aminadas em comparação da MCM-41 pura (Da esquerda para a direita: MCM-41, MCM-41-NH_2-01 e MCM-41-NH_2-02).



Fonte: A autora, 2019.

A Figura 55 mostra o padrão de DRX desses três materiais medidos em baixo ângulo. O padrão de DRX da MCM-41 pura e funcionalizada pelos dois métodos diferentes mostra que houve alteração na disposição dos poros. Percebe-se a presença do pico (100) nas três amostras, porém não se observam os outros picos, e ainda se observa que a MCM-41-NH_2-02 apresenta menos ordenamento em seu arranjo estrutural (menor intensidade do pico), possivelmente devido ao processo de síntese mais agressivo, com alteração da estrutura dos poros.

Figura 55: Difratograma das sílicas aminadas em comparação com a MCM-41 pura.



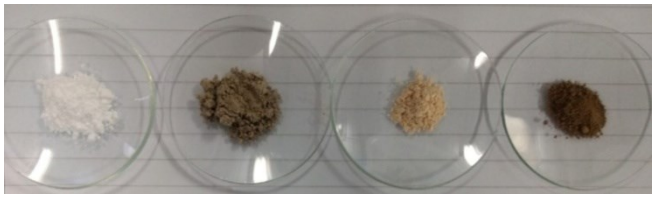
Fonte: A autora, 2019.

❖ **Nanopartículas de Ferro preparadas com extrato de chá preto**

A obtenção das nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas em presença de extrato de chá preto, nomeadas como ^{BT}Fe, apresentaram uma coloração preta. As nanopartículas também foram sintetizadas em presença da sílica MCM-41, nomeada de ^{BT}Fe/MCM-41. Parte deste material foi calcinado a 550 ºC por 6 h gerando ^{BT}Fe/MCM-41(c).

As nanopartículas de ferro também foram sintetizadas sobre a MCM-41-NH_2-01 e MCM-41-NH_2-02, gerando ^{BT}Fe/MCM-41–NH_2-01 e ^{BT}Fe/MCM-41–NH_2-02. Diferentes colorações de alguns desses materiais citados são mostradas da Figura 56.

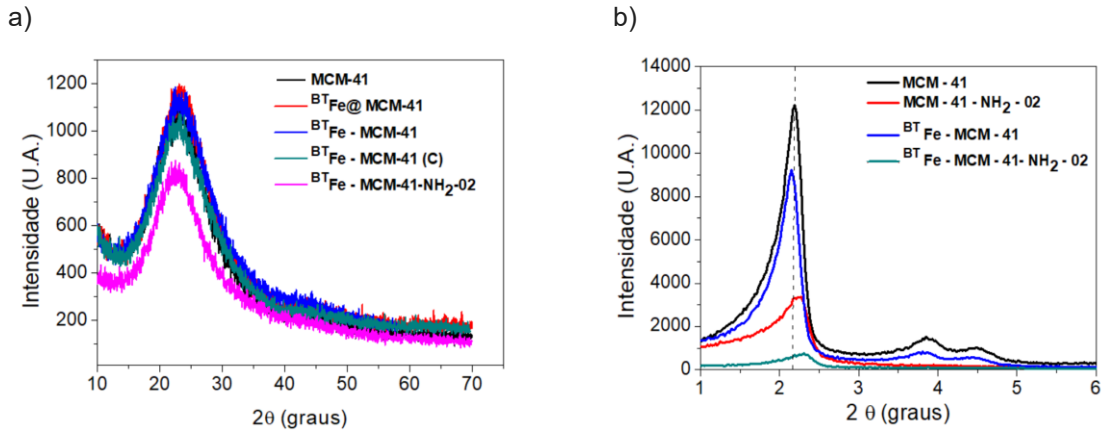
Figura 56: Aparência física dos materiais MCM-41, ^{BT}Fe/MCM-41, MCM-41-NH_2-02 (C) e ^{BT}Fe/MCM-41–NH_2-02.



Fonte: A autora, 2019.

Na figura 57 observa-se o difratograma desses materiais. O difratograma em ângulo mais alto (entre 10 e 70°) é caracterizado pela ausência de picos definidos de possíveis espécies cristalinas de compostos de ferro, típico de comportamento amorfo como descrito na literatura para nanopartículas de óxido de ferro preparadas com extratos de plantas. Já no difratograma em baixo ângulo, verifica-se que as ^{BT}Fe depositadas na MCM-41 não indicaram alterações significativas na estrutura dos poros, ainda observam-se os picos (100), (110) e (200), porém com menor intensidade, mostrando que há um menor ordenamento no arranjo estrutural, mas não tão intenso quanto as alterações devido às aminações da MCM-41. O material ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02 mostra uma variação na posição do pico (100), a diminuição na intensidade do pico (100), e a ausência dos picos secundários (110) e (200) em relação a MCM-41-NH_2-02, indicando alterações mais significativas na estrutura dos poros entre os materiais sintetizados, também indicado na Tabela 6.

Figura 57: a) Difratograma de raios-X das sílicas com ^{BT}Fe (10°<2θ< 70°) e b) Difratograma de raios-X de alguns materiais em baixo ângulo (1°<2θ< 6°).



Fonte: A autora, 2019.

Tabela 6: Principais características estruturais e texturais dos materiais preparados.

Materiais	d_{100}[a]	a_0[b]	d_p[c]	S_{BET}[d]	S_m[e]	S_{ext}[e]	V_T[f]	V_p[c]	V_m[e]	W_t[g]	Fe[h]	Conteúdo organico [i] (m/m%)
MCM-41	4,05	4,67	2,68	940,4	875,6	64,8	0,60	0,59	0,56	1,99	-	0,0
MCM-41-NH_2-01	3,85	4,44			82,5							
MCM-41-NH_2-02	3,98	4,59	3,25	192,8	182,2	10,6	0,12	0,080	0,098	1,34	-	14,2
^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02	3,82	4,41	3,26	381,6	360,2	21,3	0,20	0,089	0,17	1,15	5,6	25,9

a Espaçamento d_{100} determinado por DRX de baixo ângulo (nm); b Constante da célula unitária, a_0=(2d_100)/√3 determinada pelo DRX em baixo ângulo (nm); c Diâmetro e volume médios dos mesoporos (nm), estimados pelo ramo de dessorção isotérmica e pela fórmula de Barrett-Joyner-Halenda (BJH); d Área específica BET (m^2 g^{-1}), calculada a partir da parte linear do gráfico BET; e S_m (m^2 g^{-1}), S_{ext} (m^2 g^{-1}), e V_m (cm^3 g^{-1}) são a área do mesoporo e da área externa, e o volume do mesoporo, respectivamente, determinados pelo t-plot; f Volume total de poros (cm^3 g^{-1}), obtido a partir do volume de N_2 adsorvido em p/p_0 = 0,98; g A espessura da parede do poro estimada a partir da diferença (a_o – d_p) (nm); h determinado por FRX (%m/m); i determinado por análise termogravimétrica (%m/m).

Fonte: A autora, 2019.

5.2.2. Adsorção-dessorção de N_2

O tamanho dos poros do adsorvente determina a acessibilidade das moléculas de adsorvato à sua superfície interna. Com isso, o tamanho dos poros e sua distribuição é uma propriedade importante para caracterizar o poder de adsorção do material.

A isoterma de fisissorção de nitrogênio das amostras MCM-41, MCM-41-NH_2-02 e ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02, corresponde a uma típica isoterma do tipo IV, característica de um material com mesoporos cilíndricos ou cônicos, misturado com uma isoterma do tipo II típica de materiais não porosos ou com macroporos maiores que o mesoporo devido a não horizontalidade próxima a p/p_0 = 1 (Thommes *et al.*, 2015).

Enquanto MCM-41 apresentou área específica de S_{BET} = 940,4 m^2 g^{-1}, a modificação com o grupo propilamina afetou drasticamente suas propriedades texturais diminuindo a S_{BET} para 192,8 m^2 g^{-1}.

Essa perda de 80% na S_{BET} pode ser atribuída à perda do grau de ordenação da estrutura mesoporosa e, provavelmente devido à redução do volume total de poros de 0,60 para 0,12 $cm^3\ g^{-1}$, indicando bloqueio pelos grupos aminopropil.

A funcionalização foi baseada no procedimento de Silveira *et al.* (2011), que relataram um diâmetro médio de poro de 3,5 nm, volume de poro de 0,90 $cm^3\ g^{-1}$ e área específica S_{BET} =1031 $m^2\ g^{-1}$ para MCM-41, enquanto após a modificação, a S_{BET} foi ainda mais afetada, resultando em uma área específica S_{BET} =17 $m^2\ g^{-1}$. Para o material ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02, a S_{BET} e V_T aumentaram para 381,6 $m^2\ g^{-1}$ e 0,20 $cm^3\ g^{-1}$, respectivamente, em relação a MCM-41-NH_2-02.

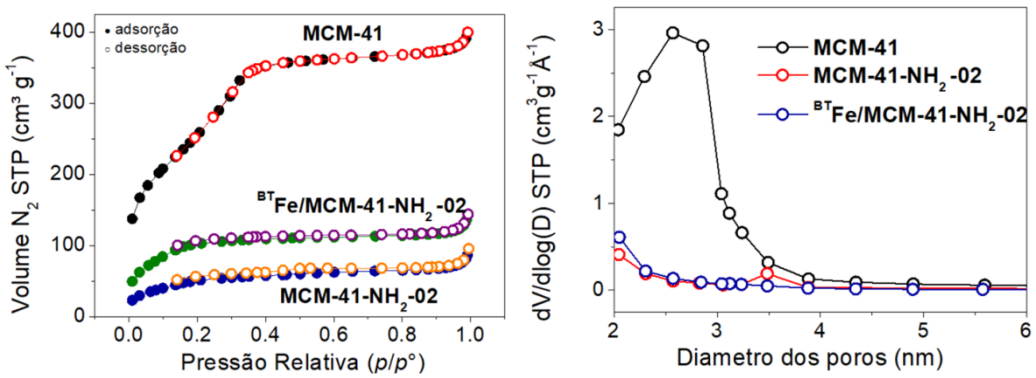
O t-plot mostra a perda dos mesoporos, de MCM-41 para MCM-41-NH_2-02 o volume do mesoporo, V_m, diminuiu de 0,56 para 0,10 $cm^3\ g^{-1}$, porém, para ^{BT}Fe/MCM-41 -NH_2-02 o V_m aumentou para 0,17 $cm^3\ g^{-1}$.

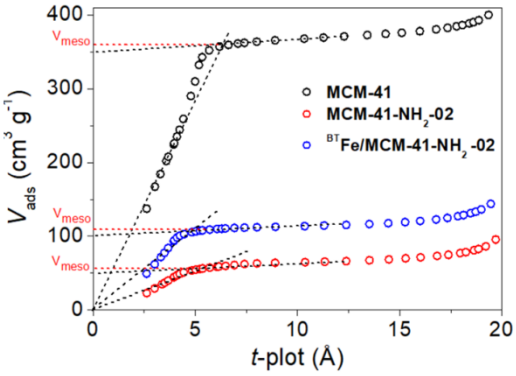
A distribuição do tamanho dos poros também mostra a diminuição dos mesoporos após a funcionalização e impregnação das nanopartículas do óxido de ferro. Esses resultados indicaram que a incorporação do óxido criou novos poros no material, bem como aumentou a área. Os dados de fisissorção estão resumidos na Tabela 6.

A espessura da parede do poro (W_t) calculada de acordo com Silveira *et al.* (2011), relacionada à estabilidade hidrotérmica do material, revelou que o W_t diminuiu após a aminação de 1,99 nm em MCM-41 para 1,34 nm em MCM-41-NH_2, e a 1,15 nm após a incorporação do óxido de ferro.

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a -197 °C dos materiais podem ser observadas na Figura 58.

Figura 58: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 das sílicas preparadas: (a) MCM-41, MCM-41-NH_2-02, ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02 e (b) distribuição de tamanho de poros, (c) t-plot.





Fonte: A autora, 2019.

5.2.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermeho (FTIR) é uma das técnicas que nos auxilia a verificar se houve a incorporação de matéria orgânica à superfície do adsorvente, onde se pode observar grupamentos funcionais orgânicos provenientes dos extratos e o grupamento aminoalquil, além de bandas provenientes da sílica.

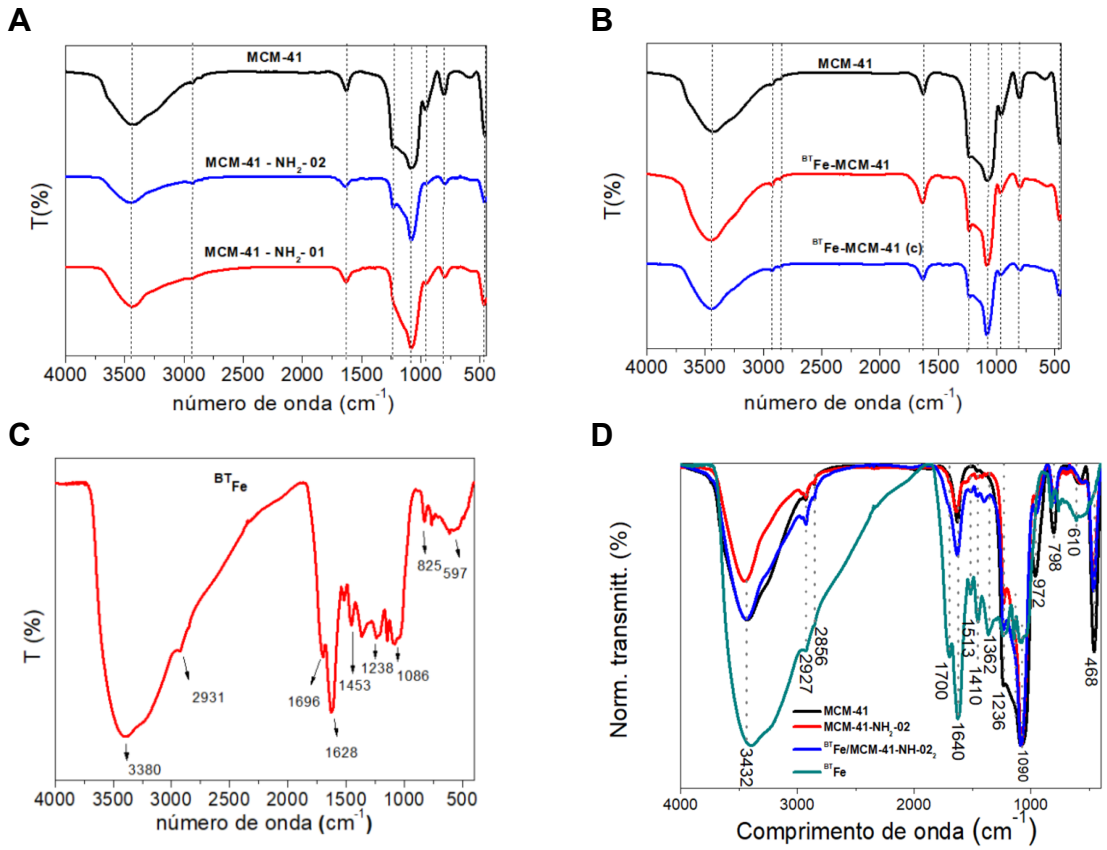
A Figura 59 mostra os espectros de FTIR dos materiais produzidos.

Dependendo do grau de condensação, os sítios de silício podem ser denominados como Q^2 ou Q^3, considerando o número de grupos silanóis (Si-OH) e siloxanos (Si-O-Si), de acordo com a Figura 60.

As Figuras 59 B e C mostram que os espectros dos diferentes materiais produzidos são bastante parecidos, indicando grande semelhança com o do suporte. A predominância das bandas da sílica bem como a alta intensidade se deve ao baixo teor de matéria orgânica e nanopartículas de ferro adsorvidas.

A atribuição de sítios Q^2 pode ser feita para dois siloxanos geminais, assim como os sítios Q^3 e Q^4 indicam três e quatro siloxanos geminais, respectivamente. Similarmente, a funcionalização da superfície da sílica com a formação de ligações R-Si (onde R representa um grupo orgânico), permite a atribuição de sítios T^2 ou T^3 aos sinais observados (Figura 60).

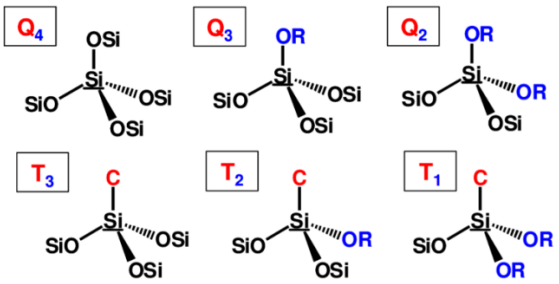
Figura 59: Espectros de Infravermelho dos adsorventes sintetizados.



Fonte: O autor, 2019.

No caso da funcionalização com o precursor 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES), os sítios T^2 são atribuídos à presença de dois siloxanos geminais, através de unidades $(SiO)_2SiR(OH)$, sendo R = 3-aminopropil. Já a atribuição aos sítios T^3 deve-se à presença de três siloxanos geminais contendo as unidades $(SiO)_3SiR$.

Figura 60: Possíveis espécies de silício presentes na estrutura da MCM-41 pura e funcionalizada.



Fonte: Fang, 2013.

Com base na literatura (Chen, *et al.*, 1995; Holmes, *et al.*, 1998), as bandas complexas observadas entre 1090 e 972 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações internas do Si-O relacionadas à Q^3 e Q^4 (Holmes, et al, 1998). De fato, a banda encontrada em 1234 cm^{-1} é uma possível evidência a respeito das vibrações das ligações externas do Q^4. A absorção de flexão Si-O-Si em 468 cm^{-1} também é característica da sílica mesoporosa (Liu, *et al.*, 2005; Gatkash *et al.*, 2017). Os materiais híbridos revelaram bandas fracas correspondentes às vibrações C-H de alongamento assimétrico e simétrico de compostos orgânicos em 2925 cm^{-1} e 2852 cm^{-1}, respectivamente.

Além disso, um ombro em 2958 cm^{-1} sugere o alongamento assimétrico dos grupos CH_3 terminais dos grupos principais do surfactante CH_3-(N^+) para amostras aminadas.

De acordo com nossos relatos anteriores (Carvalho, *et al.*, 2017; Perrotti *et al.*, 2019), o espectro de nanocompósitos de ferro na presença de extrato de chá preto mostra uma banda larga intensa entre 3591 – 2495 cm^{-1} relacionada a grupos OH estruturais de sítios fenólicos e moléculas de água adsorvidas. Como esperado, a banda em torno de 1630 cm^{-1} pode ser atribuída à água adsorvida a compostos inorgânicos. Evidências adicionais de impregnação de extrato vegetal são encontradas em 1635, 1513 e 1453 cm^{-1} em relação ao modo de curvatura CH de anéis aromáticos de fenólicos. Além disso, as vibrações CH dos grupos metileno dos anéis flavonóides C podem ser encontradas entre 3000 – 2800 cm^{-1}. Esses resultados estão de acordo com os modos de vibração da sílica mesoporosa e materiais relacionados (Liu, *et al.*, 2005; Gatkash *et al.*, 2017; Slany *et al.*, 2019; Du *et al.*, 2020; Kaur *et al.*, 2015).

Não foi possível a observação conclusiva de bandas que indiquem a incorporação de grupos aminopropil na sílica, sendo necessária a análise por RMN.

5.2.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C

O emprego da espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação por ângulo mágico (RMN-MAS) permite a análise dos ambientes

químicos dos elementos com melhor resolução. Neste caso, a técnica foi empregada para a investigação dos átomos de silício e carbono na MCM-41 ou na matriz funcionalizada (MCM-41-NH_2-01 ou MCM-41-NH_2-02), visando à determinação dos sítios estruturais presentes nas diferentes sílicas produzidas.

Na Tabela 7 são mostrados valores esperados de acordo com a literatura de deslocamentos químicos relacionados aos possíveis grupos presentes na MCM-41 e na MCM-41-NH_2.

Tabela 7: Valores dos deslocamentos químicos esperados para a ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{29}Si.

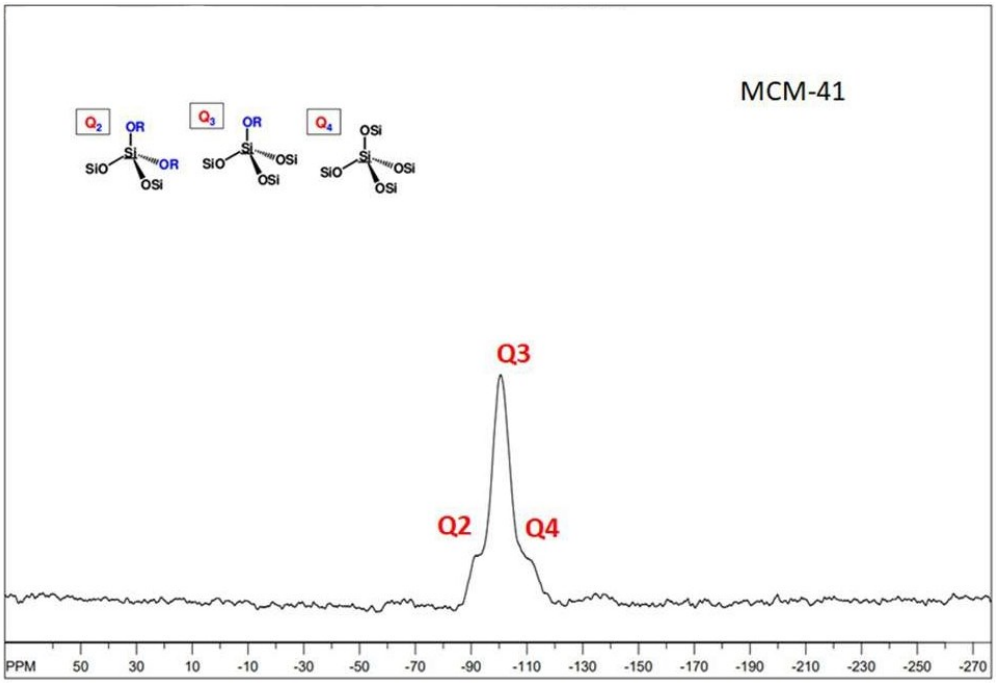
Espécie de Sílica	Símbolo	Deslocamento (δ)/ppm
$Si(OSi)_4$	**Q4**	-111
$Si(OSi)_3OH$	**Q3**	-101
$Si(OSi)_2(OH)_2$	**Q2**	-92
R-$Si(OSi)(OH)_2$	**T1**	-49
R-$Si(OSi)_2(OH)$	**T2**	-60
R-Si(OSi)	**T3**	-69

Fonte: Shimojima *et al.*, 2001.

Antes da aminação, observou-se para a MCM-41 sinais referentes a presença de sítios Q^2, Q^3 e Q^4 os quais foram atribuídos aos deslocamentos químicos δ = -91, -100 e -111 ppm, respectivamente, como esperado para sílicas do tipo MCM-41 (Arean *et al.*, 2013). De acordo com a Figura 60, o pico mais intenso refere-se aos sítios Q^3 que são as unidades na forma $(SiO)_3SiOH$, chamados de silanóis isolados ou vicinais.

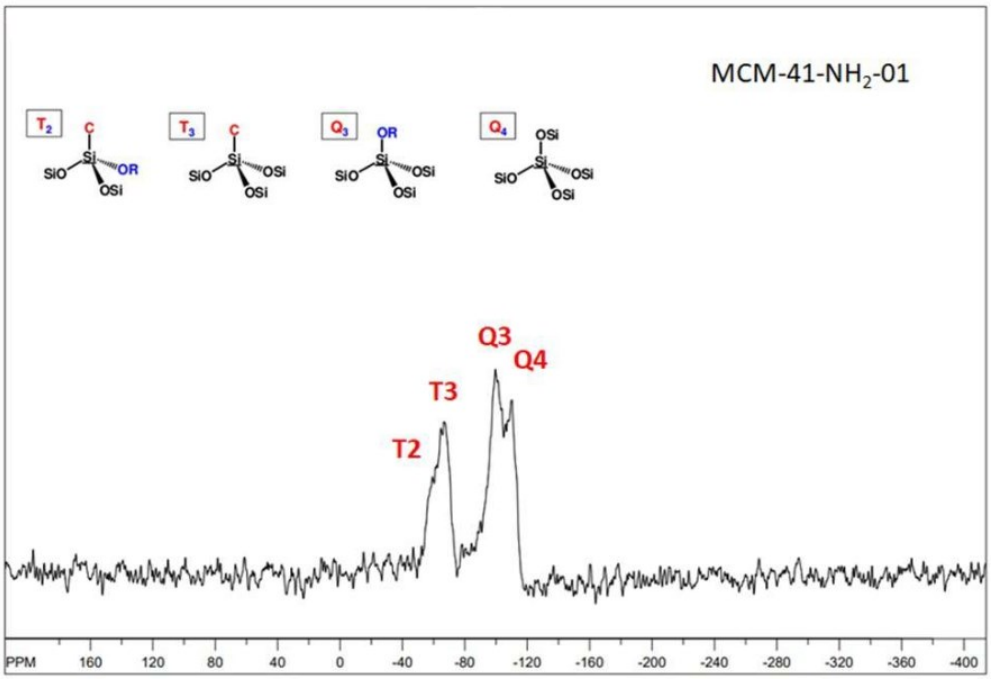
Por outro lado, pode-se observar que para a amostra funcionalizada com APTES (MCM-41-NH_2-01) ocorre uma diminuição na intensidade dos sinais Q^2 e Q^3, os quais estão associados à perda de grupos silanóis (Cortes *et al.*, 2017), como mostra a Figura 61.

Figura 61: Espectro de RMN-MAS de ^{29}Si da MCM-41.



Fonte: A autora, 2020.

Figura 62: Espectro de RMN-MAS de ^{29}Si da MCM-41-NH_2-01.

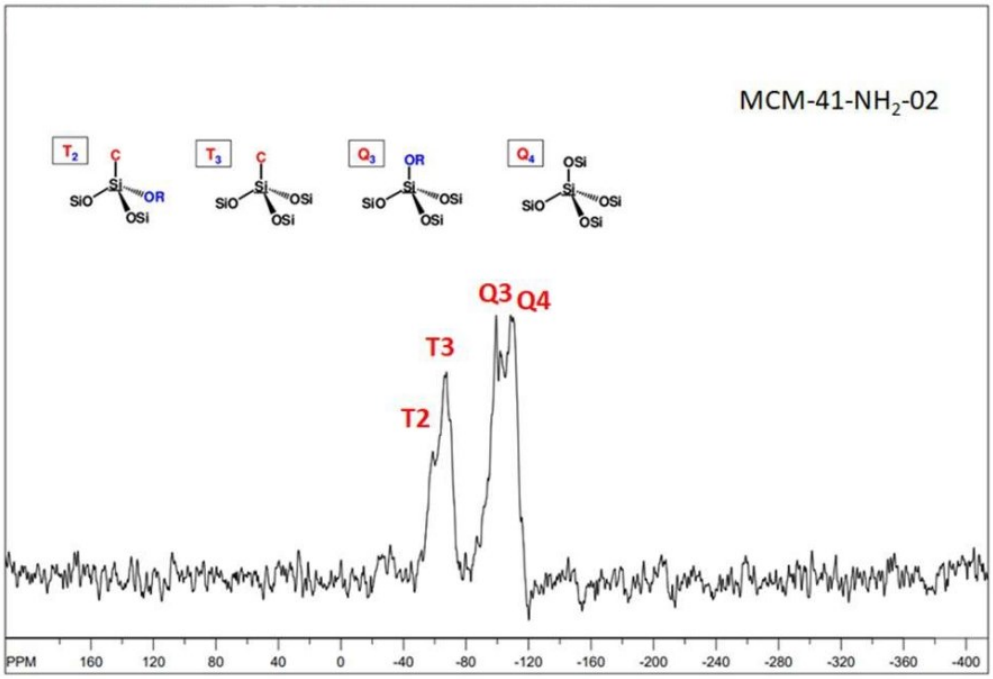


Fonte: A autora, 2020.

Conforme esperado, há também a presença de sinais correspondentes aos sitios T^2 e T^3, atribuídas a δ = -59 e -67 ppm, respectivamente.

Isso pode ser explicado pelo fato de que, em condições de síntese, há a provável diminuição do número de grupos silanóis através de reações de condensação com o precursor APTES, na superfície da MCM-41. Desse modo, a diminuição das intensidades dos picos correspondentes a Q^2 e Q^3 está relacionada à presença de grupos 3-aminopropil quimicamente ligados à superfície. Adicionalmente, as amostras funcionalizadas mostram picos correspondentes aos sítios T, devido à funcionalização com APTES (Figura 62).

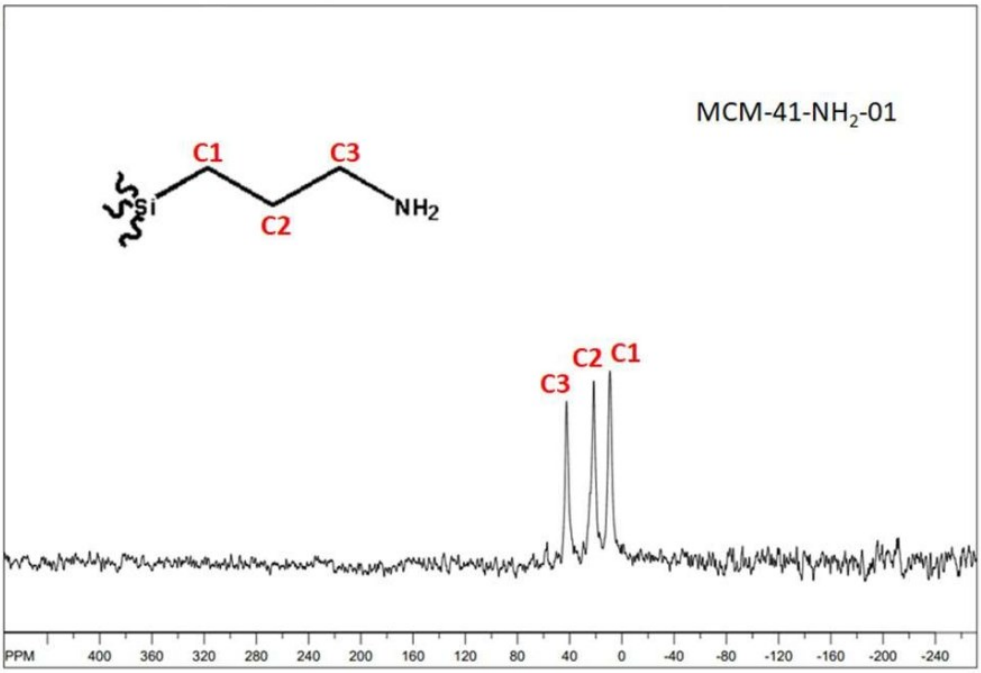
Figura 63: Espectro de RMN-MAS de ^{29}Si da MCM-41-NH_2-02.



Fonte: A autora, 2020.

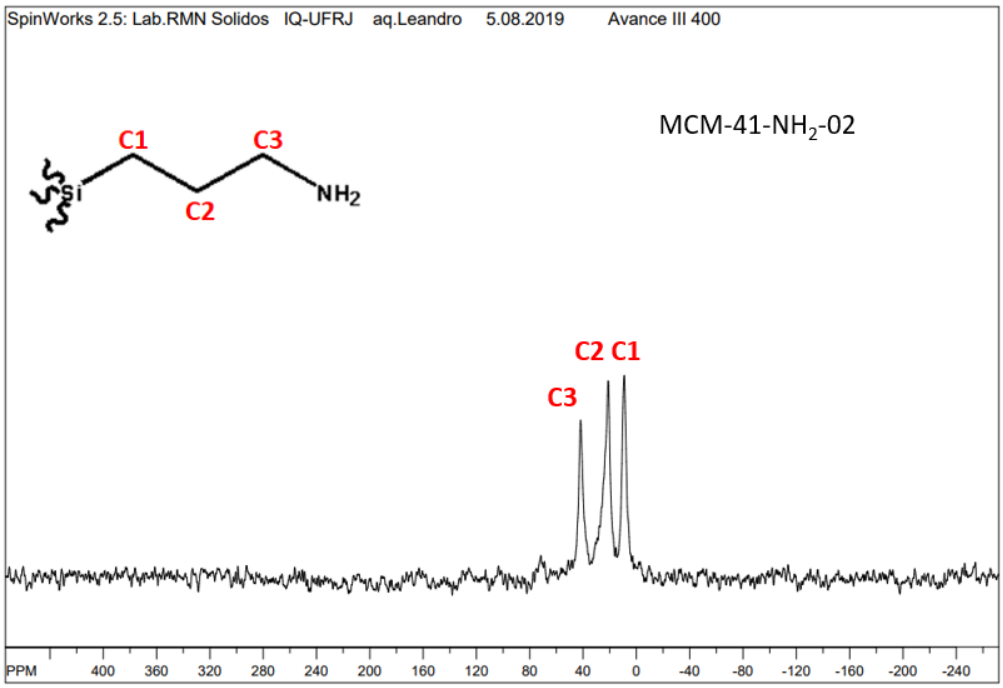
A Figura 64 mostra o espectro de RMN-MAS de ^{13}C da amostra MCM-41-NH_2-01 e MCM-41-NH_2-02. Pode-se notar a presença de três sinais de carbono, provenientes de átomos de carbono em diferentes ambientes químicos no grupo 3-aminopropil. Os picos distintos em 9, 21-26 e 43 ppm, foram denotados como C^1, C^2 e C^3 confirmando a incorporação do grupo funcional aminopropil (Cortes *et al.*, 2017). Esses sinais são atribuídos nas Figuras 63 e 64, indicando que o grupo 3-aminopropil se manteve íntegro após o processo de síntese por ambas as metodologias.

Figura 64: Espectro de RMN-MAS de ^{13}C da MCM-41-NH_2-01.



Fonte: A autora, 2020.

Figura 65: Espectro de RMN-MAS de ^{13}C da MCM-41-NH_2-02.



Fonte: A autora, 2020.

5.2.5. Análises termogravimétricas (TG/ DTG)

As variações de massa podem ocorrer pela ruptura ou formação de ligações, liberação ou adsorção de produtos voláteis, pirólise ou formação de produtos mais pesados. Por este motivo, as curvas termogravimétricas podem fornecer dados valiosos para o estudo da termodinâmica e da cinética das transformações (Castelló, 2009).

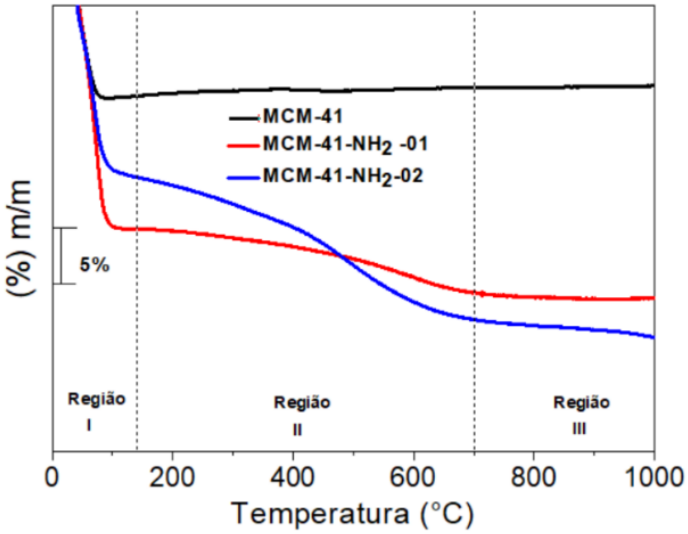
No estudo do comportamento térmico dos adsorventes sintetizados foram usadas as técnicas de Análise Termogravimétrica (TG) com o intuito de acompanhar o percentual de perda de massa e assim determinar o teor de compostos orgânicos presente em cada adsorvente.

As curvas termogravimétricas para a MCM-41 pura mostram duas regiões de perda de massa. A primeira é acentuada até 140 °C, relacionada à dessorção de moléculas de água, e a segunda bem branda até 1000 ºC, que é atribuída à combustão de resíduo de compostos orgânicos presentes no material, como o modelo “template” e/ou solvente utilizado para a sua síntese e podem estar relacionadas à saída de grupos hidroxila superficiais.

Já os materiais funcionalizados apresentaram perdas mais significativas devido à presença dos grupos aminopropil. Pode-se observar que com métodos diferentes de funcionalização o grau de funcionalização mudou. Para o material MCM-41-NH_2-01 observou-se uma perda de 6,3% (somatório das regiões II e III) referente à incorporação do grupo aminopropil, enquanto para o MCM-41-NH_2-02 observou-se uma perda duas vezes maior, de 14,2% em massa (somatório das regiões II e III), como apresentado na Figura 66.

As curvas termogravimétricas dos materiais com ferro e chá preto foram separadas em três regiões principais (demarcadas na Figura 67). A primeira região de 20 a 140 ºC caracterizada pela liberação das moléculas de água adsorvidas na superfície da sílica. Em seguida, a região compreendida entre 140 a 700 ºC corresponde à perda de compostos orgânicos, e a terceira região de 700 a 1000 ºC mostrando a perda de massa de compostos orgânicos de maior massa molecular, podendo ser atribuída aos polifenóis presentes nos extratos de chá preto.

Figura 66: Curva termogravimétrica da MCM-41 pura e funcionalizada com grupamento NH_2.



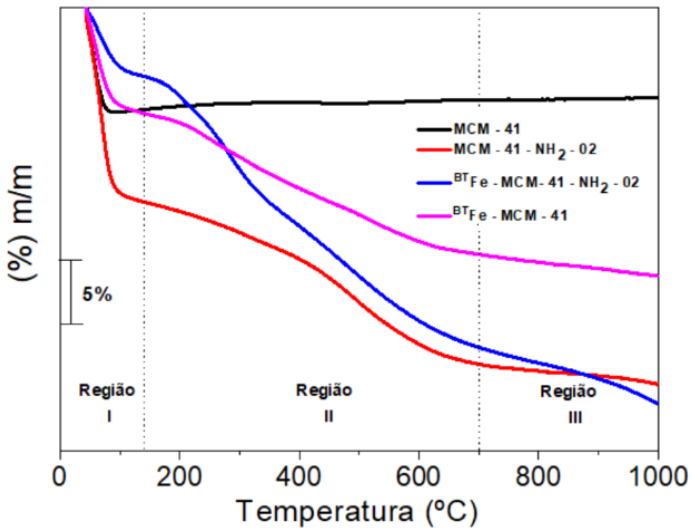
Fonte: A autora, 2019.

As curvas TG demonstraram que há um maior conteúdo orgânico para ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02, 25,9% em peso, enquanto MCM-41-NH_2-02 apresentou 14,2%. Comparativamente, ^{BT}Fe/MCM-41 apresentou 12,9% e a MCM-41 pura apenas 5,7% em peso, indicando que materiais orgânicos do chá e aminopropil do APTES foram incorporados à MCM-41.

Os materiais ^{BT}Fe-MCM-41(c) e ^{BT}Fe@MCM-41 apresentaram aproximadamente 4% de teor de materiais orgânicos referentes aos compostos presentes no chá preto.

Por meio da análise termogravimétrica é possível observar a estabilidade térmica dos adsorventes produzidos e verificou-se a incorporação de diferentes compostos orgânicos na superfície da sílica.

Figura 67: Curva termogravimétrica MCM-41, ^{BT}Fe-MCM-41, MCM-41-NH_2-02 e ^{BT}Fe-MCM-41-NH_2–02.



Fonte: A autora, 2019.

Na tabela 8 estão resumidos os percentuais de perda de massa dos materiais desenvolvidos e no apêndice D encontram-se as curvas de TG e DTG.

Tabela 8: Percentual de perda de massa obtida pelo TG dos materiais preparados.

Adsorventes	**Região I (20 – 140 °C)**	**Região II (140 - 700 °C)**	**Região III (700 – 1000 °C)**	**Conteúdo Orgânico (wt%)**
MCM-41	22,3			5,7
MCM-41-NH_2-01	20,1	5,8	0,5	6,3
MCM-41-NH_2-02	15,6	12,6	1,6	14,2
^{BT}Fe-MCM-41	8,3	4,1	8,8	12,9
^{BT}Fe-MCM-41 (c)	6,5	4,0		4,0
^{BT}Fe@MCM-41	9,8		4,8	4,8
^{BT}Fe-MCM-41-NH_2-02	5,3	16,4	9,5	25,9

Legenda: Valores obtidos pela perda ou ganho de massa em cada região através da análise termogravimétrica. O teor de compostos orgânicos foi calculado pelo somatório das regiões II e III.

Fonte: A autora, 2019.

Foi realizada uma estimativa da quantidade de radicais aminopropil ancorados por átomo de Silício, a partir dos dados de TG, os resultados estão mostrados na Tabela 9.

Observa-se que a metodologia pós-graffiting com o uso de APTES em tolueno sob atmosfera de Ar levou a maior incorporação de grupos aminopropil que a metodologia com o uso de APTES em etanol. Isso também é observado pela diferença de coloração entre os materiais.

Tabela 9: Diferença entre a ancoragem de radicais aminopropil nas diferentes metodologias de aminação da MCM-41.

Amostras	mmols de C_3H_8N	mmols de Si	Razão Si/ C_3H_8N (%)
MCM-41-NH_2-01	0,0124	0,141	11
MCM-41-NH_2-02	0,0290	0,138	21

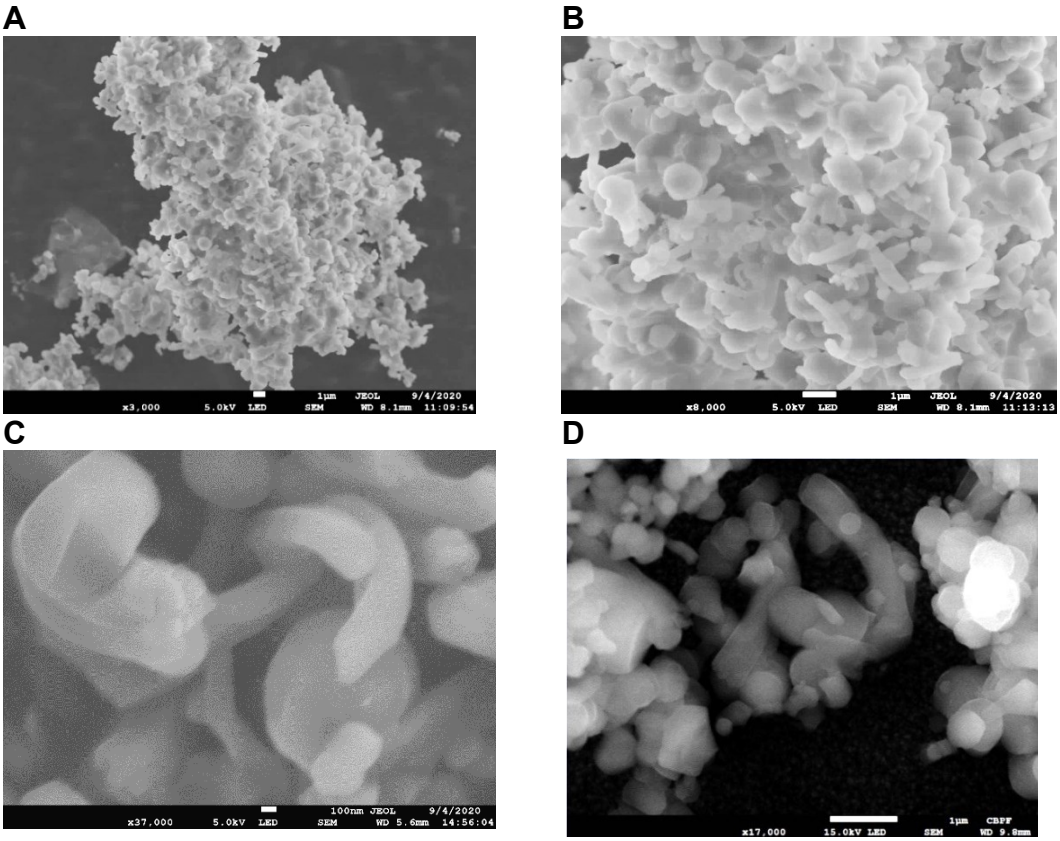
Fonte: A autora, 2020.

5.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta técnica foi utilizada com a finalidade de se observar a morfologia dos materiais obtidos, e avaliar possíveis mudanças morfológicas da MCM-41 decorrida do processo de aminação e de deposição das nanopartículas de ferro.

A micrografia da MCM-41 pura (Figura 68) indica uma morfologia com certa heterogeneidade, consistindo principalmente de padrão tubular alongado e irregular quanto ao comprimento médio. Além disso, são observadas partículas de formas arredondadas, onde em alguns pontos exibem características hexagonais típicas da MCM-41 (Barbosa, 2009). Observou-se um comprimento médio dos bastões na faixa de 300 nm a 2,5 μm.

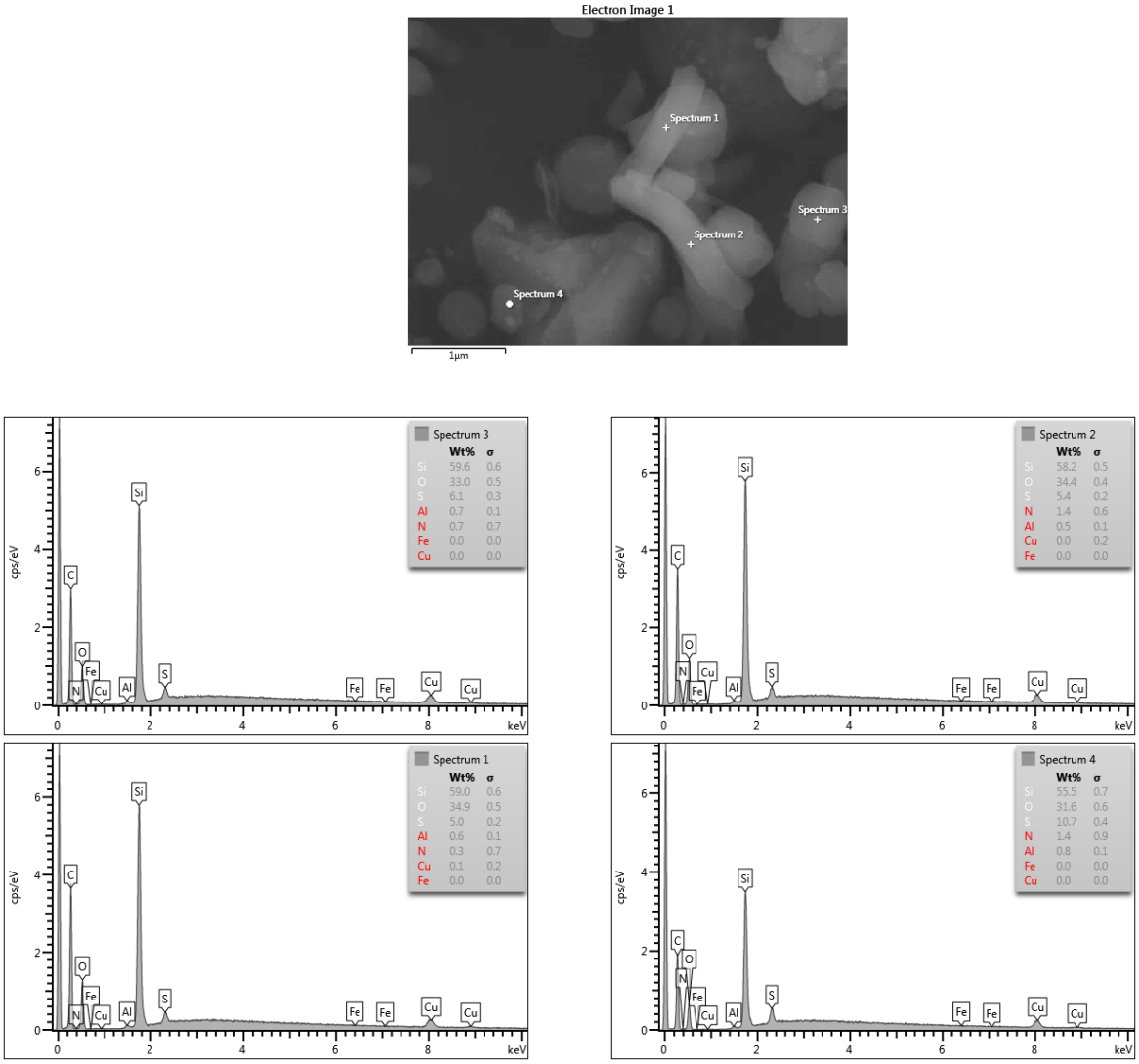
Figura 68: Imagens obtidas por MEV da MCM-41.



Fonte: A autora, 2019.

O espectro de EDS desse material apresentou dois picos principais, referentes aos elementos oxigênio e silício, conforme Figura 69 e Tabela 10.

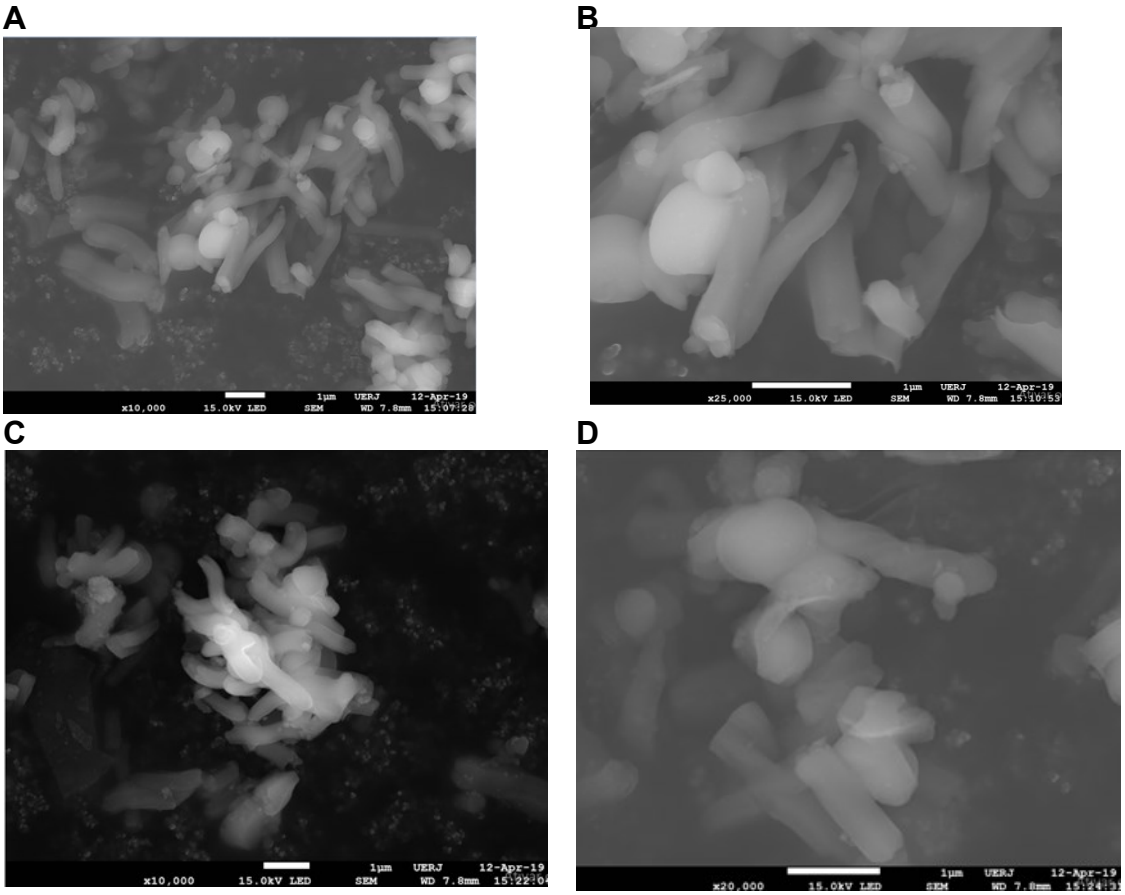
Figura 69: Espectro de EDS da MCM-41.



Fonte: A autora, 2019.

Na imagem da amostra MCM-41-NH_2-01 (Figura 70) é possível verificar a presença do mesmo padrão tubular alongado, além da formação de partículas de formato oval e em alguns casos de forma hexagonal, confirmando a preservação da morfologia típica da MCM-41.

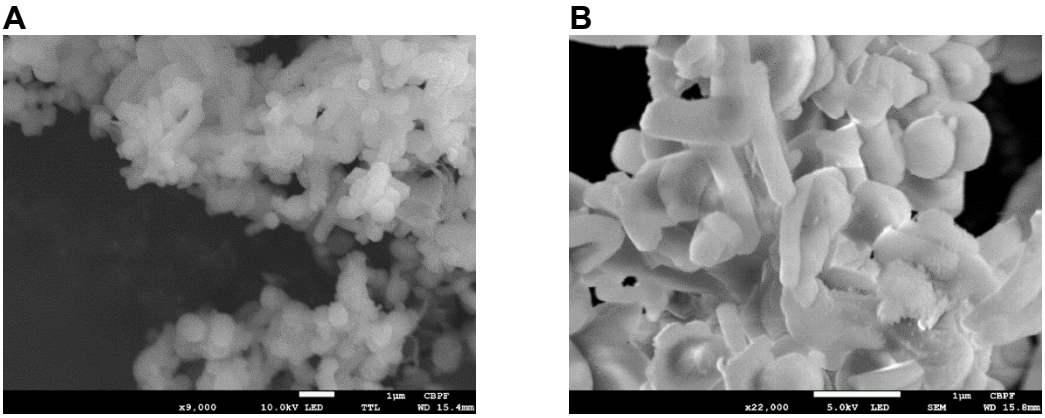
Figura 70: Imagem obtida por MEV da MCM-41-NH_2-01.



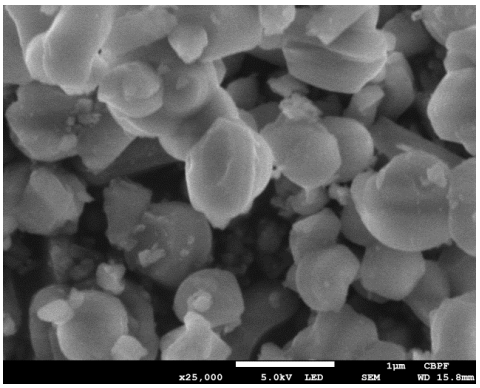
Fonte: A autora, 2019.

Observando-se a imagem da amostra MCM-41-NH_2-02 (Figura 71), é possível verificar a presença do mesmo padrão, com isso observa-se que a reação de funcionalização da MCM-41 com APTES por ambas as metodologias não promoveu grandes alterações na macroestrutura da MCM-41.

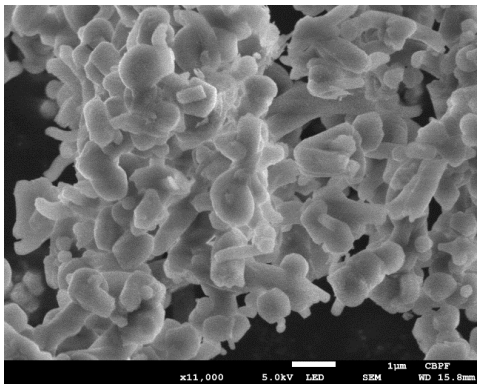
Figura 71: Imagem obtida por MEV da MCM-41-NH_2-02.



C



D



Fonte: A autora, 2019.

No espectro de EDS desse material foi possível determinar a microanálise referente ao nitrogênio com 2,37 %m/m, conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10: Composição elementar dos adsorventes determinada por MEV-EDS.

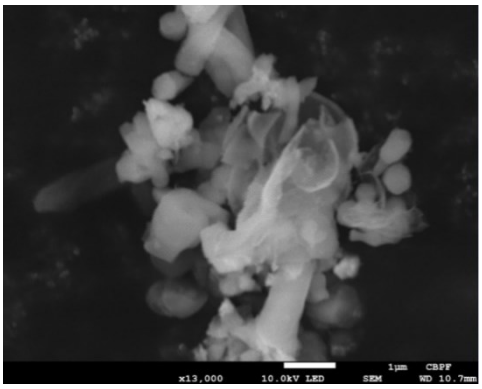
Material adsorvente	Si (m/m%)	O (m/m %)	Fe (m/m %)	N (m/m %)	Si:N
MCM-41	63,44	36,56	-	-	-
MCM-41-NH_2-02	64,37	33,77	-	2,37	14:1
^{BT}Fe/MCM-41	38,1	59,7	1,40	-	-
^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02	50,70	26,63	5,33	1,50	17:1

Fonte: A autora, 2020.

A microscopia eletrônica de varredura do material ^{BT}Fe/MCM-41 da amostra não calcinada e calcinada apresentou certas diferenças morfológicas. A amostra não calcinada indica uma maior heterogeneidade, sendo possível observar algumas macroestruturas com forma tubular, porém algumas partículas aglomeradas sem padrão definido (Figura 72).

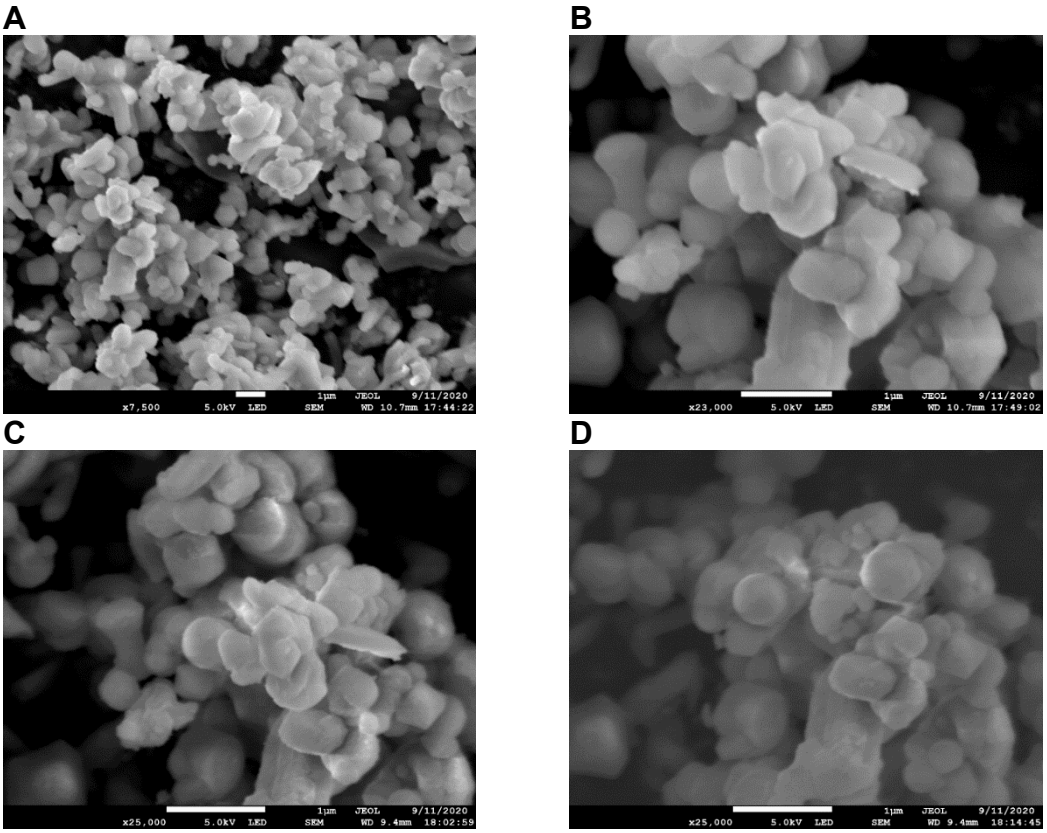
A morfologia é similar à observada em sistemas de ferro/polifenol, conforme relatado para nanopartículas de ferro preparadas em diversos chás, como oolong, verde e preto (Carvalho et al, 2017). Já a morfologia da ^{BT}Fe/MCM-41 calcinada apresenta-se mais próxima da MCM-41 pura (Figura 72).

Figura 72: Imagem obtida por MEV da ^{BT}Fe/MCM-41 não calcinada.



Fonte: A autora, 2020.

Figura 73: Imagem obtida por MEV da ^{BT}Fe/MCM-41 calcinada.

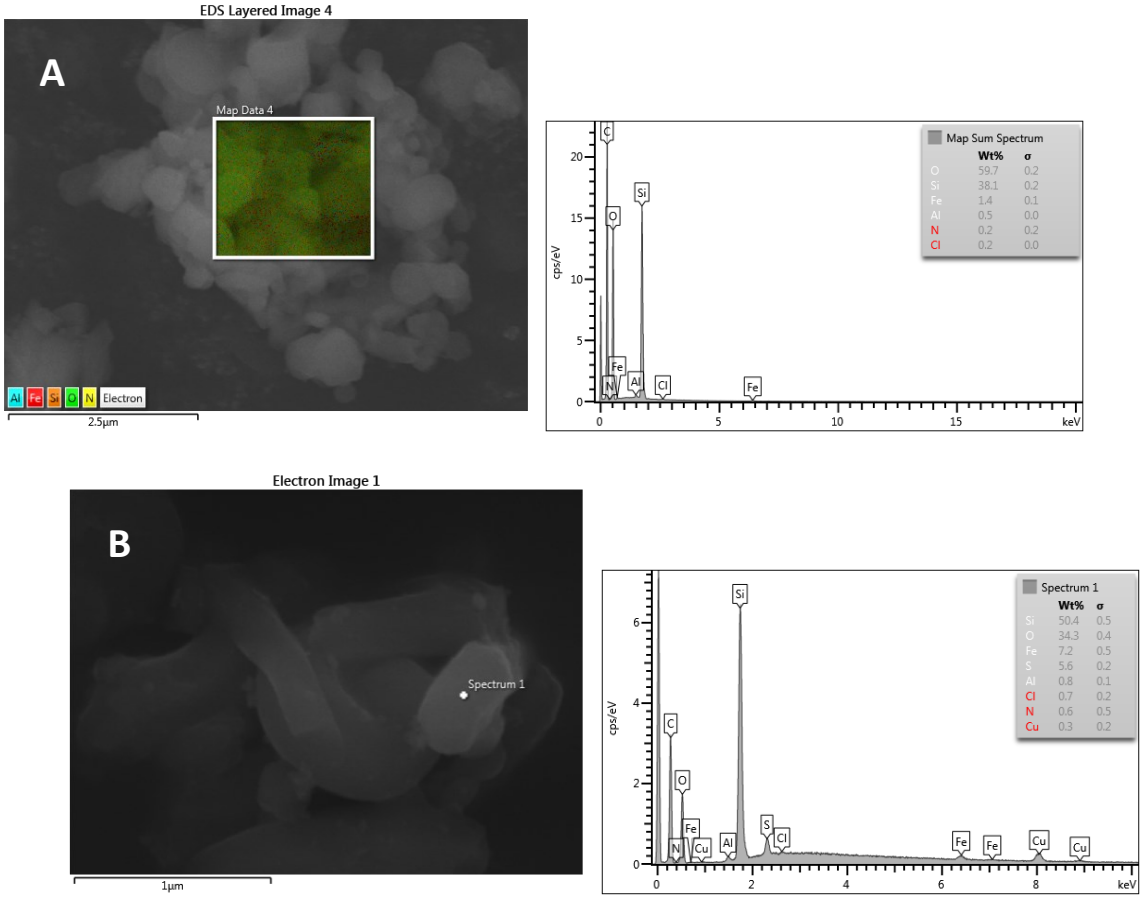


Fonte: A autora, 2020.

Como esperado, o espectro de EDS da ^{BT}Fe/MCM-41calcinada (Figura 74) e ^{BT}Fe/MCM-41 não calcinada, observa-se que as amostras não calcinadas possuem carbono, já as calcinadas não, evidenciando a remoção dos compostos orgânicos. A Figura 74, apresentaram picos referentes ao elemento ferro juntamente com silício e oxigênio e o espectro EDS apresenta uma mudança

significativa de oxigênio nas amostras, com a diminuição do elemento após a calcinação.

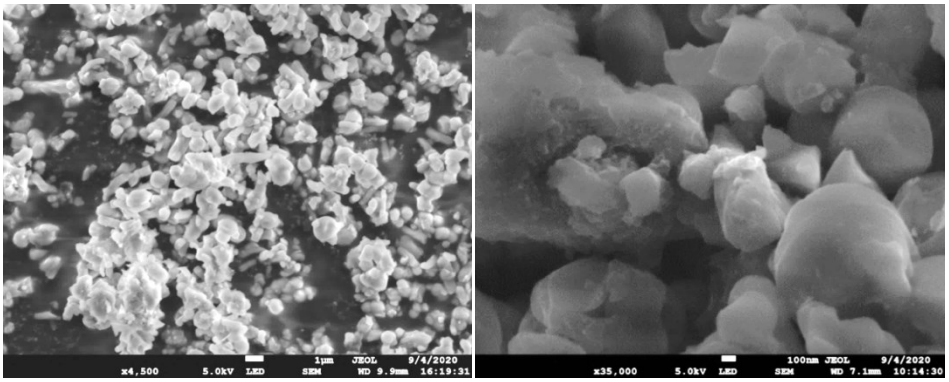
Figura 74: Espectro de EDS da ^{BT}Fe/MCM-41 **A)** não calcinada e **B)** calcinada.



Fonte: A autora, 2020.

Já a microscopia da amostra ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02 apresenta morfologia semelhante a MCM-41-NH_2, no entanto é possível observar uma fina cobertura da superfície da sílica em algumas regiões, caracterizada pela rugosidade e morfologia irregular dos compostos de ferro/polifenol amorfo. Como indicado na Figura 75.

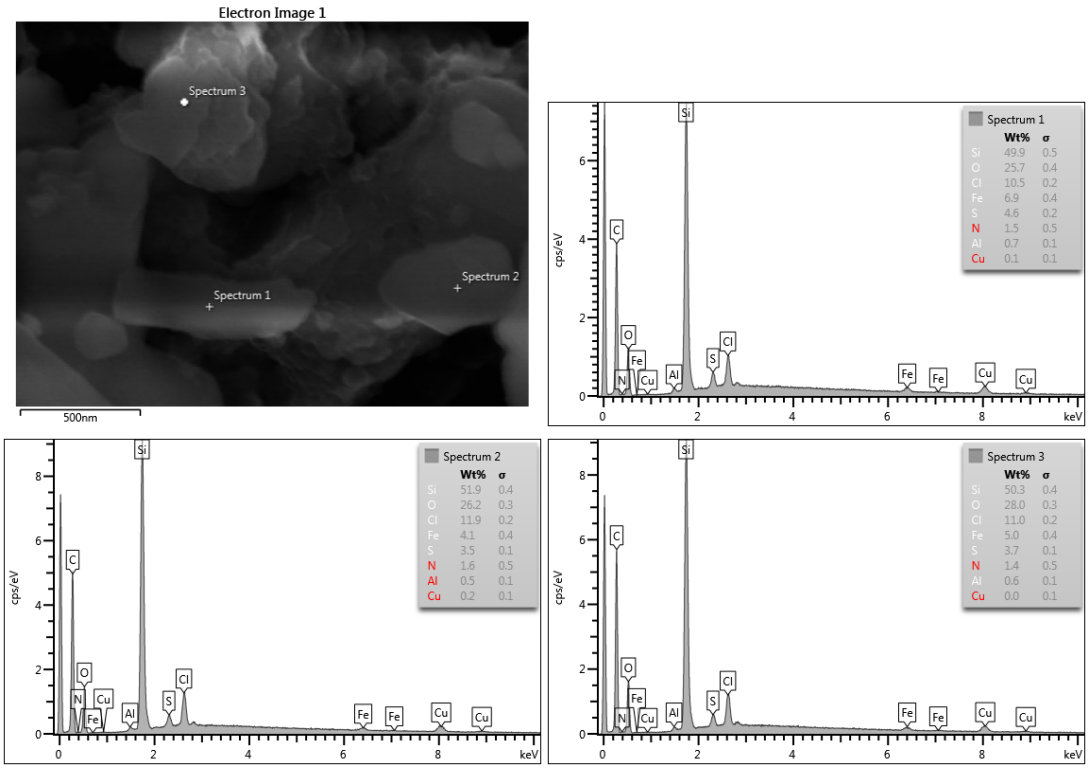
Figura 75: Imagem obtida por MEV da $^{BT}Fe/MCM\text{-}41\text{-}NH_2\text{-}02$.



Fonte: A autora, 2020.

O espectro de EDS desse material (Figura 76) evidenciou a presença de nitrogênio e ferro na microanálise, apresentado na Tabela 10.

Figura 76: Espectro de EDS da $^{BT}Fe/MCM\text{-}41\text{-}NH_2\text{-}02$.

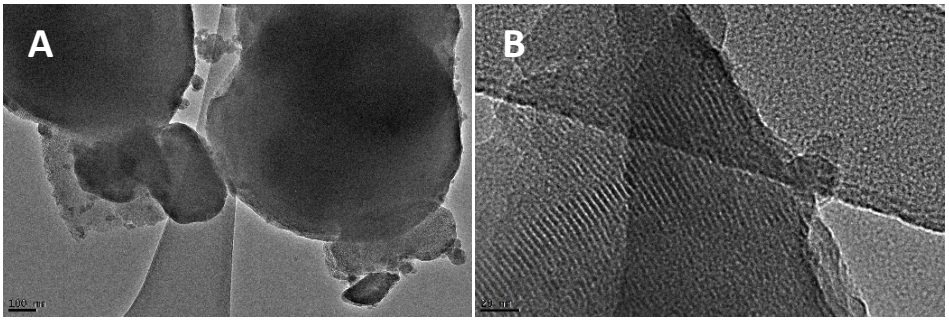


Fonte: A autora, 2020.

5.2.7. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para avaliar a presença de possível ordem hierárquica na estruturada MCM-41, ou seja, a formação de canais mesoporosos hexagonais na sua macroestrutura, análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas. (Figura 77).

Figura 77: Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão de MCM-41.

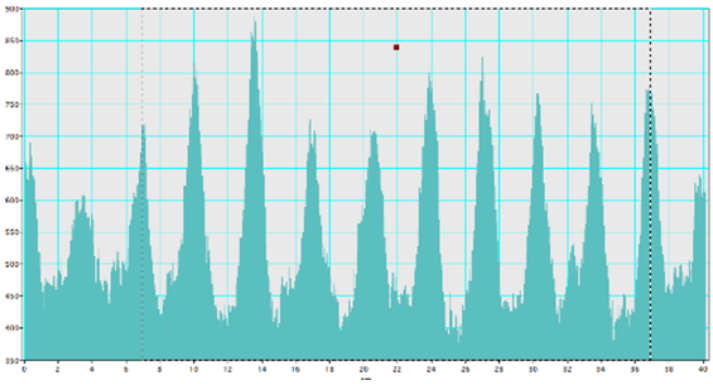


Fonte: A autora, 2020.

As micrografias confirmaram uma estrutura com mesoporos ordenados em uma simetria hexagonal e distâncias periódicas de acordo com o material MCM-41.

Com o programa Digital Micrograph, foi calculada a média das larguras à meia altura dos picos escuros, indicados na Figura 78, para a determinação da espessura das paredes de sílica da MCM-41 e o diâmetro médio dos poros, a partir deste perfil, o tamanho médio dos poros foi determinado como sendo 2,34 nm e a espessura da parede 1,25 nm, de acordo com os dados de DRX e ASAP.

Figura 78: Perfil de intensidade através da linha mostrada na Figura 77B.



Fonte: A autora, 2020.

5.2.8. Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX)

A análise de EDX foi realizada para determinar o teor de ferro na amostra ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02. O teor nominal de ferro utilizado na síntese foi de 25% em peso, mas apenas 5,6 %m/m foi incorporado ao material. Esta síntese foi baseada em trabalhos anteriores do grupo onde um teor de ferro próximo de 4,17 %m/m foi obtido, a tabela com os dados e memória de cálculo encontra-se no apêndice E.

5.2.9. Potencial Zeta

Para medir a carga de superfície e a estabilidade coloidal, o potencial zeta (ζ), dos materiais foi avaliado. Os potenciais zeta inerentes avaliados sem ajustes de pH de MCM-41 (-0,78 mV), MCM-41-NH_2-02 (+6,99 mV) e ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02 (-2,63 mV) em água deionizada confirmam a possível influência de grupos silanóis e polifenóis na carga superficial do material.

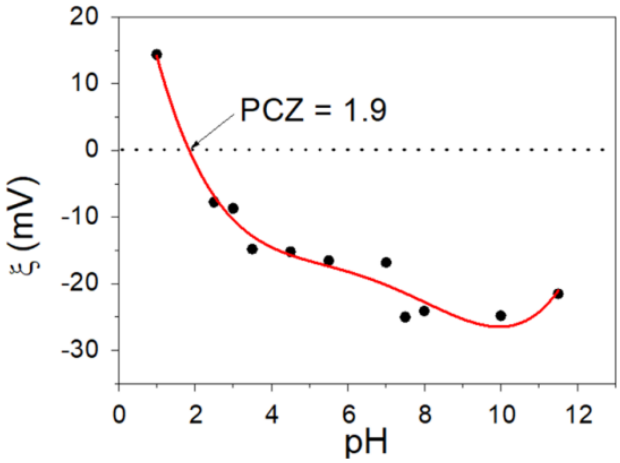
A MCM-41 é negativa devido aos grupos silanóis presentes em sua superfície, já a MCM-41-NH_2 possivelmente está protonada em água formando espécies R-NH_3^+, já o material ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02 conta com a presença do óxido de ferro embebidos em polifenóis e por isso apresenta carga de superfície negativa.

A influência do pH no potencial zeta de ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02 é mostrada na Figura 79. A magnitude de ζ, é um indicativo da estabilidade do sistema coloidal, pois representa o potencial de repulsão entre as partículas. Assim, valores de potencial zeta muito pequeno, em módulo, podem evidenciar a tendência de um sistema em formar agregados ao longo do tempo, pois as forças de repulsão entre as partículas são fracas. Segundo o manual MALVERN. Zetasizer Nano Series, sistemas particulados que apresentam potencial zeta próximo de ± 30 mV são considerados estáveis. Assim observa-se maior estabilidade em pH 1 ou em pH entre 8 - 11.

É concebível que as propriedades eletrocinéticas de superfície envolvendo o amplo potencial zeta negativo em ambiente levemente ácido sejam devidas aos grupos silanóis desprotonados com diferentes valores de p*K*a juntamente com grupos

fenólicos do extrato de chá preto carregados na superfície do nanocompósito. Vários estudos também revelaram padrões semelhantes para nanopartículas de ferro preparadas na presença de extratos vegetais. De fato, a cobertura fenólica da superfície foi previamente confirmada pelas análises de FTIR. No entanto, a mudança para +15 mV em pH 1,0 indica a protonação dos grupos aminopropil da MCM-41-NH_2.

Figura 79: Potencial zeta versus pH pata determinação do ponto de carga zero do material ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02.

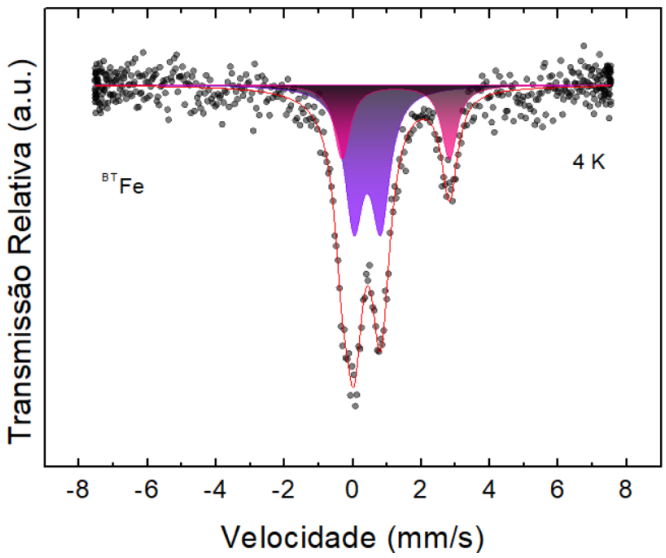


Fonte: A autora, 2020.

5.2.10. Espectroscopia de Mössbauer de ^{57}Fe

A espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe foi utilizada para se obter informações mais detalhadas sobre as fases de ferro formadas no nanomaterial preparado com o uso de chá preto (Figura 80).

Figura 80: Espectro de Mössbauer de ^{57}Fe do material ^{BT}Fe.



Fonte: A autora, 2022.

O espectro foi devidamente ajustado com dois dupletos paramagnéticos. O primeiro deles corresponde a 71,3% dos compostos de ferro na amostra e apresenta parâmetros hiperfinos correspondentes ao Fe^{3+}. O deslocamento isomérico (δ) de 0.53 mm s^{-1} e o desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) de 0.78 mm s^{-1} (Tabela 11), pode estar relacionados a oxi-hidróxidos ferro(III) como akaganeite e ferriidrita (fórmula geral $FeO(OH)\cdot nH_2O$), como esperado e já descrito na literatura (Franco *et al.*, 2021; Perroti *et al.*, 2019). O pequeno dupleto com uma área de absorção de 28,7% e parâmetros hiperfinos δ = 1,37 mm/s e ΔE_Q = 3,14 mm s^{-1} é atribuído ao Fe^{2+} ligado aos compostos fenólicos do extrato de planta.

Tabela 11: Parâmetros hiperfinos: deslocamento isomérico (δ), e desdobramento quadrupolar ΔE_Q, largura de linha (Γ) e área de absorção (A) obtidos a partir do ajuste do espectro Mössbauer de 4 K da amostra ^{BT}Fe.

DUBLETO	δ (mm/s)	ΔE_Q(mm/s)	Γ(mm/s)	A (%)	Atribuição
D1	0.53	0.78	0.66	71.3	Fe(III)
D2	1.37	3.14	0.55	28.7	Fe(II)

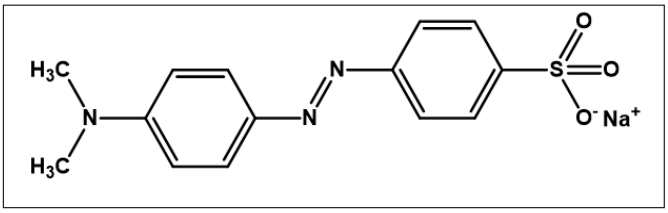
Fonte: A autora, 2023.

5.3. Adsorção do azocorante aniônico alaranjado de metila

O alaranjado de metila é um corante aniônico, solúvel em água e comumente utilizado em indústrias químicas, alimentícia, têxtil, farmacêutica e de papel. É também bastante utilizado como um indicador na titulação de ácidos minerais e bases fortes (Silva, 2019). Apresenta alta disponibilidade e uma estrutura molecular muito parecida com inúmeros corantes utilizados na indústria têxtil (Sanches, 2013).

O alaranjado de metila possui uma massa molecular de 327,33 g mol^{-1}, pertence à classe dos corantes monoazos, com apenas um grupo funcional azo, R`–N=N–R (Figura 81).

Figura 81: Estrutura molecular do corante alaranjado de metila.



Fonte: A autora, 2019.

Na Figura do apêndice F encontra-se a curva analítica obtida da leitura das absorvâncias no comprimento de onda máximo, λ_{max} = 464 nm, dos espectros eletrônicos de soluções aquosas de concentrações conhecidas do alaranjado de metila. O coeficiente de absortividade molar ε igual a $2{,}18 \times 10^4$ dm^3 $mol^{-1}cm^{-1}$ foi determinado a partir do coeficiente angular da reta obtida. Nessa figura pode-se observar um comportamento linear da absorvância versus concentração, sendo encontrado o valor do coeficiente de correlação R^2 de 0,9998, mostrando que a faixa de concentração de 0,327 mg L^{-1}a 32,7 mg L^{-1} é adequada para a leitura dos testes de adsorção.

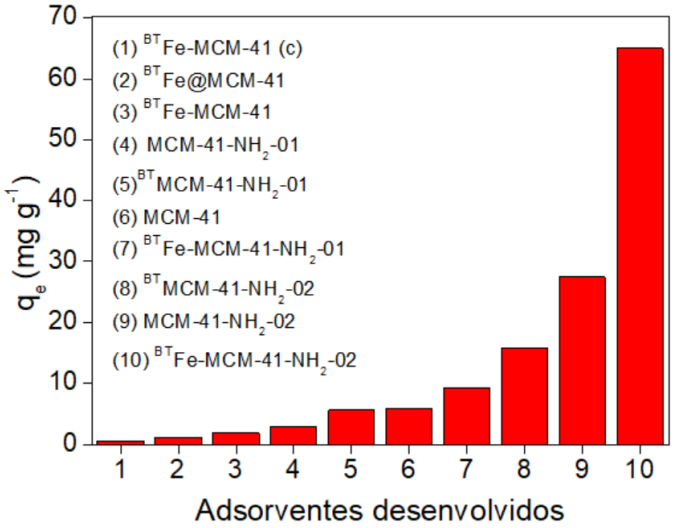
A capacidade de adsorção dos diferentes materiais produzidos foi avaliada de acordo com a porcentagem de descoloração e dos valores de q_e.

5.3.1. Adsorção do alaranjado de metila com os diferentes materiais produzidos

A capacidade de adsorção (q_t) é expressa pela quantidade de corante removida da solução no tempo de 180 min por quantidade utilizada de adsorvente, expressa em mg g^{-1}.

Inicialmente, os materiais desenvolvidos foram testados para a remoção docorante nas condiçoes de 25 mg de adsorvente, 100 mL de AM a 16,37 mg L^{-1}, T = 25 ºC, pH = 4,5, agitação de 200 rpm. A Figura 82 mostra a descoloração em 180 minutos e a Tabela 12 mostra os diferentes valores de q_e encontrados para os diversos materiais sintetizados.

Figura 82: Desempenho dos principais adsorventes produzidos.



Condições: 25 mg de adsorvente, 100 mL de AM a 16,37 mgL^{-1} ($5{,}0x10^{-5}$ mol/L), T = 25 ºC, pH = 4,5, após 180 min.

Fonte: A autora, 2019.

Observou-se que o material aminado pela metodologia pós grafting com uso de APTES e etanol não resultou em propriedades adsorventes tão boas quanto à metodologia pós grafting com uso de APTES e tolueno.

Além disso, foi interessante observar que a combinação das propriedades das sílicas mesoporosas junto com os grupos amino e a adição de nanopartículas de ferro, sintetizadas a partir de uma rota ambientalmente amigável, levou a um material de maior capacidade adsorvente para o corante alaranjado de metila. Com q_e muito maior em relação aos outros materiais, a aminação pelo método 02 já fez com que o

q_e da MCM-41 pura aumentasse em aproximadamene 5x, e com a deposição dessas nanopartículas de ferro, ainda duplicasse.

O material ^{BT}MCM-41-NH_2-02 apresentou um q_t expressivo, mas não tão bom quanto com o ferro envolvido na síntese, isso mostra a importância desses multicomponentes para a composição do material final, o ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02.

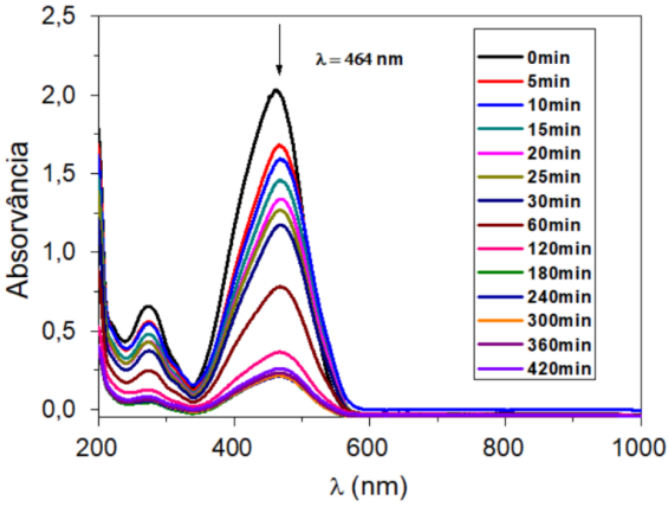
Tabela 12: Capacidade de adsorção dos materiais sintetizados.

Adsorventes	q_t (180 min)
MCM-41	5,8
MCM-41-NH_2-01	2,9
MCM-41-NH_2-02	27,5
^{BT}Fe/MCM-41	1,9
^{BT}Fe/MCM-41(c)	0,5
^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-01	9,3
^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02	**65,0**
^{BT}Fe@MCM-41	1,1
^{BT}MCM-41-NH_2-01	5,6
^{BT}MCM-41-NH_2-02	15,9

Fonte: A autora, 2019.

A Figura 83 apresenta os espectros eletrônicos no UV-VIS típicos de um teste de adsorção do alaranjado de metila, onde observa-se o descoramento desse corante com o tempo pela desaparecimento da banda em λ_{max}= 464 nm.

Figura 83: Espectro eletrônico no UV-vis para a descoloração do corante alaranjado de metila e do material ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02.



Condições: 30 mg L^{-1} em função do tempo com o uso de 25 mg de ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02 em 100 mL de solução aquosa a 25 ºC e pH 4.5.

Fonte: A autora, 2019.

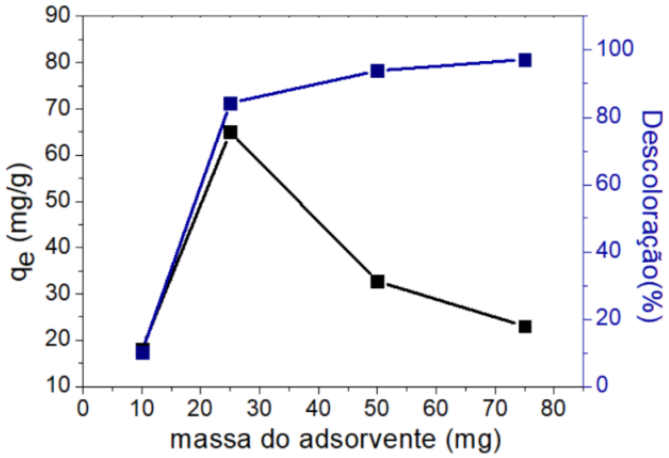
As condições experimentais utilizadas no processo de adsorção influenciam o desempenho dos materiais e por isso estudos de otimização dos parâmetros de adsorção foram realizados com o material que se mostrou melhor adsorvente: ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02.

5.3.2. Massa do adsorvente

Por meio do gráfico mostrado na Figura 84 é possível observar que a descoloração em 180 minutos aumenta com o aumento da massa de adsorvente, passando de 10% para 97% quando a massa aumentou de 10 para 75 mg de ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02. No entanto, o incremento na descoloração à medida que a dose de adsorvente aumentou de 25 para 75 mg foi menos acentuada.

Ao analisar a quantidade adsorvida de alaranjado de metila em 180 min, observa-se os valores de q_t de 18,1; 65,0; 32,8; 23,0 mg g^{-1}, respectivamente. Com o uso de 25 mg, o valor de q_t foi o mais alto, porém com o dobro da massa de adsorvente o q_e decresceu, concluindo-se que a partir de 25 mg existe excesso de sítios de adsorção para a dada quantidade de moléculas de corante usada no teste, fazendo com que o valor de q_e caia. Comparando a porcentagem de descoloração com o q_e, o último é mais adequado para expressar dados de adsorção, pois é uma relação direta da quantidade de sítios ativos do material para um dado adsorvente. Assim, o uso de 25 mg do adsorvente foi escolhido como a dosagem ideal de ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02 para o volume de 10 mL e concentração de corante de $5{,}0 \times 10^{-5}$ molL^{-1}(Tabela 13).

Figura 84: Descoloração e q_e versus massa de adsorvente.



Condições: 100 mL do alaranjado de metila; 16,37 mgL^{-1}; $5,0x10^{-5}$ $molL^{-1}$; T = 25 ºC; pH = 4,5; t= 180 min.

Fonte: A autora, 2019.

Tabela 13: Avaliação da massa do $^{BT}Fe/MCM\text{-}41\text{-}NH_2\text{-}02$.

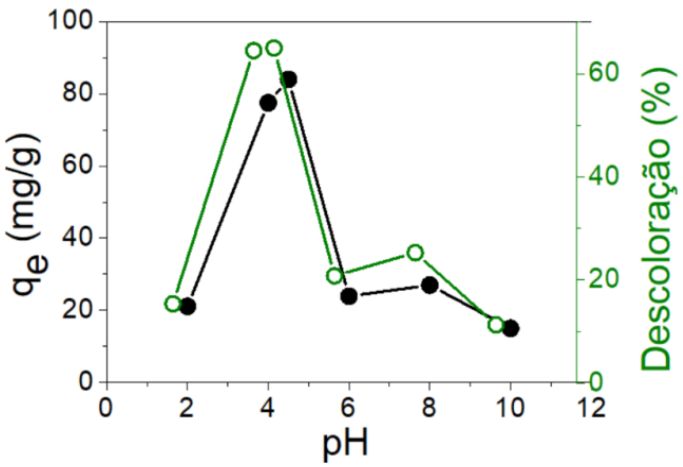
Massa de adsorvente (mg)	q_e (mg g^{-1})	Descoloração (%)
10	18,1	10,2
25	65,0	84,3
50	32,8	93,8
75	23,0	97,2

Fonte: A autora, 2019.

5.3.3. pH do meio

Na Figura 85, está evidenciada a influência do pH no descoramento do alaranjado de metila.

Figura 85: Influência do pH na descoloração do AM.



Condições: 25 mg de adsorvente, 100 mL de AM a 16,37 mg/L ($5{,}0 \times 10^{-5}$ mol/L), T = 25 ºC, após 240 min.

Fonte: A autora, 2019.

Observa-se que o valor do pH da solução tem um papel fundamental no processo de adsorção, onde o q_e diminuiu de 64,5 mg g^{-1} para 11,3 mg g^{-1} de pH 4 para 10, demonstrando que a remoção do corante foi mais eficiente em pH ácido, como demonstrado na Tabela 14.

Tabela 14: Efeito do pH na descoloração e q_e do azocorante alaranjado de metila.

pH	Descoloração máxima (%)	q_e (mg g^{-1})
2,0	21	15,4
4,0	77	64,5
4,5	84	65,0
6,0	24	20,8
8,0	27	25,3
10,0	15	11,3

Fonte: A autora, 2019.

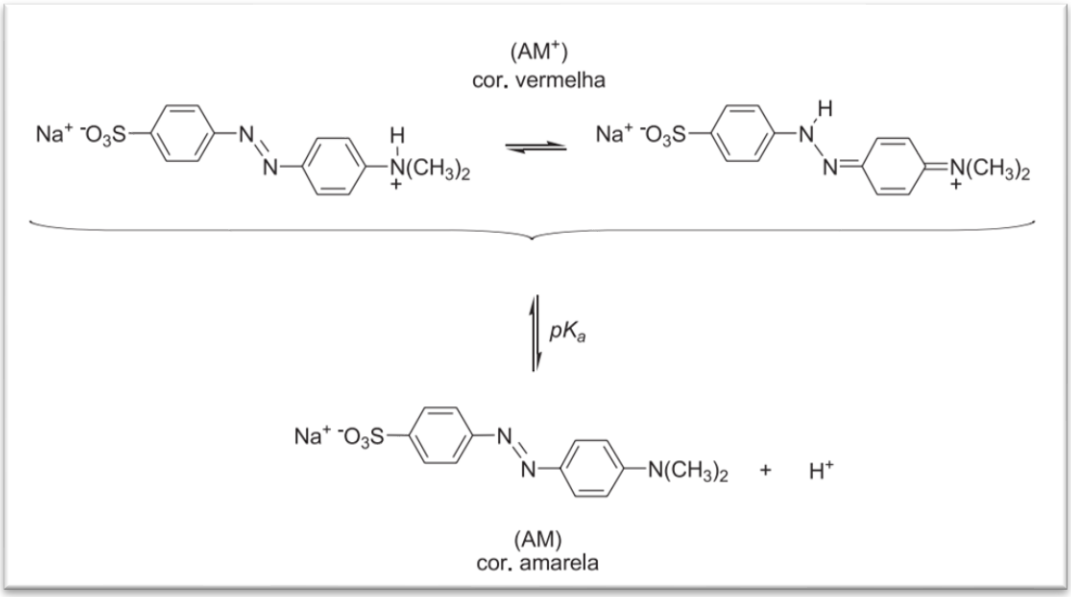
A adsorção de corantes é influenciada pela carga de superfície do adsorvente, que por sua vez sofre influência do pH da solução, sendo importante a observação de dois parâmetros para o entendimento das interações envolvidas no processo da adsorção, o pK_a do corante e o valor do pH requerido para uma carga líquida de superfície igual a zero, o ponto de carga zero – pH_{cz} do adsorvente.

A adsorção de ânions é favorecida pela diminuição do pH do meio, abaixo do pHzpc, atribuída ao aumento de sítios carregados positivamente. Sendo assim, a

adsorção de cátions é favorecida pelo aumento do pH do meio, acima do pHzpc, devido ao aumento de sítios carregados negativamente. Em meios alcalinos a superfície adsorvente fica carregada negativamente, o que provoca uma forte repulsão entre a superfície da sílica modificada e os corantes aniônicos, inibindo o processo de adsorção (Lessa, 2018).

Independente do pH, o alaranjado de metila apresenta uma carga negativa correspondente ao grupo sulfonato. O grupamento ácido-base do corante é a amina $\{HN^+(CH_3)_2\}$, que está localizada do lado oposto ao SO_3^-. Em pH menor que 3,5, observa-se o AM^+ e em pH maior o AM, como indicado na figura 86.

Figura 86: Equilibrio ácido-base do corante alaranjado de metila.



Fonte: Previdello *et al.*, 2006.

Sendo assim, o pH abaixo de 1,9 faz com que o adsorvente esteja carregado positivamente mas o corante está na forma de (AM^+), enquanto que no pH 4,5, no qual observou-se maior q_e, o material está carregado negativamente, assim como o AM, mas o potencial zeta não se encontra tão negativo quanto em maiores pHs.

5.3.4. <u>Tempo de equilíbrio</u>

Nesta seção, foi estudado o efeito do tempo de contato para adsorção do corante em uma concentração inicial de 16,37 mg L^{-1}, temperatura de 25 °C e pH 4,5,

para 25,0 mg de adsorvente em 100,0 mL de solução de alaranjado de metila, nos diferentes tempos de contato de 5 a 480 min.

A tabela 15 mostra o aumento do q_t ao longo do tempo de contato, até que o valor de aproximadamente 89 mg g^{-1} seja atingido em 180 minutos, tempo em que o equilíbrio é alcançado.

Tabela 15: Tempo de equilíbrio de adsorção do AM por $^{BT}Fe/MCM\text{-}41\text{-}NH_2\text{-}02$.

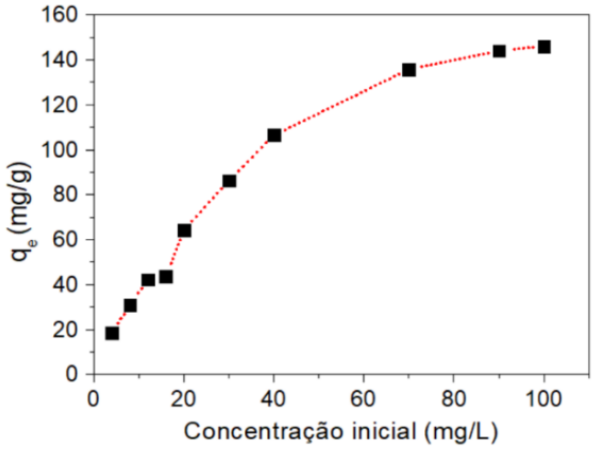
Tempo (min)	q_t
0	0
5	17,4
10	21,7
15	28,3
20	34,2
25	37,5
30	42,3
60	61,5
120	82,0
180	89,4
240	89,5
300	89,3
360	88,5
420	87,1
480	86,6

Fonte: A autora, 2020.

5.3.5. Concentração inicial de corante

Nesta seção, foi investigado o efeito da concentração inicial do alaranjado de metila de 4,a 100 mg L^{-1} a 25 ° C, pH 4,5, temperatura de 25 ° C, 25 mg de adsorvente em 100 mL de solução de alaranjado de metila por 180 min, conforme plotado na Figura 87.

Figura 87: Efeito da concentração inicial na adsorção do corante



Condições: 25 mg de adsorvente,100 mL de AM, T = 25 ºC, pH = 4,5, após 180 min.

Fonte: A autora, 2019.

A Figura 87 indica que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração inicial de corante para uma dada massa de adsorvente, até a saturação dos sítios de adsorção. Observa-se que a capacidade de adsorção aumentou de 18,4 mg g^{-1} para 146,0 mg g^{-1} de 4 a 100 mg L^{-1} de AM, para 25 mg de adsorvente.

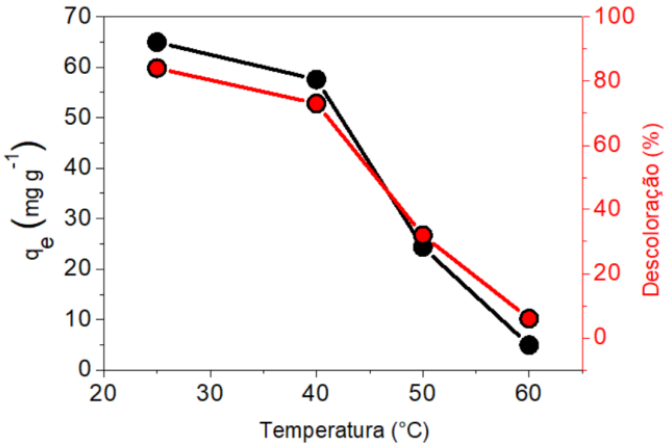
Segundo Wu *et al.* (2014), a concentração inicial de corantes aniônicos pode servir como força motriz essencial entre a solução aquosa e o adsorvente em fase sólida. A medida que a concentração inicial aumenta, a força motriz também se torna mais alta, o que facilita a adsorção de mais moléculas de corante no adsorvente, contribuindo para uma maior capacidade de adsorção. Quando a concentração inicial de corante é baixa, sítios de adsorção podem continuar vazios e a capacidade de adsorção será subestimada. Portanto, o estudo da concentração inicial para uma dada massa de adsorvente é essencial para avaliar corretamente a capacidade de adsorção do material.

Além disso, percebe-se que o q_e não aumenta significativamente a partir de 80 mg L^{-1}, pois quando a concentração de adsorbato é muito alta, ocorre a saturação da superfície do adsorvente pelas moléculas de corante, estagnando a remoção por adsorção.

5.3.6. Temperatura

A temperatura é um dos parâmetros que mais influenciam nas relações de equilíbrio, interferindo também nas forças de atração e repulsão entre o adsorvato e o adsorvente. Observa-se na Figura 88, que o aumento da temperatura não foi favorável para o tipo de adsorção estudada, porém esse assunto será mais bem discutido na parte da análise termodinâmica do processo.

Figura 88. Efeito da temperatura na capacidade de adsorção em equilíbrio e na descoloração do alarajado de metila.

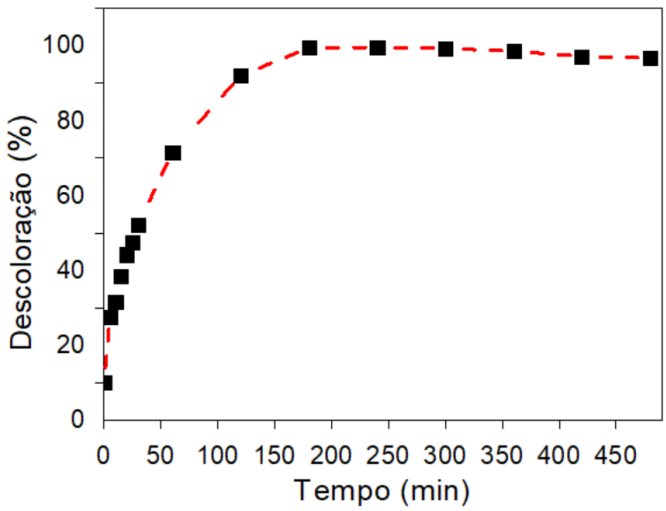


Condições: ^{BT}Fe-MCM-41-NH_2-02 -25 mg, 100 mL, 19,3 mg L^{-1} a 25 °C, pH 4,5, 180 min .
Fonte: A autora, 2020.

5.3.7. Cinética de Adsorção

A curva da capacidade de adsorção em função do tempo para adsorção do alaranjado de metila em ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02 é apresentada na Figura 89, o equilíbrio foi alcançado em 180 min, tempo viável para aplicações práticas.

Figura 89: Efeito do tempo na adsorção do alarajado de metila e ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02.



Fonte: A autora, 2020.

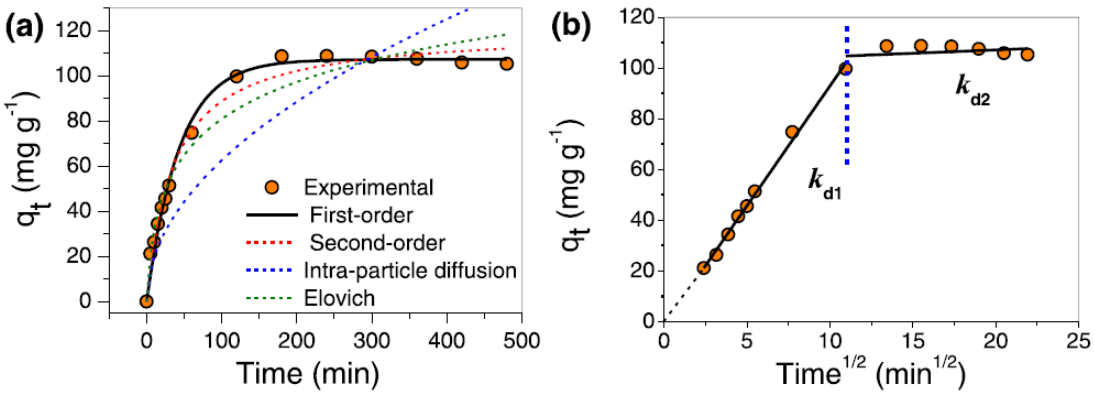
Para estudar o mecanismo do processo de adsorção, os dados experimentais foram ajustados pelas equações não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e os modelos de Elovich, onde k_1, k_2, k_d são as respectivas constantes de velocidade.

As funções de erro empregadas neste estudo foram: R^2, χ^2, RMSE, ARE, SER, MPSD, ERRSQ e HYBRID, e as respectivas equações são apresentadas na Tabela 16.

Diferentes trabalhos na literatura mostram que o ajuste não linear é mais confiável do que o ajuste linear para ajustar dados cinéticos e isotérmicos, pois acumula menos erros estatísticos (Moussout *et al.*, 2018; Xiao *et al.*, 2018; Piccin *et al.*, 2017).

A Figura 90 apresenta os ajustes não lineares otimizados e os parâmetros cinéticos para a menor soma de erros normalizados (SNE) estão resumidos na Tabela 17.

Figura 90: Dados cinéticos para descoloração do alaranjado de metila ajustado por: (a) equações não lineares de primeira, segunda ordem, difusão intra-partícula e de Elovich; (b) Gráfico de Weber-Morris.



Condições: 30,4 mg.L^{-1} adsorvida por ^{B}TFe/MCM-41-NH_2-02 (25,0 mg) a 25 °C e pH = 4,5,

Fonte: A autora, 2020.

Tabela 16: Funções de erros usadas para analisar os modelos cinéticos e de isotermas no estudo da adsorção entre ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02 e o alaranjado de metila.

Função de erro	Abreviação	Expressão
Coeficiente de determinação	R^2	$R^2 = \frac{\sum(q_{e,meas} - \bar{q}_{e,calc})^2}{\sum(q_{e,meas} - \bar{q}_{e,calc})^2 + \sum(q_{e,meas} - q_{e,calc})^2}$
Teste qui-quadrado não linear	χ^2	$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n} \frac{(q_{e,meas} - q_{e,calc})^2}{q_{e,meas}}$
Erro quadrático médio da raiz residual	*RMSE*	$\mathrm{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n-2}\sum_{i=1}^{n}(q_{e,meas} - q_{e,calc})^2}$
Erro relativo médio	*ARE*	$ARE = \frac{100}{n}\sum_{i=1}^{n}\left\lvert\frac{q_{e,meas} - q_{e,calc}}{q_{e,meas}}\right\rvert$
Desvio padrão de erros relativos	S_{RE}	$S_{RE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}[(q_{e,meas} - q_{e,calc}) - ARE]^2}{n-1}}$
Desvio padrão percentual de Marquardt	*MPSD*	$MPSD = 100\sqrt{\frac{1}{n-p}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{q_{e,meas} - q_{e,calc}}{q_{e,meas}}\right)^2}$
Somatório do quadrado dos erros	*ERRSQ*	$ERRSQ = \sum_{i=1}^{n}(q_{e,meas} - q_{e,calc})^2$
Função de erro fracionário híbrido	*HYBRID*	$HYBRID = \frac{100}{n-p}\sum_{i=1}^{n}\left\lvert\frac{q_{e,meas} - q_{e,calc}}{q_{e,meas}}\right\rvert$

Fonte: A autora, 2020.

Após computar as funções de erro para cada modelo de isoterma utilizando o suplemento Solver no programa Excel, foram calculadas as SNE, conforme cálculo apresentado nos trabalhos de Hossain *et al*., 2013 e Haji *et al*., 2015.

O modelo de pseudo-primeira ordem forneceu o menor SNE sendo o modelo mais confiável para descrever os dados, indicando uma reação controlada por adsorção, ou seja, o processo de quimissorção é favorecido. (apêndice G).

O valor calculado da capacidade de adsorção no equilíbrio para o modelo de pseudo-primeira ordem, $q_{e,calc}$ = 106,5 mg g^{-1}, é muito próximo do $q_{e,exp}$ = 105,3 mg g^{-1}, uma diferença em torno de 1%, enquanto para segunda ordem o $q_{e,exp}$ = 120,0 mg g^{-1} difere em 12%, corroborando assim a boa adequação do modelo de primeira ordem para descrever a adsorção do alaranjado de metila por ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02.

Tabela 17: Dados cinéticos otimizados obtidos do ajuste não linear.

Modelos cinéticos	
$q_{e,exp}$ (mg.g^{-1})	**105,3**
Pseudo-primeira ordem	
$q_{e,cal}$ (mg.g^{-1})	**106,5**
k_1(min^{-1})	**0,0245**
SNE	**5,90**
Pseudo-segunda ordem	
$q_{e,cal}$ (mg.g^{-1})	**120,0**
k_2 (g.mg^{-1}.min^{-1})	**2,34x10^{-4}**
SNE	**6,11**
Difusão intrapartícula	
k_d (g.mg^{-1}.$min^{-1/2}$)	**5,1**
C	**16,8**
SNE	**5,47**
Elovich	
a **(mg g^{-1} min^{-1})**	**0,0391**
b **(g mg^{-1})**	**5,47**
SNE	**6,21**

Fonte: A autora, 2020.

Nanopartículas de óxido de ferro preparadas com resíduos de chá apresentaram k_1 = 0,0170 min^{-1} e $q_{e,cal}$ = 152,37 mg g^{-1} para a adsorção de vermelho de fenol segundo o trabalho de Gautam *et al*., 2018, e MCM-41-NH_2 apresentou k_1 = 0,0102 min^{-1} e $q_{e,cal}$ = 2,80 mg g^{-1} para a adsorção de laranja ácido (Wu *et al*., 2014),

confirmando as boas propriedades de adsorção de ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02 tanto para alta capacidade de adsorção quanto para alta taxa cinética.

A Figura 90B mostra o gráfico de Weber-Morris, onde fica evidente a existência de dois regimes no processo de difusão intrapartícula, cada um apresentando um comportamento linear. A primeira etapa pode ser extrapolada para a origem e é característica da difusão instantânea da região do filme para a superfície do adsorvente. A segunda etapa é atribuída ao processo de adsorção por difusão intrapartícula e domina a região do estado de equilíbrio.

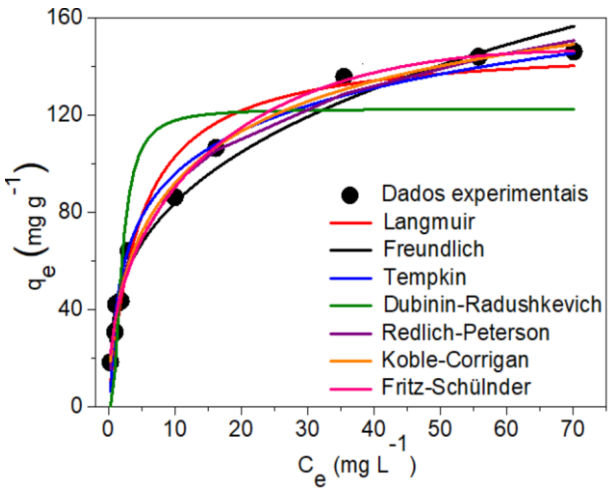
A constante de velocidade de difusão k_{d1}>> k_{d2} (Tabela 17) indica que o processo de difusão foi controlado pela difusão intrapartícula. O valor de k_{d1} = 9,44 mg g^{-1} $min^{-1/2}$ é semelhante à difusão da região do filme para adsorção de fenol no carvão ativado de resíduos da casca de acácia negra (k_{d1} = 9,51 mg g^{-1} $min^{-1/2}$) relatado no trabalho de Lutke *et al.*, 2019. A taxa de difusão intrapartícula k_{d2} = 0,267 mg g^{-1} $t^{-1/2}$ foi muito pequena, o que está de acordo com os mesoporos menores ou obstruídos de MCM-41 para ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02 conforme determinado pela fisissorção de N_2. Comportamento semelhante foi descrito para MCM-41-NH_2 para a adsorção do corante laranja ácido conforme o trabalho de Wu *et al.*, 2014.

5.3.8. Isotermas de adsorção

A Figura 91 mostra o q_e em mg g^{-1} versus C_e em mg L^{-1}, determinados a partir dos experimentos de variação da concentração inicial de corante em massa fixa de adsorvente de 25,0 mg, para o material mais promissor desenvolvido nesse trabalho, o ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02.

O método dos mínimos quadrados foi utilizado para ajustar as equações das isotermas aos dados experimentais, envolvendo a etapa de minimização da distribuição de erro entre os dados experimentais e o modelo previsto conforme demonstrado no trabalho de Raji *et al.*, 2015. A literatura tem mostrado que um método abrangente para medir a qualidade de ajustes não-lineares é através da triagem de diferentes funções de erro.Os dados foram otimizados e compilados conforme a tabela no apêndice H.

Figura 91: Isotermas de equilíbrio da adsorção do alaranjado de metila sobre ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02.



Condições: 25 mg de adsorvente, 100 mL do alaranjado de metila, T = 25 ºC, pH = 4,5, após 180 min.

Fonte: A autora, 2019.

Tabela 18: Equações das isotermas e os parâmetros otimizados obtidos por ajuste não linear e funções de erro calculadas pelo método somatório de erros normalizados para a adsorção do alaranjado de metila sobre ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02 a 25°C.

Isotermas	Equações	Parâmetros	Funções de erro otimizadas
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1+K_L C_e}$ **(eq. 1)**	q_m = 142,1 mg g^{-1} K_L = 0,277 L mg^{-1} R_L = 0,424	χ^2,*HYBRID* SNE = 6,13
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$ **(eq. 3)**	K_F = 36,42 (mg g^{-1}) (mg L^{-1})$^{-1/n}$ n = 2,9	χ^2,*HYBRID* SNE = 5,24
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T}\ln(a_T C_e)$ **(eq. 7)**	a_T = 5,4 L mg^{-1} b_T = 105,39 J mol^{-1}	χ^2,*HYBRID* SNE = 5,14
Dubinin-Radushkevich (D-R)	$q_e = q_m \exp(-\beta\,\varepsilon^2)$ **(eq. 4)**	q_m = 111,8 mg g^{-1} β = 5,31×10^{-7} mol^2 kJ^{-2}	*HYBRID* SNE = 5,94
Redlich-Peterson (R-P)	$q_e = \frac{A_{RP} C_e}{1+B_{RP} C_e^g}$ **(eq. 8)**	A_{RP} = 87,1 L g^{-1} B_{RP} = 1,45 (L mg^{-1})^g g = 0,8	χ^2,*HYBRID* SNE = 5,28
Koble-Corrigan (K-C)	$q_e = \frac{A_{KC} C_e^p}{1+B_{KC} C_e^p}$ **(eq. 9)**	A_{KC} = 41,2 (mg g^{-1}) (L mg^{-1})^p B_{KC} = 0,197 (L mg^{-1})^p p = 0,6	*MPSD* SNE = 5,12

Fritz-Schülnder (F-S)	$q_e = \frac{A_{FS}C_e^{\alpha}}{1+B_{FS}C_e^{\beta}}$ **(eq. 10)**	$A_{FS} = 41,7$ $B_{FS} = 2,11\times10^{-1}$ $\alpha = 0,6$ $\beta = 0,6$	*MPSD* SNE = 5,64

Fonte: A autora, 2019.

Para o modelo Freundlich, K_F é útil para comparar a capacidade adsortiva entre materiais. O K_F encontrado para ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02 foi de 36,42 (mg g^{-1}) (mg L^{-1})$^{-1/n}$, um valor alto em comparação com os adsorventes à base de MCM-41 (Tabela 19) e comparável aos óxidos de ferro sintetizados com extratos de chá relatados. A razão 1/n é o fator de heterogeneidade e o valor encontrado para n foi 2,9, indicando que a adsorção é altamente favorável.

O valor de b_T de Temkin é equivalente ao calor de adsorção e o valor encontrado de ΔH = - 105,39 J mol^{-1} (Kaur *et al.*, 2015), na faixa do reportado para os ferro-polifenóis.

Comparando com os dados da Tabela 19, o^{BT}Fe-MCM-41-NH_2-02 apresentou um q_m moderadamente alto, e um K_L que indica uma forte interação entre o corante e o adsorvente. Isso pode estar associado à interação π-π com os polifenóis do chá. De fato, os compostos de ferro preparados com extratos de plantas resumidos na Tabela 19 mostram um K_L muito maior do que o MCM-41, MCM-41-NH_2 e material de ferro suportado em MCM-41 preparado a partir da rota convencional. Por fim, o valor de R_L encontrado para ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02 foi de 0,424, podendo-se inferir que esta é uma adsorção favorável, assim como para as demais nanopartículas de óxido de ferro verde relatadas.

Tabela 19: Comparação dos parâmetros isotérmicos encontrados em diversos adsorventes de corantes relatados em trabalhos anteriores.

Adsorvente/ adsorvato	Condições	Langmuir	Freundlich	D-R	Temkin	Ref
MCM-41-NH_2 **Fucsina Ácida**	T = 25°C pH = 2,0	q_{max} = 140,59 mg g^{-1} K_L = 0,0576 L mg^{-1} R^2 = 0,9907	K_F =19,4659 (mg g^{-1})(mg L^{-1})$^{-1/n}$ n = 2,167 R^2 = 0,9435	q_m = 73,1932 mg g^{-1} K = 0,0886 $mol^2.KJ^2$ E = 2,375 KJ.mol^{-1}	n.r.	**Rasheed *et al.* (2019)**

				R^2 = 0,6796		
MCM-41- NH_2 **Laranja ácido II**	T = 25°C pH = 2,0	q_{max}= 278,38 mg g^{-1} K_L = 0,0156 L mg^{-1} R^2 = 0,9987	K_F = 9,0240 (mg g^{-1})(mg L^{-1})$^{-1/n}$ n = 1,3785 R^2 = 0,9639	q_m = 88,3829 mg g^{-1} K = 0,1576 $mol^2.KJ^2$ E = 1,781 KJ.mol^{-1} R^2 = 0,7910	n.r.	**Rasheed *et al.* (2019)**
Fe_3O_4@MCM-41-NH_2 **Vermelho do Congo**	T = r.t. pH = 4,0	q_{max} = 224.21 mg g^{-1} K_L = 0,028 L mg^{-1} R^2 = 0,9982	K_F = 7,988 (mg g^{-1})(mg L^{-1})$^{-1/n}$ $mg^{1-(1/n)}L^{1/n}$/g n = 0,781 R^2 = 0,9419	q_m = 3.720.00 mg g^{-1} K= 5,7x10^{-9} $mol^2.KJ^2$ E= 13,245 KJ.mol^{-1} R^2 = 0,995	A_T = 0,45 L mg^{-1} b_T = 28,76 J.mol^{-1} R^2 = 0,888	**Uzal *et al.*, (2010)**
MCM-41 **Alaranjado de metila**	T = 20°C pH = 2,0	q_{max} = 1000,0 mg g^{-1} K_L =0,029 L mg^{-1} R^2 =0,999	K_F = 7,65x10^{-5} (mg g^{-1})(mg L^{-1})$^{-1/n}$ n = 3,311 R^2 = 0,971	n.r.	n.r.	**Crini *et al.* (2019)**
Fe/MCM-41 **Alaranjado de metila**	T = 20°C pH = 2,0	q_{max} = 500,0 mg g^{-1} K_L = 0,033 L mg^{-1} R^2 = 0,991	K_F = 16,8x10^{-5} (mg g^{-1})(mg L^{-1})$^{-1/n}$ n = 4,525 R^2 = 0,994	n.r.	n.r.	**Crini *et al.* (2019)**
Fe NPs chá verde **Azul de Metileno**	T = 20°C pH = 9,44	q_{max} = 52,91 mg g^{-1} K_L = 0,7975 L mg^{-1} R^2 = 0,9931	K_F = 45,5407 (mg g^{-1})(mg L^{-1})$^{-1/n}$ n = 37,4531 g L^{-1} R^2 = 0,3897	n.r.	n.r.	**Hoffmann *et al.* (2006)**
Fe_3O_4 NPs chá verde **Azul de Metileno**	T = r.t. pH = natural	q_{max} = 7,25 mg g^{-1} K_L = 0,71 L mg^{-1} R^2 = 0,9931	n.r.	n.r.	n.r.	**Goubert *et al.* (2009)**
Fe NPs resíduos de chá Vermelho Fenol	T = 25°C, pH = 8,0	q_{max} = 227,3 mg g^{-1} K_L = 1,073 L mg-1 R^2 = 0,9898 R_L = 0,023	K_F = 106,74 (mg g^{-1})(mg L^{-1})$^{-1/n}$ n = 3,37 R^2 = 0,722	n.r.	n.r.	**Walcarius *et al.* (2010)**
Fe NPs resíduos de chá	T = 25°C pH = 4	q_{max} = 82,64 mg g^{-1} K_L = 18,21 L mg^{-1} R^2 = 0,9996 R_L = 0,22	K_F = 31,46 (mg g^{-1})(mg L^{-1})$^{-1/n}$ n = 5,88	n.r.	A_T = 0,873 b_T = 109,49 J mol^{-1}	**Ouyang *et al.* (2019)**

Vermelho do Congo			R^2 = 0,8443		R^2 = 0,9859	
Fe_2O_3 **Pyrus comminis** **Azul Reativo**	T = 25°C pH = 4	q_{max} = 43,29 mg g^{-1} K_L = 0,0313 L mg^{-1} R^2 = 0,9696 R_L = 0,2631	K_F = 2,408 (mg g^{-1})(mg L^{-1})$^{-1/n}$ n = 3,87 R^2 = 0,9517	n.r.	A_T= 0,27 b_T = 9,93 J mol^{-1} R^2= 0,9928	**Wu *et al,* (2015)**

Fonte: A autora, 2019.

Vários estudos sobre adsorção de corantes descreveram a isoterma de Langmuir como o modelo mais adequado (Wu *et al.,* 2014; Gautam *et al.*, 2018; Kayranli *et al.*, 2011; Albayati *et al.*, 2017), mas com altos coeficientes de correlação também para os modelos de Freundlich e Temkin.

Para comparar a eficiência de adsorção do ^{BT}Fe-MCM-41-NH_2-02 com materiais similares encontrados na literatura, a Tabela 20 foi construída e indica o valor de adsorção máximo alcançado em mg g^{-1} de corantes por materiais adsorventes similares descritos na literatura.

Tabela 20: Comparação da capacidade máxima de adsorção de materiais semelhantes encontrados na literatura.

Adsorventes	Corantes	pH	q_m(mg g^{-1})	Referências
MCM-41- NH_2	Fucsina ácida	2,0	140,6	**Wu *et al*, (2014)**
MCM-41- NH_2	Laranja ácido II	3,0	278,3	**Wu *et al*, (2014)**
MCM-41	Azul de metileno	10,3	99,4	**Kang et al, (2015)**
MCM-41- NH_2	Azul ácido 25 (AB25)	4,1	28,7	**Kang *et al*, (2015)**
MCM-41- NH_2	Azul Direto	7,0	300,0	**Rizzi *et al*, (2019)**
MCM-41- NH_2	Preto Reativo 5	7,0	436,6	**Talavera-Pech *et al*, (2018)**
Fe_3O_4@MCM-41-NH_2	Vermelho do Congo	4,0	224,2	**Khaledyan *et al,* (2018)**
MCM-41- NH_2	Vermelho Remazol	2,0	45,9	**Mesquita (2013)**
Fe/MCM-41	Alaranjado de metila	2,0	500,0	**Albayati *et al,* (2016)**
MCM-41- NH_2	Alaranjado de metila	4,5	204,6	**Otalvaro *et al,* (2019)**

Fonte: A autora, 2019.

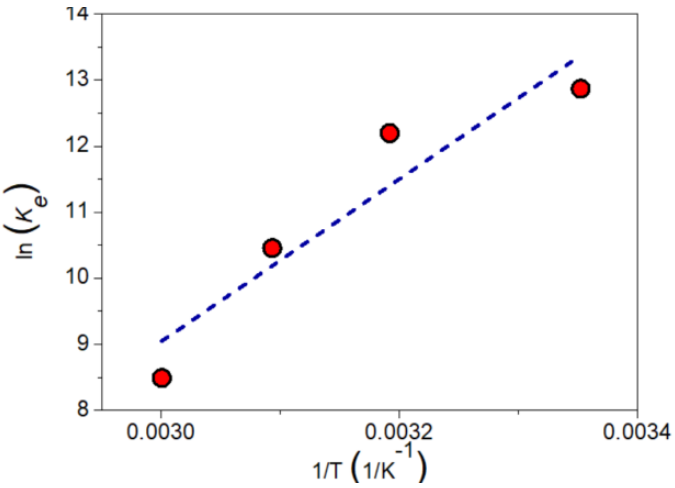
Para ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02, obteve-se um q_m = 142,10 mg g^{-1} e uma constante

de Langmuir ou parâmetro de afinidade de K_L = 0,277 L mg^{-1}, indicando alta eficiência para a adsorção do alaranjado de metila. Na adsorção dos corantes aniônicos fucsina ácida e laranja ácido II sobre MCM-41-NH_2 no trabalho de Wu *et al.*, 2014, foram obtidos q_m de 140,6 e 278,4 mg g^{-1} e K_L de 0,0576 e 0,0156 L mg^{-1}, respectivamente.

5.3.9. Termodinâmica de Adsorção

Para investigar o comportamento termodinâmico da adsorção do alaranjado de metila sobre o ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02, estimou-se os parâmetros: variação da energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) calculada a partir da constante termodinâmica de equilíbrio K_e de acordo com a eq. 19, variação de entalpia padrão (ΔH°) e variação de entropia padrão (ΔS°) calculadas a partir do gráfico de Van't Hoff das eq. 16–18, figura 92 (Piccin *et al.*, 2017; Dotto *et al.*, 2013).

Figura 92: Gráfico de Van't Hoff



Fonte: A autora, 2020.

A literatura descreve diferentes formas para calcular o K_e. De acordo com Zhou *et al.* 2012, o *K*e adimensional deve ser usado na função de logaritmo para fornecer um valor ΔG^0 significativo na eq. 16. K_e adimensional pode ser calculado pela eq. 19 a partir da constante de equilíbrio de Langmuir K_L em L mg^{-1}, onde MM_{ads} é a massa molecular do adsorvente alaranjado de metila. A partir do K_L = 0,277 L mg^{-1}, medido

a 25 °C, o K_e estimado usando a eq. 16 foi de $5{,}0 \times 10^6$ e o ΔG° correspondente de -38,3 kJ mol^{-1}.

Realizaram-se os experimentos de isoterma a 25 °C, nas demais temperaturas mediu-se apenas q_e e C_e em uma única concentração inicial do alaranjado de metila. Alguns trabalhos estimam a constante de equilíbrio a partir de $q_eC_e^{-1}$ em L g^{-1} (Raji *et al.*, 2015). Para converter para K_e adimensional, a eq. 19 é usada. Os valores de K_e encontrados são apresentados na Tabela 21, os quais estão de acordo com o compósito híbrido quitosana/bentonita utilizado para adsorver azul de metileno e vermelho de amaranto segundo o trabalho de Dotto *et al.*, 2016.

Na tabela 21 encontram-se os parâmetros calculados para as quatro temperaturas estudadas.

Observa-se que os valores negativos de ΔG° de -32 a -23,5 kJ mol^{-1} nas temperaturas de 298,3 a 333,3 K indicam a natureza espontânea do processo de adsorção. O processo tornou-se menos favorável com o aumento da temperatura, indicativo de menor grau de adsorção conforme descrito na literatura por Dotto *et al.*, 2013.

Tabela 21: Parâmetros termodinâmicos da adsorção do alaranjado de metila sobre ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02.

T (K)	q_e (mg g^{-1})	C_e (mg L^{-1})	q_e/C_e (L g^{-1})	K_e	$\Delta G°$ (kJ mol^{-1})	$\Delta H°$ = -102,1 kJ mol^{-1}	$\Delta S°$ = -231,1 J mol^{-1} K^{-1}
298,3	65,0	3,0	21,7	$3{,}9 \times 10^5$	-32,0		
313,3	57,6	5,3	10,9	$2{,}0 \times 10^5$	-31,8		
323,3	24,4	12,7	1,9	$3{,}4 \times 10^4$	-28,1		
333,3	4,9	18,3	0,27	$4{,}7 \times 10^3$	-23,5		

Fonte: A autora, 2019.

O gráfico de Van't Hoff (Figura 92) forneceu valor negativo de ΔH° = -102,1 kJ mol^{-1}, o que confirma a natureza exotérmica do processo de adsorção. De acordo com a literatura, valores de entalpia de adsorção variando de -80 a -400 kJ mol^{-1} são típicos de quimissorção (Piccin *et a*l, 2017).

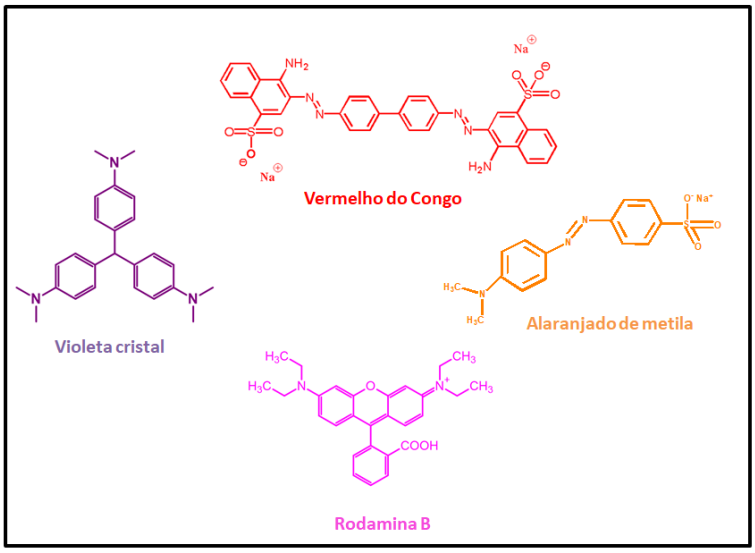
O valor negativo estimado para ΔS° de -234,0 J mol^{-1} K^{-1} indica que a desordem diminuiu na interface sólido-solução durante a adsorção do alaranjado de metila sobre ^{BT}Fe/MCM-41-NH_2-02. O valor de ΔH° mais negativo em relação ao ΔS° indica que a

adsorção é controlada pela entalpia, que contribui mais para o valor negativo de ΔG°.

5.3.10. Adsorção de outros corantes

A capacidade de adsorção do $^{BT}Fe/MCM\text{-}41\text{-}NH_2\text{-}02$ foi testada para diferentes corantes, dois catiônicos -violeta cristal e Rodamina B; e dois aniônicos - vermelho do Congo e o alaranjado de metila, indicados na figura 93.

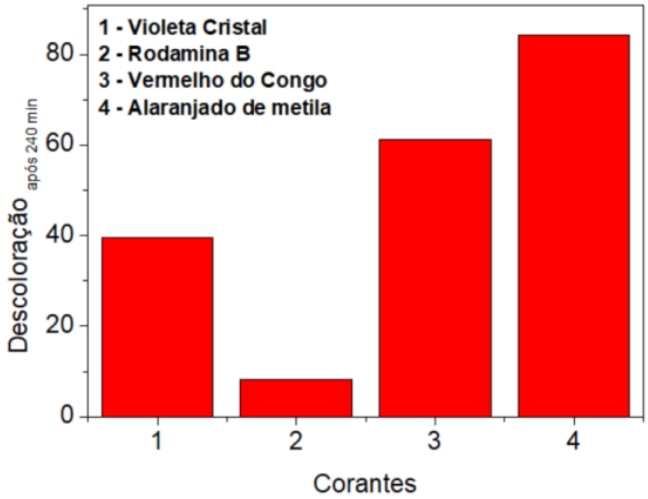
Figura 93: Estruturas dos corantes estudados.



Fonte: A autora, 2019.

Observando-se a Figura 94, notam-se maiores porcentagens de descoloração para os corantes aniônicos.

Figura 94: Valores de q_t de diferentes corantes após 240 min de adsorção.



Condições: 10 mg de ^{BT}Fe-MCM-41- NH_2 para 40 mL de solução do corante em análise (30 mgL^{-1}) a 25 ºC e pH= 4,5.

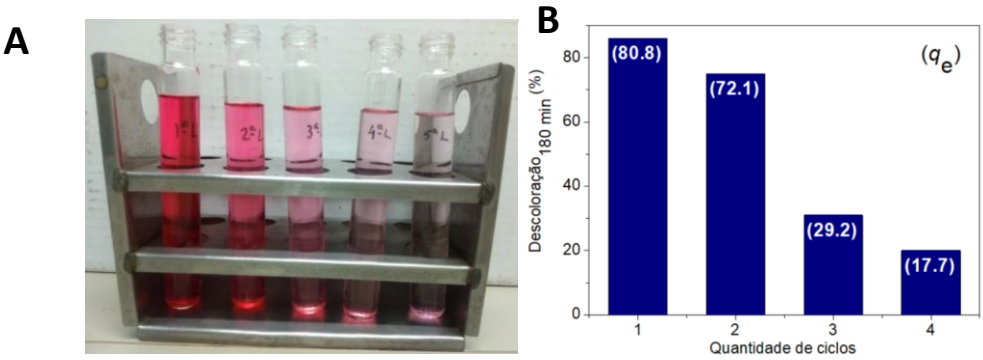
Fonte: A autora, 2019.

5.3.11. Estudo do reuso do ^{BT}Fe-MCM-41-NH_2-02

Para avaliar a capacidade de reuso do material ^{BT}Fe-MCM-41-NH_2-02, experimentos de adsorção/dessorção foram realizados. De acordo com a influência do pH da solução na adsorção do alaranjado de metila observou-se que valores de pH abaixo de 2 e acima de 10 são desfavoráveis para o processo O pH 2 foi selecionado devido à protonação do AM e favorecimento do processo de dessorção do corante da superfície do ^{BT}Fe-MCM-41-NH_2-02. Na figura 95A são apresentadas as soluções pós-lavagem em pH 2 para determinado ciclo de reuso.

A Figura 95B mostra uma descoloração de 86% e q_e de 80,8 mg g^{-1} no primeiro ciclo. O adsorvente ainda estava ativo no segundo ciclo com q_e de 72,2 mg g^{-1}, mas perdeu consideravelmente a capacidade de adsorção após o terceiro ciclo com descoloração menor que 31% e q_e de 29,2 mg g^{-1}.

Figura 95: **A)** Soluções pós-lavagem (da primeira à quinta da esquerda para a direita) para estudar o reuso do ^{BT}Fe-MCM-41-NH_2-02; **B)** Porcentagem de descoloração do alaranjado de metila pelo material ^{BT}Fe-MCM-41-NH_2-02 (os valores de q_e em mg g^{-1} são mostrados entre parênteses).



Fonte: A autora, 2019.

Para determinar a lixiviação dos compostos polifenólicos do adsorvente ^{BT}Fe-MCM-41-NH_2-02 durante a adsorção, foi realizado um teste onde o adsorvente foi suspenso em água pura sem o corante, na mesma condição dos testes de adsorção. A análise de carbono orgânico total do sobrenadante apresentou um valor de COT de 4,78 mg L^{-1}, que indicou que houve lixiviação de 14,5% da quantidade total de compostos orgânicos previamente determinada pela análise de termogravimétrica. Também foi realizada análise de absorção atômica da mesma solução e não foi detectada qualquer lixiviação de ferro.

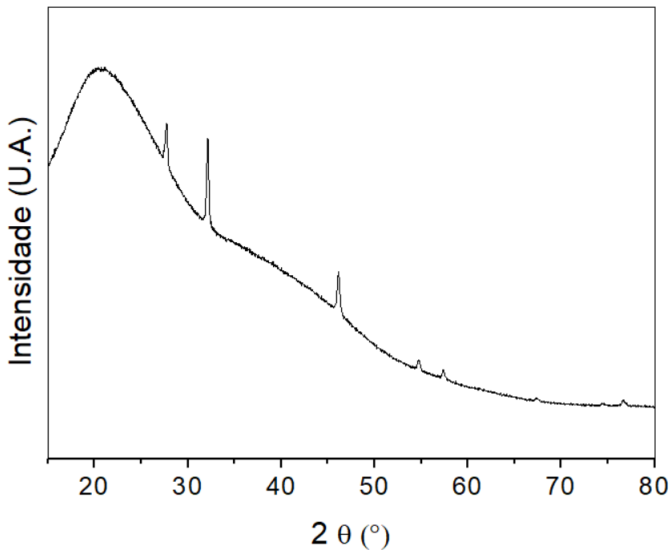
5.4. Caracterização do material adsorvente usando o extrato da semente do açaí

Nessa parte do trabalho será apresentada a caracterização das nanopartículas de óxido de ferro, nomeadas de ^{AB}Fe, preparadas pela adição do extrato do caroço de açaí a soluções aquosas de $FeCl_2.4H_2O$ e $FeCl_3.6H_2O$, conforme detalhado na sessão 3.2.3.1. Esse material foi desenvolvido visando um adsorvente sustentável, ecologicamente correto preparado por uma rota verde usando extrato do resíduo agroindustrial e sendo assim de baixo custo.

5.4.1. Difração de raios-X

O nanomaterial ^{AB}Fe apresentou um perfil de DRX (Figura 96) típico de material amorfo, com um pico largo em torno de 23° e 40° atribuído às nanopartículas de óxido de ferro revestidos com polifenóis, como pode ser visto em relatos anteriores diferentes extratos vegetais, como nos trabalhos de FRANCO et al, 2021 e FERREIRA et al, 2017. Uma baixa área específica BET de 14 $m^2 g^{-1}$ foi obtida, resultado esperado para um nanomaterial de ferro amorfo com alto teor de polifenóis.

Figura 96: Difratograma de raios-X do material ^{AB}Fe.



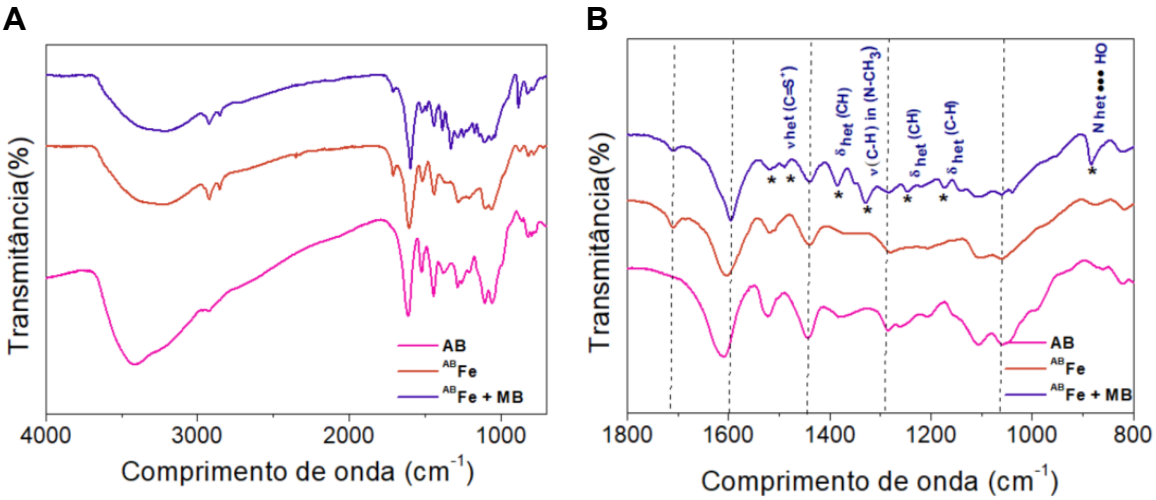
Fonte: A autora, 2021.

5.4.2. FTIR

A Figura 97 mostra os espectros de FTIR para o extrato liofilizado de sementes de açaí e ^{AB}Fe antes e depois da adsorção do azul de metileno. O extrato mostra um pico largo em torno de 3405 cm^{-1} atribuído a grupos hidroxila ou água adsorvida. As bandas localizadas em 2926 e 2856 cm^{-1} correspondem a vibrações de estiramento C-H nos grupos metil e metileno alifáticos. As vibrações de C=C do esqueleto de anéis aromáticos originam outras duas bandas em 1513 e 1428 cm^{-1}. As bandas em torno

de 1455 e 1376 cm^{-1} correspondem às vibrações de flexão no plano C-H nos grupos metil e metileno. As bandas em 1248 e 1052 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de estiramento C-O em álcool, fenol, éter ou grupos éster. As vibrações de flexão fora do plano C-H no derivado de benzeno são atribuídas às bandas em 897 e 831 cm^{-1}.

Figura 97: Espectros de FTIR do extrato de semente de Açaí e do material ^{AB}Fe antes e depois do processo de adsorção do azul de metileno.

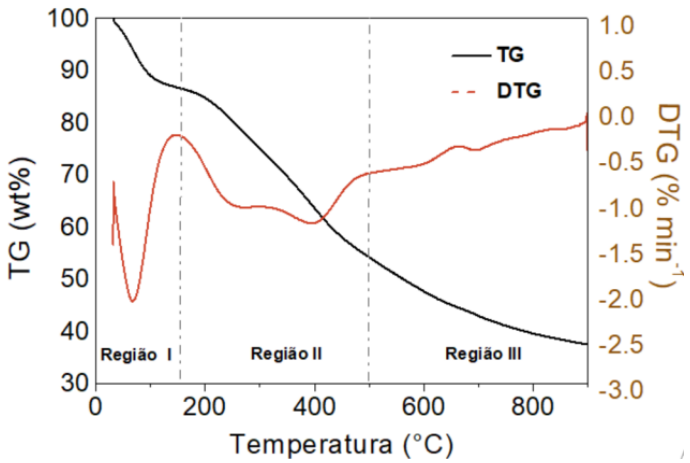


Fonte: A autora, 2021.

5.4.3. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A curva de TG do ^{AB}Fe (Figura 98) mostra uma alta perda de massa, atribuída à decomposição dos compostos orgânicos dos polifenóis das sementes do açaí. A massa residual a 900 ºC foi de 43,3%m/m em base seca e representa o teor das nanopartículas de óxido de ferro.

Figura 98: Curva de TG e DTG da amostra ^{AB}Fe.



Fonte: A autora, 2021.

A curva mostrou quatro regiões principais de perda de massa, a região I (20 – 140 ºC) é atribuída a 13,1%m/m de liberação de umidade. As regiões II (140 – 280 ºC), III (280 – 540 ºC) e IV (540 – 900°C) são atribuídas à decomposição de compostos orgânicos, totalizando 56,7%m/m. Este resultado está de acordo com o alto teor de compostos como os polifenóis e as proantocianidinas presentes no extrato de açaí. Os dados termogravimétricos estão resumidos na Tabela 22.

Tabela 22: Perda de massa (% em massa) em base úmida e seca determinada por análise termogravimétrica para ^{AB}Fe.

Base	Região I (20-140°C)	Região II (140-280ºC)	Região III (280-540°C)	Região IV (540-900°C)	Conteúdo Orgânico	Massa Residual
seca	13,1	7,7	26,2	15,5	49,4	37,5
Úmida	--	8,9	30,0	17,8	56,7	43,3

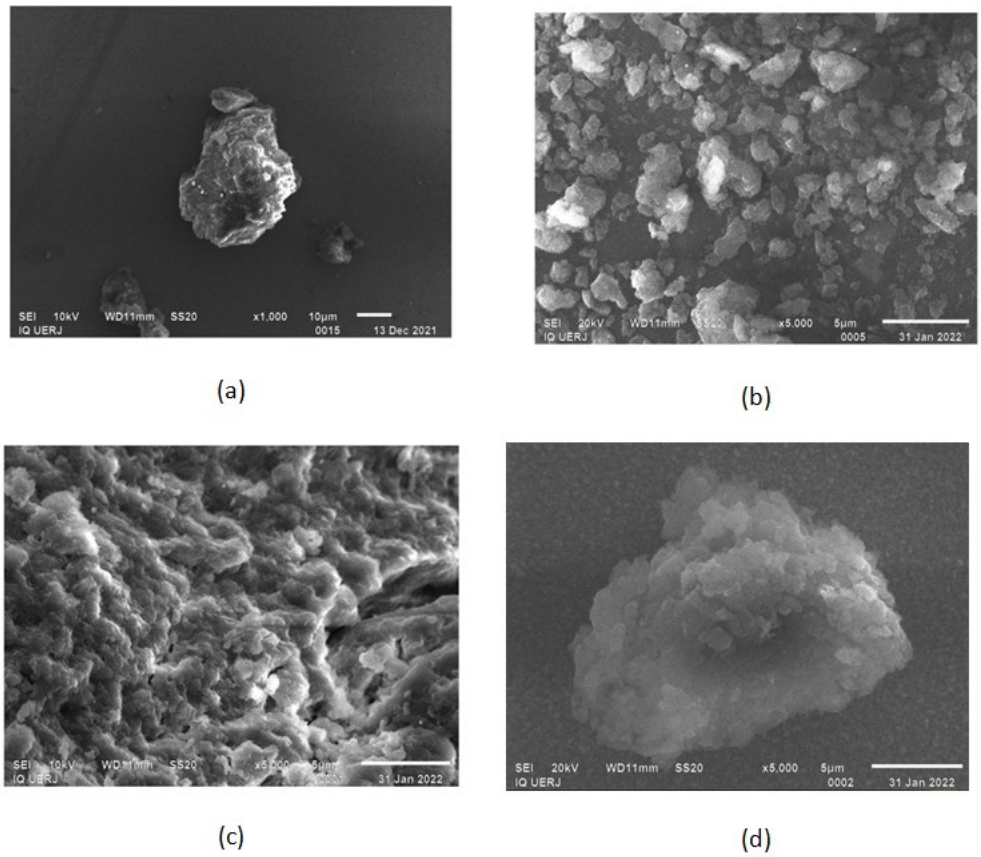
Fonte: A autora, 2021.

5.4.4. Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS)

As imagens de MEV de ^{AB}Fe revelaram partículas aglomeradas e de forma indefinida, de tamanho na faixa de dezenas de micrômetros, como observado na Figura 99. Os elementos predominantes na superfície de ^{AB}Fe encontrados nos espectros MEV-EDS (Figura 99d) foram Fe 3,1%m/m, O 32,8%m/m e C 61,9%m/m

(Tabela 23). A predominância de C e O mostra que a superfície do nanomaterial é constituída de nanopartículas de óxidos de ferro embebidos na rede de polifenóis. O teor de ferro total determinado por espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) foi de 0,74%m/m, muito inferior à composição do EDS, indicando uma prevalência de ferro na superfície das nanopartículas de óxido de ferro.

Figura 99: Imagens obtidas pelo MEV do material ^{AB}Fe.



Fonte: A autora, 2021.

Tabela 23: Composição elementar medida por MEV-EDS.

Elemento	Massa/massa (%)				Atom (%)			
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Média	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Média
C	61,10	64,93	59,79	61,94	70,46	73,75	67,29	70,50
O	31,51	28,87	37,90	32,76	27,28	24,61	32,02	27,96
Fe	4,71	3,67	0,95	3,10	1,17	0,90	0,23	0,77

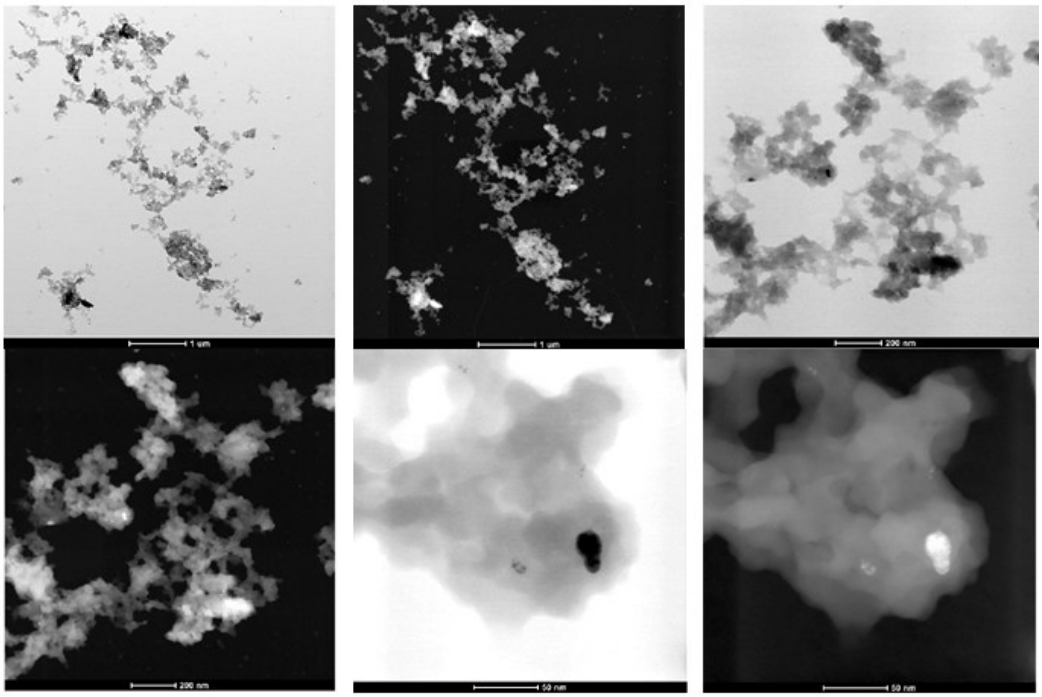
Outros	2,68	2,53	1,38	2,20	1,10	0,74	0,46	0,77

Fonte: A autora, 2021.

5.4.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Imagens de MET foram adquiridas para determinar o tamanho, forma e uniformidade das nanopartículas (Figura 100). As imagens de microscopia de varredura e de transmissão mostram que o material possui morfologia indefinida, e é formado por nanopartículas de óxidos de ferro imersos na rede de polifenóis. O tamanho médio das partículas foi próximo de 30 nm.

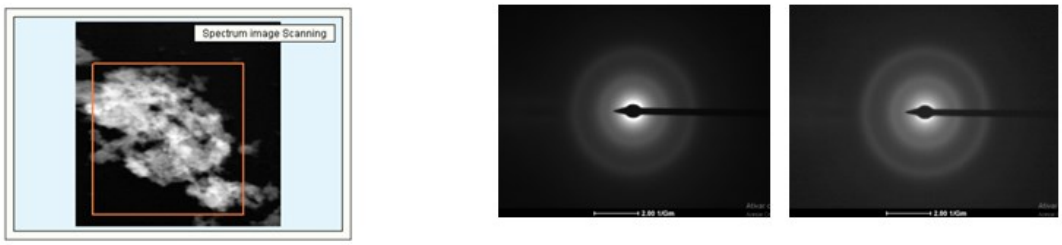
Fig. 100: Imagens de MET do material ^{AB}Fe.



Fonte: A autora, 2021

A Figura 101 mostra o padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED), mas nenhum perfil de difração foi observado, corroborando com a natureza predominantemente amorfa das nanopartículas.

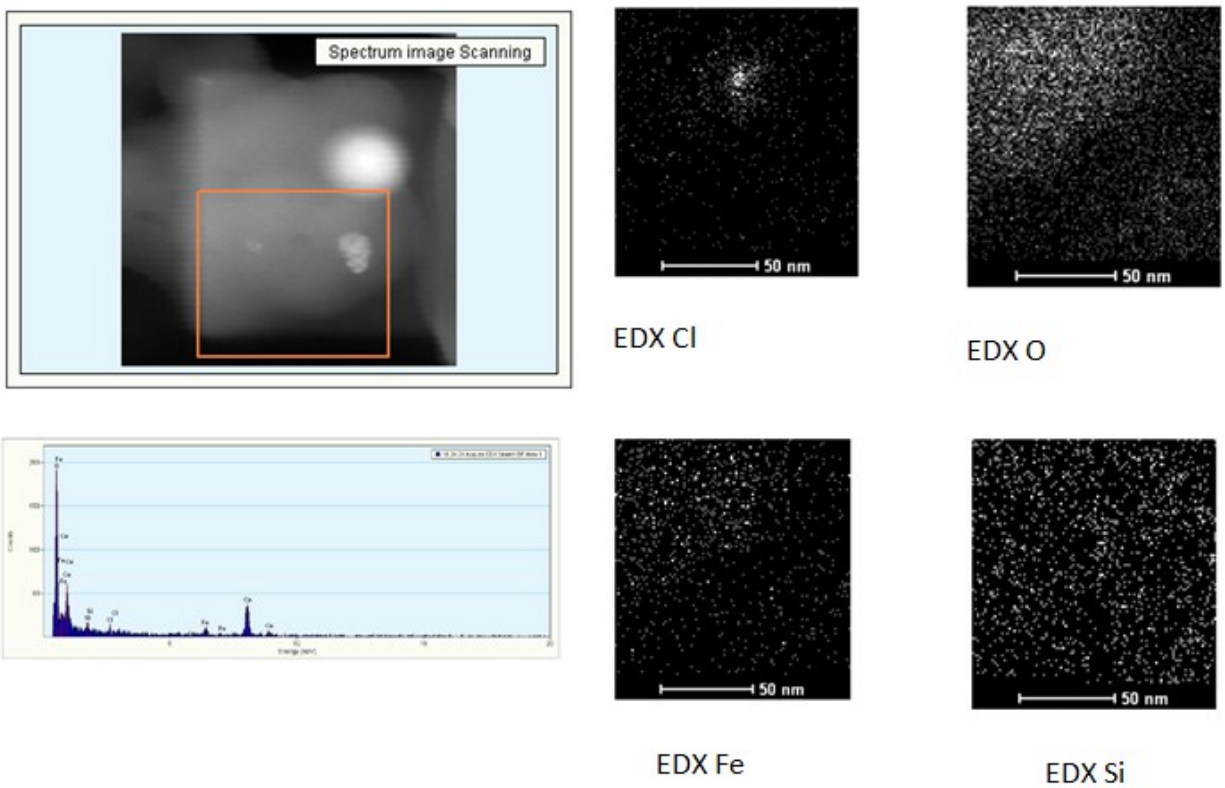
Figura 101: Imagens obtidas pelo MET (SAED) do material ^{AB}Fe.



Fonte: A autora, 2021.

Os elementos observados pelo MET-EDX da superfície do ^{AB}Fe foram um pouco diferentes dos obtidos pela análise de MEV-EDS, observou-se a presença do Cl, podendo ser provenientes dos cloretos de Fe^{2+} e Fe^{3+} empregados na síntese e também Si, enquanto que Fe e O foram novamente detectados, conforme mostra a figura 102.

Figura 102: Imagens obtidas pelo MET-EDX de ^{AB}Fe.



Fonte: A autora, 2021.

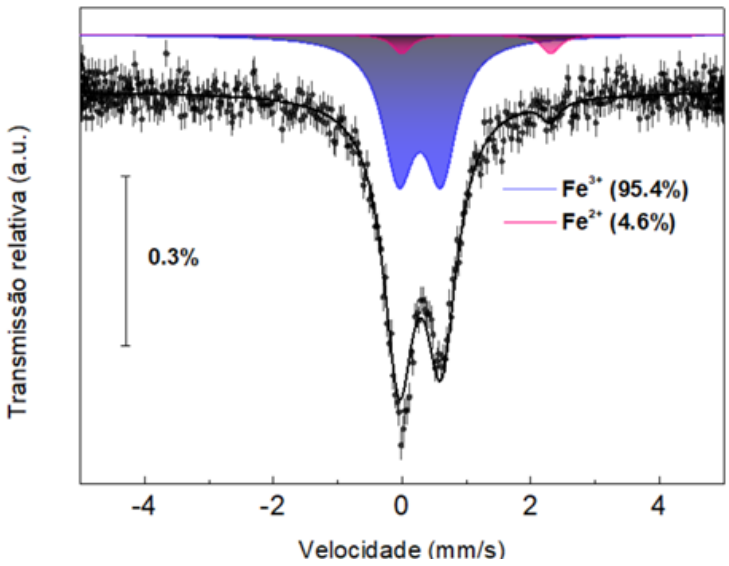
5.4.6. Espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe

A espectroscopia Mössbauer também foi utilizada para se obter informações mais detalhadas sobre as fases de óxidos de ferro formadas.

A figura 103 mostra o espectro Mössbauer de ^{57}Fe a temperatura ambiente do material adsorvente ^{AB}Fe. O espectro foi devidamente ajustado com dois dupletos paramagnéticos. O dupleto com δ = 0,39 mm/s e ΔE_Q = 0,66 mm s^{-1} representa 95,4% da absorção total (Tabela 24) é atribuído ao Fe(III) em akaganeite e ferriidrita com fórmula geral $FeO(OH).nH_2O$. É comum estas fases aparecerem neste tipo de material e estão intimamente relacionadas com o modo de preparação, como encontrado nos trabalhos de Oliveira *et al.*, 2015 e Machado et al, 2021.

Por outro lado, um dupleto pequeno, mas facilmente quantificado, com uma área de absorção de 4,6% e parâmetros hiperfinos δ = 1,15 mm/s e ΔE_Q = 1,26 mm s^{-1} é atribuído ao Fe(II) coordenado aos compostos fenólicos do extrato. Deve-se notar que a largura da linha dos dupletos é relativamente grande (Γ~ 0,5 mm/s) indicando a presença de nanopartículas, em concordância com os resultados de difração de raios-X e MET.

Figura 103: Espectro de Mössbauer de ^{57}Fe do ^{AB}Fe.



Fonte: A autora, 2021.

Tabela 24: Parâmetros hiperfinos: deslocamento isomérico (δ), desdobramento quadrupolar (ΔE_Q), largura de linha (Γ) e área de absorção (A), obtidos a partir do ajuste do espectro Mössbauer de ^{57}Fe a temperatura ambiente de ^{AB}Fe.

Dupleto	δ **(mm/s)**	ΔE_Q**(mm/s)**	**Γ(mm/s)**	A **(%)**	Atribuição
D1	0,39	0,66	0,60	95,4	Fe(III)
D2	1,15	1,26	0,40	4,6	Fe(II)

Fonte: A autora, 2021.

Com as caracterizações realizadas do material ^{AB}Fe, podemos resumir suas propriedades na tabela 25.

Tabela 25: Propriedades do material ^{AB}Fe.

Caracterís ticas	Fe na superfície[b] (m/m%)	Fe no **Bulk**[c] (m/m%)	Teor Orgânico[d] (m/m%)	S_{BET}[e] (m^2 g^{-1})	NOx Fe[f]
Amorfo ≈ 30 nm	**3,10**	**0,74**	**56,7**	**14**	**Fe(III) (95,4%) Fe(II) (4,6%)**

[a] DRX; [b] MEV-EDS; [c] ICP-OES; [d] TG em base seca; [e] Área superficial BET (ASAP); [f] Espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe.

Fonte: A autora, 2021.

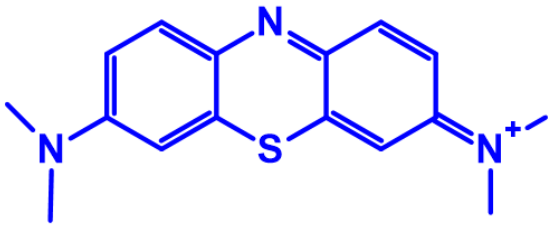
5.5. Capacidade de adsorção do ^{AB}Fe

5.5.1. Adsorção do corante catiônico azul de metileno

O corante azul de metileno, molécula apresentada na figura 104, é um composto aromático heterocíclico da classe das fenotiazinas, que possui a fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_3SCl$ e a massa molar igual a 319,85 $gmol^{-1}$. É aplicado em diversas

áreas, principalmente, no tingimento de algodão, tecidos, como indicador redox, corante bacteriológico, dentre outros.

Figura 104: Estrutura molecular do corante azul de metileno.

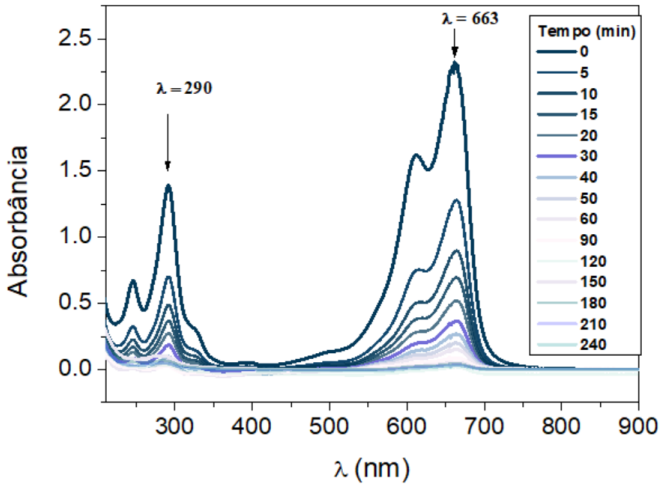


Fonte: A autora, 2023.

No apêndice I encontra-se a curva analítica obtida da leitura das absorvâncias no comprimento de onda máximo, λ_{max} = 663 nm, dos espectros eletrônicos de soluções aquosas de concentrações conhecidas do azul de metileno. O coeficiente angular da reta obtida determina o valor do coeficiente de absortividade molar ε igual a 5,23 x10^4 dm^3 mol^{-1} cm^{-1}. Pode-se observar um comportamento linear da absorvância versus concentração, sendo encontrado o valor do coeficiente de correlação de 0,9933, mostrando que a faixa de concentração de 1 mg L^{-1} a 12 mg L^{-1} é adequada para a leitura dos testes de adsorção.

A figura 105 mostra os espectros UV-VIS do azul de metileno de um típico teste de adsorção com o material ^{AB}Fe, onde é possível observar a banda de maior absorção de energia do azul de metileno em 663 nm, correspondente às transições n-π*, tendo sido escolhida para o acompanhamento da degradação. A cor do azul de metileno depende de seus grupos cromóforos e auxocromos. O grupo cromóforo é o sistema conjugado N-S no heterociclo aromático central, enquanto o grupo auxocromo é o grupo constituído de nitrogênio com pares de elétrons isolados junto ao anel benzênico (Khan *et al*, 2022).

Figura 105: Espectro eletrônico no UV-Vis para a descoloração do corante azul de metileno.



Condições: com concentração de 13,6 mg L^{-1} em função do tempo com o uso de 2 mg do ^{AB}Fe em 20 mL de solução a 25 ºC e pH 10.

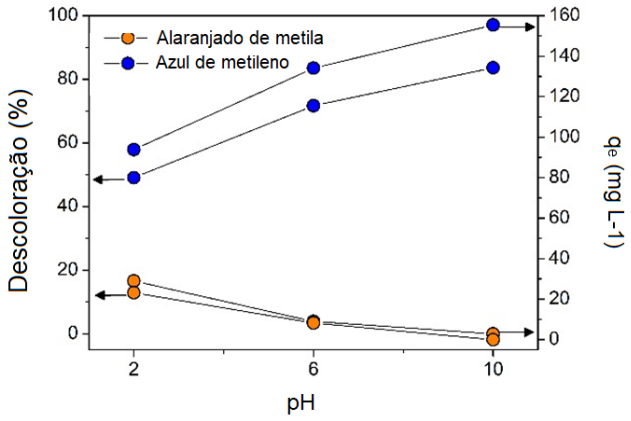
Fonte: A autora, 2019.

A capacidade de adsorção preliminar do ^{AB}Fe foi avaliada em relação a dois corantes, o catiônico azul de metileno e o aniônico alaranjado de metila.

O alaranjado de metila foi analisado nos pHs 2, 6 e 10, mas a porcentagem de descoloração e o q_e foram muito baixos: 16,6% e 23,12 mg g^{-1} em pH 2; 3,9% e 8,18 mg g^{-1} em pH 6; sem adsorção em pH 10. Enquanto para o azul de metileno, os resultados correspondentes são muito maiores: 57,9% e 80,00 mg g^{-1} em pH 2; 83,5% e 115,5 mg g^{-1} em pH 6 e 97,1% e 134,3 mg g^{-1} em pH 10.

De acordo com a porcentagem de descoloração e os valores de q_e, o ^{AB}Fe foi mais eficiente para adsorver o corante catiônico e os resultados mostrados a seguir são relativos ao azul de metileno.

Figura 106: Comparação da adsorção do corante catiônico azul de metileno com o corante aniônico alaranjado de metila por ^{AB}Fe



Condições: 2 mg / 20 mL do corante 13,4 mg L^{-1}, T = 25 ºC, t = 480 min.

Fonte: A autora, 2022.

5.5.2. Massa do adsorvente

A dosagem do adsorvente foi estudada de 2 mg (0,1 g L^{-1}) a 20 mg (1 g L^{-1}), com concentração de MB de 13,6 mg L^{-1}, volume de 20 mL e temperatura de 25 °C, sob agitação orbital por 180 min, conforme Figura 107 e Tabela 26. A descoloração não se alterou significativamente com o aumento da massa do adsorvente a partir de 20 mg, entretanto, o valor de q_e diminuiu de 135,9 para 13,6 mg g^{-1} de 2 para 20 mg de adsorvente, respectivamente, conforme mostrado na tabela. Portanto, a massa de adsorvente de 2 mg foi selecionada para os próximos testes de adsorção.

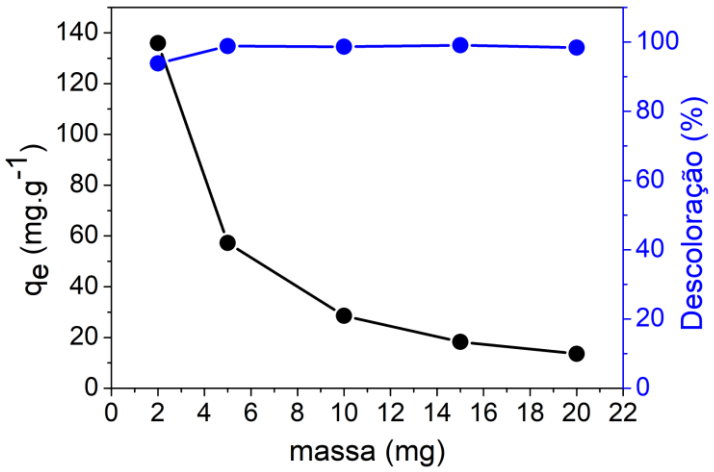
Tabela 26: Estudo da dosagem do adsorvente (^{AB}Fe) na adsorção do corante azul de metileno.

Massa (mg)	Descoloração$_{180\ min}$ (%)	q_e (mg g^{-1})
2,0	93,8	135,9
5,0	98,9	57,3
10,0	98,6	28,6
15,0	99,1	18,3
20,0	98,4	13,6

Condições: 13,56 mg. L^{-1} a 25 ºC e pH 6.

Fonte: A autora, 2022.

Figura 107: Descoloração e q_e versus massa de adsorvente.



Fonte: A autora, 2021.

5.5.3.pH do meio

O efeito do pH nos ensaios de adsorção foi investigado de 2 a 12, e mostrou ser um parâmetro de grande importância. Em pH 2 foi observadoo menor q_e, com o aumento do pH os valores de q_e aumentam, sendo a maior adsorção alcançada em pH 10 com q_e = 134,3 mg g^{-1}, a partir deste ponto a adsorção diminui, conforme Tabela 27.

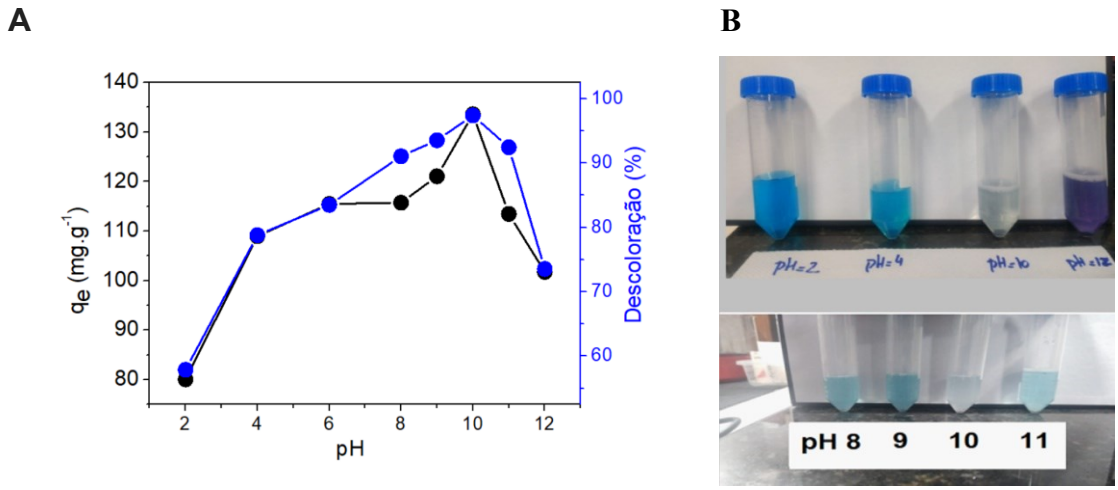
Tabela 27: Estudo do pH no processo de adsorção entre ^{AB}Fe e azul de metileno.

pH	Descoloração$_{180\ min}$ (%)	q_e (mg g^{-1})
2,0	57,9	80,0
4,0	78,8	109,0
6,0	83,5	115,5
8,0	91,0	115,7
9,0	93,5	121,8
10,0	97,1	134,3

11,0	92,4	113,5
12,0	73,5	101,7

Fonte: A autora, 2021.

Figura 108: **A)** Descoloração e q_e versus pH da solução**; B)** Imagem dos testes.

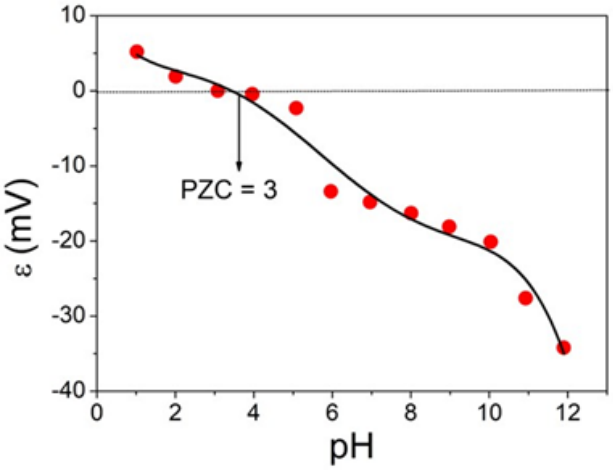


Fonte: A autora, 2021.

O pH da solução influencia tanto o grau de ionização do adsorvato quanto a carga de superfície do adsorvente, sendo um fator importante no processo de adsorção.

O ponto de carga zero (PZC) é usado para avaliar a carga de superfície de um adsorvente e é determinado pela medida do potencial Zeta em diferentes pHs e representa o pH onde a superfície sólida é neutra. Em um pH menor que o PZC, um adsorvente tem uma carga de superfície positiva e pode atuar como um adsorvente aniônico, enquanto em um pH maior que o PZC, a carga de superfície negativa de um adsorvente é benéfica para a adsorção de cátions. O PZC do ^{AB}Fe é 3, indicando que o adsorvente tem uma superfície carregada negativamente a partir de um pH maior que 3. Além disso, o potencial torna-se mais negativo com o aumento do pH e atinge um valor de -35 mV em pH 12 (Figura 109).

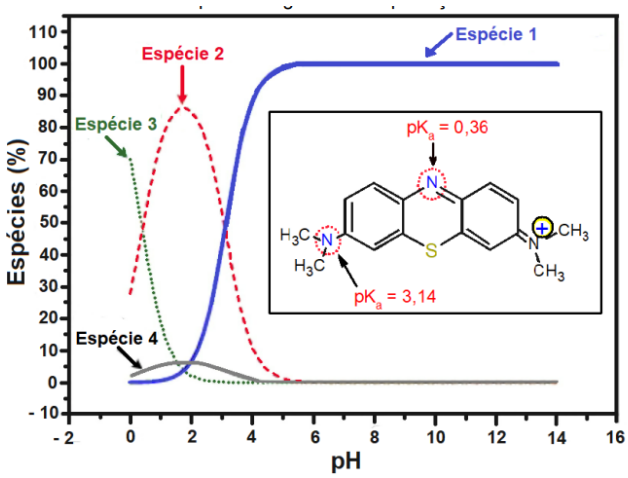
Figura 109: Potencial Zeta do ^{AB}Fe.



Fonte: A autora, 2021.

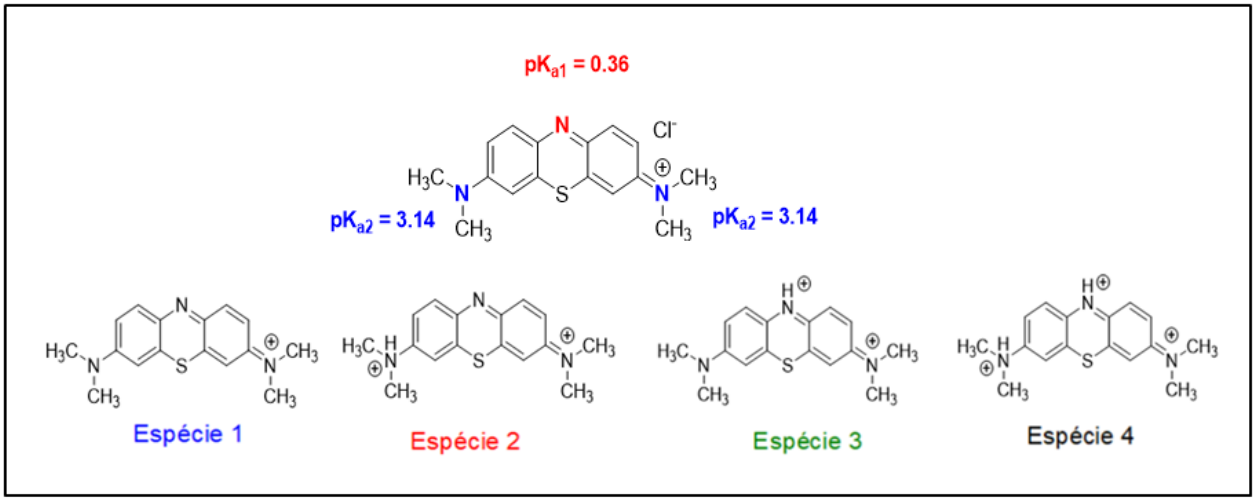
No diagrama de especiação do corante azul de metileno, pode-se observar que ocorre a predominância de diferentes espécies catiônicas de acordo com a variação do pH. Assim, analisando a interação eletrostática entre adsorvente e adsorvato, em pH > 3 a interação entre o adsorvente carregado negativamente com as moléculas do azul de metileno na forma catiônica é favorecida, de acordo com as Figuras 110 e 111.

Figura 110: Diagrama de especiação do corante azul de metileno.



Fonte: BOLLINGER; TRAN; LIMA, 2022.

Figura 111: Espécies do azul de metileno representadas no diagrama de especiação.



Fonte: Bollinger; Tran; Lima, 2022.

Na tabela 28 está o resumo das interações devido ao pH relacionando o PCZ do material ^{AB}Fe e o corante estudado. O q_e máximo de 134,3 mg g^{-1} foi alcançado em pH 10.

Tabela 28: Carga do azul de metileno, carga de superfície do adsorvente ^{AB}Fe e tipo de interações possíveis de acordo com o pH.

pH	^{AB}Fe (pzc = 3.0)	Azul de metileno (ζ> 0 em 4 < pH < 12)	Interacões
pH < 3	carga positiva	carga positiva	V.D.W. ou hidrofóbicas
pH > 3	carga negativa	carga positiva	eletrostáticas

Fonte: Autora, 2022.

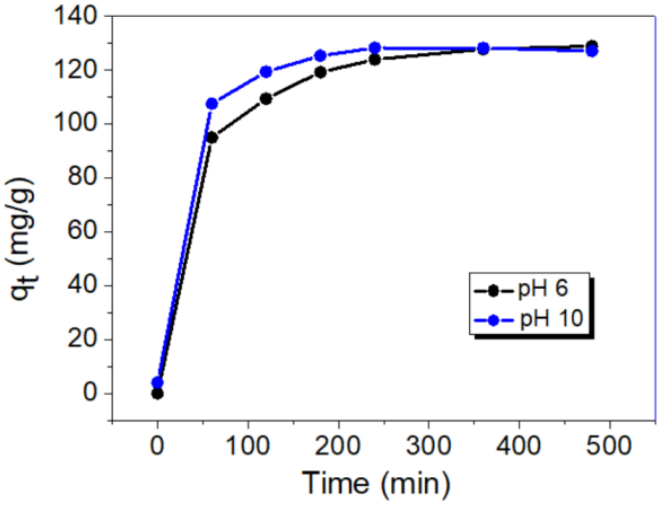
5.5.4. Tempo de Equilíbrio

O equilíbrio foi alcançado em 180 minutos, tempo possível para aplicações práticas. A Figura 112, compara os tempos de equilíbrio em pH natural da água destilada e em pH 10, e mostra que 180 minutos é o tempo ideal.

Uma vez que o pH foi ajustado para 10 e o tempo de equilíbrio encontrado foi de 180 min, os testes foram realizados com diferentes concentrações de azul de metileno para determinação da isoterma de adsorção. As condições foram definidas e os testes foram realizados com mg de corante, 20 mL de solução, em tubos Falcon,

agitação orbital a 1500 rpm, concentração de corante de 13,6 mg L^{-1} e temperatura de 25 °C.

Figura 112: Tempo de equilíbrio de adsorção do azul de metileno no ^{AB}Fe.



Condições: ^{AB}Fe (2 mg) em 20 mL, [AM] = 13,4 mg L^{-1}, a 25 ºC, agitador 1500 rpm, pH 6 e 10.
Fonte: A autora, 2021.

Tabela 29: Tempo de equilíbrio de adsorção do azul de metileno no ^{AB}Fe.

Tempo (min)	q_e
10	47,7
20	65,5
30	76,5
40	83,2
50	89,3
60	94,9
80	109,5
90	114,4
120	119,3
240	124,2
300	126,7
360	127,9
480	129,1

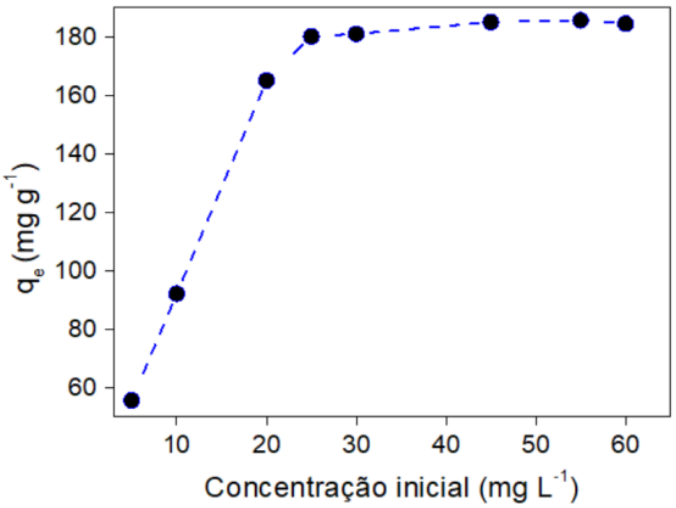
Fonte: A autora, 2020.

5.5.5. Concentração inicial

Estudou-se o efeito da concentração inicial de corante na adsorção do azul de metileno em pH 10. Pode-se observar que a capacidade de adsorção aumentou de 55,6 mg g^{-1}para 184,5 mg g^{-1}, conforme a concentração inicial do corante foi de 5 mg L^{-1} a 60 mg L^{-1}, esses testes foram feitos a temperatura de 25 °C e pH 10, para 2 mg de adsorvente em 20 mL de solução após 180 min.

Observa-se o alcance máximo da adsorção em concentrações a partir de 30 mg L^{-1}, quando ocorre a saturação da superfície do adsorvente pelas moléculas de corante.

Figura 113: Efeito da concentração inicial do azul de metileno no estudo da adsorção no material ^{AB}Fe..



Condições: adsorvente (2 mg) em 20 mL a 25 ºC, pH 10, tempo de equilíbrio: 180 min.

Fonte: A autora, 2021.

5.5.6. Temperatura

Outro fator que se mostrou muito importante nos testes de adsorção foi a temperatura, o q_e aumentou consideravelmente com o aumento da temperatura dos testes.

Os testes de adsorção foram realizados em quatro temperaturas diferentes, 25, 40, 50 e 60 ºC, conforme mostrado na Tabela 30 e Figura 114. A capacidade de adsorção no equilíbrio do azul de metileno apresenta um aumento expressivo com o aumento da temperatura, de 25 para 70 °C o q_e aumentou de 184,5 para 444,1 mg g^{-1}.

Tabela 30: Efeito da temperatura na adsorção do azul de metileno no ^{AB}Fe.

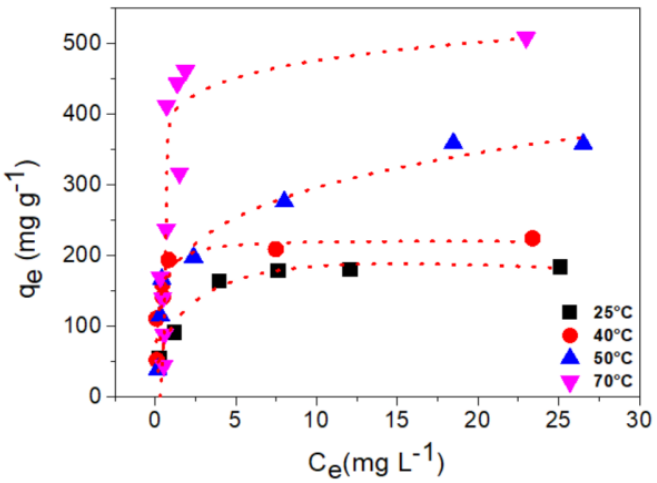
Temperatura (°C)	q_e (mg g^{-1})
25	184,48
40	228,47
50	363,90
60	391,38
70	444,03

Condições: 2 mg, pH = 10, 13,6 mg L^{-1}, após 180 min.

Fonte: A autora, 2021.

O processo de adsorção é em geral um processo exotérmico, portanto, baixas temperaturas são favoráveis para a adsorção, como observado no sistema anteriormente estudado com ^{BT}Fe-MCM-41-NH_2-02 e o alaranjado de metila, porém nesse sistema ^{AB}Fe e azul de metileno, observou-se um comportamento diferente, isso será mais discutido com os resultados do estudo da termodinâmica de adsorção.

Figura 114: Dados experimentais para a adsorção do azul de metileno por ^{AB}Fe em diferentes temperatura.



Condições: 2 mg, pH = 10, 13,6 mg L^{-1}, após 180 min.

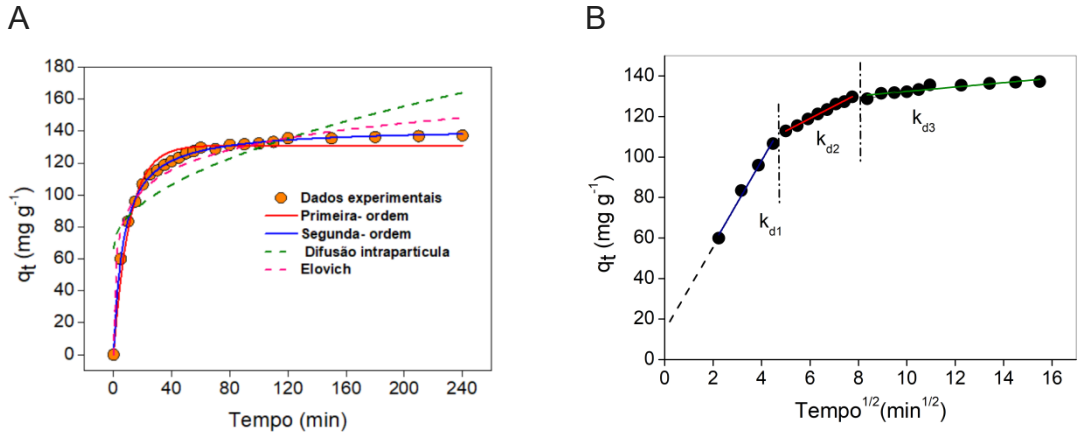
Fonte: A autora, 2021.

5.5.7. Cinética de Adsorção

A Figura 115 mostra os dados experimentais q_t versus tempo que foram ajustados pelos modelos cinéticos por ajuste não-linear, o que permitiu o cálculo da constante de velocidade cinética, capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) de cada modelo: pseudo-primeira ordem (PPO - eq. 12), pseudo-segunda ordem (PSO - eq. 14), difusão intrapartícula (eq. 15) e Elovich (eq. 16), e as respectivas constantes cinéticas são k_1, k_2 e k_{d1}.

As funções de erro usadas neste estudo foram RMSE, ARE, SER, MPSD e HYBRID, calculadas pelo suplemento Solver do Excel para cada modelo cinético, e a menor soma de erros (SE) foi usada como critério para eleger o modelo cinético mais adequado. A menor soma de erros normalizados (SNE) para cada função de erro foi utilizada como critério para eleger os melhores parâmetros cinéticos para o melhor modelo cinético, a análise de erros está sumarizada no apêndice J.

Figura 115: Dados cinéticos para adsorção do azul de metileno ajustados pelas equações não lineares de: **A)** pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich; **(B)** Gráfico de Weber-Morris.



Condições: azul de metileno 13,6 mg L^{-1} pelo ^{AB}Fe (2 mg) a 25 °C e pH = 10,0.
Fonte: A autora, 2022.

O modelo de PSO foi a mais confiável para descrever os dados experimentais, pois apresentou o menor SE em relação aos demais modelos, conforme Tabela 31. Os valores calculados da capacidade de adsorção no equilíbrio para o modelo PSO,

$q_{e,calc}$ = 141,74 mg g^{-1}, está próximo do $q_{e,exp}$ = 137,29 mg g^{-1}, e representa uma diferença em torno de 3,1%, enquanto para o PPO o $q_{e,cal}$ = 130,95 mg g^{-1} difere em 4,8%, corroborando assim a boa adequação do modelo de segunda ordem para descrever a adsorção do azul de metileno pelo ^{AB}Fe.

O modelo de difusão intrapartícula foi analisado pelo gráfico de Weber-Morris de q_t versus $t^{1/2}$, para identificar as etapas de transferência de massa que ocorrem na adsorção do azul de metileno ao ^{AB}Fe. A Figura116 mostra claramente três linhas de intercepção distinguíveis, uma etapa de taxa de adsorção alta no início, seguida por um aumento relativamente lento e uma estagnação posterior, indicando que a adsorção é um processo de várias etapas e cada uma das três regiões de comportamento linear representa um mecanismo de transferência de massa distinto (Dotto *et al.*, 2013).

A primeira etapa é associada ao mecanismo externo de transferência de massa, a segunda é a etapa de difusão intrapartícula e a terceira é a etapa de equilíbrio final.

Tabela 31: Dados cinéticos otimizados obtidos do ajuste não linear.

Parâmetro	**^{AB}Fe**
$q_{e,exp}$(mg g^{-1})	137,29
Pseudo-primeira ordem	
$q_{e,cal}$(mg g^{-1})	130,95
k_1 (min^{-1})	0,0902
	SE = 25,40
RMSE	*SNE* = 2,54
Pseudo-segunda ordem	
q_e,cal (mg g^{-1})	141,74
k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	$1{,}00\times10^{-3}$
	SE = 4,17
ARE	*SNE* = 4,19
Difusão Intrapartícula	
k_{d1} (mg g^{-1} $min^{-1/2}$)	4,34
C (mg g^{-1})	85,50
	SE = 58,99
RMSE	*SNE* = 3,57

Elovich	
a (mg g^{-1} min^{-1})	0,0548
b (g mg^{-1})	255,50
HYBRID	*SE* = 34,04
	SNE = 3,71
Weber-Morris	
k_{d1} (g mg^{-1} min$^{-1/2}$)	20,74
k_{d2} (g mg^{-1} min$^{-1/2}$)	6,16
k_{d3} (g mg^{-1} min$^{-1/2}$)	1,08

Fonte: A autora, 2022.

5.5.8. Isotermas de adsorção

Os modelos de adsorção Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R), Redlich-Peterson (R-P), Koble-Corrigan (KC) e Fritz-Schülnder (F-S) foram aplicados para o ajuste dos dados experimentais de forma a entender o mecanismo de adsorção.

As diferentes isotermas foram comparadas e a que melhor modelou os dados experimentais foi a que apresentou menor SE. De acordo com a Tabela 32 o modelo de isoterma de Fritz-Schlunder é particularmente relevante na definição do mecanismo de adsorção do azul de metileno sobre ^{AB}Fe.

O Fritz-Schlunder de quatro parâmetros apresenta o menor SE de 38,09 entre os modelos isotérmicos testados. F-S é particularmente relevante para descrever a adsorção do azul de metileno pelo ^{AB}Fe, mas Langmuir, Temkin, R-P e K-C também foram adequados para descrever o sistema com SE na faixa de 53 – 68. A análise de erros está apresentada no apêndice K.

Tabela 32: Equações das isotermas e parâmetros otimizados obtidos por ajuste não-linear e funções de erro calculadas pelo método SNE para a adsorção do azul de metileno sobre ^{AB}Fe a 25°C.

Isotermas	Equações	Parâmetros	Erros
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1+K_L C_e}$ **(eq 1)**	q_m = 192,13 mg g^{-1} K_L = 1,19 L mg^{-1}	*RMSE* SE = 60,43

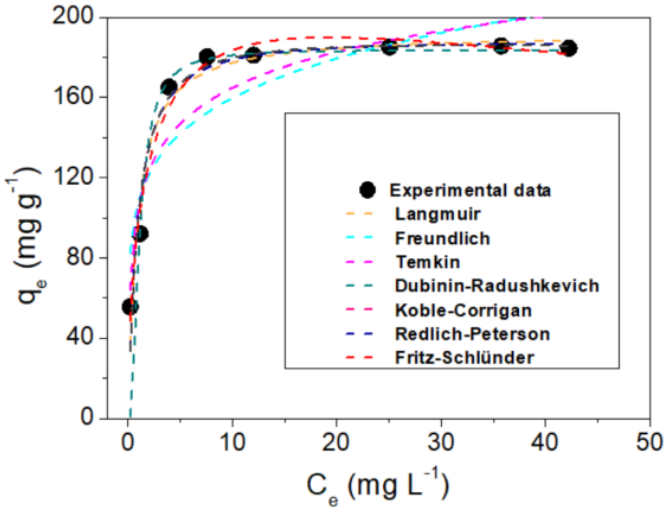
				SNE = 3,43
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	**(eq 3)**	K_F = 89,38 (mg g^{-1}) (mg L^{-1})$^{-1/n}$ n = 4,43	*HYBRID* SE = 97,81 SNE = 4,03
Temkin	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{b_T}\ln(a_T C_e)$	**(eq 7)**	q_m = 0,8368 mol kg^{-1} q_m = 267,65 mg g^{-1} a_T = 1,27×10^7 L mol^{-1} b_T = 2,47×10^4 J mol^{-1}	*S_{ER}* SE = 42,99 SNE = 4,17
Redlich-Peterson (R-P)	$q_e = \frac{A_{RP}C_e}{1+B_{RP}C_e^g}$	**(eq 8)**	A_{RP} = 205,58 L g^{-1} B_{RP} = 1,01 (L mg^{-1})^g g = 1,02	*RMSE* SE = 64,44 SNE = 2,51
Koble-Corrigan (K-C)	$q_e = \frac{A_{KC}C_e^p}{1+B_{KC}C_e^p}$	**(eq** 9)	A_{KC} = 216,90 (mg g^{-1}) (L mg^{-1})^p B_{KC} = 1,05 (L mg^{-1})^p p = 0,65	*HYBRID* SE = 51,43 SNE = 3,04
Fritz-Schülnder (F-S)	$q_e = \frac{A_{FS}C_e^\alpha}{1+B_{FS}C_e^\beta}$ α and $\beta \leq 1$	**(eq 10)**	A_{FS} = 110,40 (mg g^{-1}) (L mg^{-1})$^\alpha$ B_{FS} = 0,103 (L mg^{-1})$^\beta$ α = 0,41 β = 0,76	*HYBRID* SE = 38,09 SNE = 3,30

Fonte: A autora, 2022.

Fritz-Schlunder é uma equação empírica do tipo Langmuir-Freundlich que pode se adequar a uma ampla gama de resultados experimentais, devido ao grande número de parâmetros. Se considerarmos α e β iguais a 1, a eq x reduz-se à isoterma de Langmuir, pelo que a constante B_{FS} pode estar relacionada com a constante K_L de Langmuir e A_{FS} pode estar relacionada com $K_L \times q_m$. Para altas concentrações de adsorvato, a equação F-S se reduz ao modelo de Freundlich. O modelo F-S indica uma superfície adsorvente heterogênea e a formação de múltiplas camadas.

Os dados das isotermas de adsorção também foram adquiridos em diferentes temperaturas e ajustados pelo modelo F-S. A Tabela 33 mostra que os parâmetros F-S A_{FS} e B_{FS} aumentam de acordo com a temperatura, indicando maior afinidade de adsorção com o aquecimento.

Figura 116: Dados experimentais e ajustes isotérmicos não lineares para adsorção do azul de metileno pelo ^{AB}Fe variando a concentração inicial de corante.



Condições: (2 mg), pH = 10, após 180 min, a 25 °C.

Fonte: A autora, 2021.

A partir da isoterma de Langmuir foi possível determinar a capacidade máxima de adsorção, q_m de 192,13 mg g^{-1} a 25 °C, que aumentou de acordo com a temperatura mostrada na Fig. 117, atingindo um valor bastante alto de 531,8 mg g^{-1} a 70 °C. R_L (eq. 3) constante entre 0 e 1 indica uma adsorção favorável, enquanto RL > 1 e R_L = 0 significa uma adsorção desfavorável e irreversível, respectivamente. Os valores calculados para R_L estão entre 0,127 e 0,0137 na faixa de 5,8 a 60,7 mg L^{-1} de concentração inicial de corante a 25 °C. Além disso, R_L está diminuindo em concentrações mais altas e em temperaturas mais altas, o que indica que a adsorção está se tornando mais favorável (Figura117). Os valores de R_L são muito baixos, e estão tendendo a zero, o que indica um processo de adsorção muito favorável tendendo a irreversibilidade, característica de quimissorção.

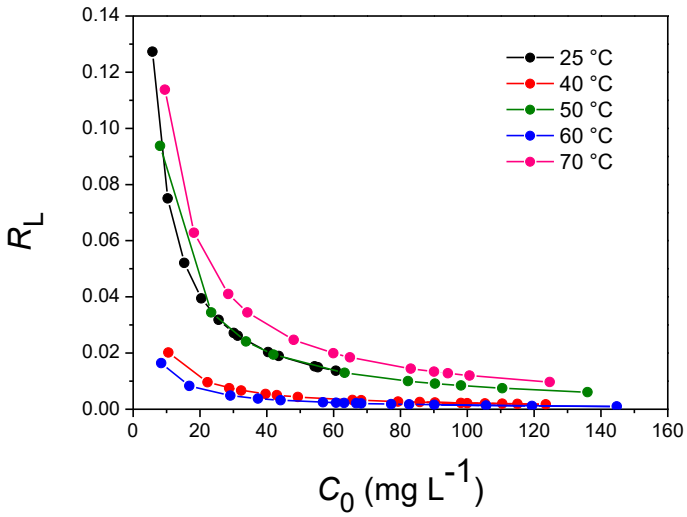
Tabela 33: Parâmetros isotérmicos e parâmetros de erro para a adsorção do azul de metileno no material ^{AB}Fe, em diferentes temperaturas, obtidos a partir do ajuste não linear dos modelos isotérmicos, utilizando o software Excel e o add-in Solver.

Isotermas	25 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
	q_m = 192,13 mg g^{-1}	q_m = 226,52 mg g^{-1}	q_m = 300,32 mg g^{-1}	q_m = 364,15 mg g^{-1}	q_m = 531,77 mg g^{-1}
	K_L = 1,19 L mg^{-1}	K_L = 4,61 L mg^{-1}	K_L = 1,20 L mg^{-1}	K_L = 7,09 L mg^{-1}	K_L = 0,8212 L mg^{-1}
Langmuir	R_L = 0,077	R_L = 0,021	R_L = 0,077	R_L = 0,014	R_L = 0,108
	RMSE	MPSD	MPSD	ARE	SER
	SE = 60,43	SE = 92,78	SE = 148,92	SE = 112,83	SE = 446,70

	SNE = 3,43	SNE = 4,32	SNE = 4,02	SNE = 4,00	SNE = 3,71
F-S	A_{FS} = 110,40 (mg g^{-1}) (L mg^{-1})$^{\alpha}$ B_{FS} = 0,103 (L mg^{-1})$^{\beta}$ α = 0,41 β = 0,76 HYBRID SE = 38,09 SNE = 3,30	A_{FS} = 710,57 (mg g^{-1}) (L mg^{-1})$^{\alpha}$ B_{FS} = 2,84 (L mg^{-1})$^{\beta}$ α = 0,86 β = 0,89 MPSD SE = 103,31 SNE = 4,18	A_{FS} = 602,87 (mg g^{-1}) (L mg^{-1})$^{\alpha}$ B_{FS} = 2,89 (L mg^{-1})$^{\beta}$ α = 1,00 β = 0,89 HYBRID SE = 200,96 SNE = 4,96	A_{FS} = 1400,88 (mg g^{-1}) (L mg^{-1})$^{\alpha}$ B_{FS} = 3,78 (L mg^{-1})$^{\beta}$ α = 0,72 β = 0,71 SER SE = 77,03 SNE = 4,60	A_{FS} = 1888,97 (mg g^{-1}) (L mg^{-1})$^{\alpha}$ B_{FS} = 15,00 (L mg^{-1})$^{\beta}$ α = 0,66 β = 0,20 S_{ER} SE = 586,85 SNE = 5,38
Temkin	q_m = 0,8368 mol kg^{-1} q_m = 267,65 mg g^{-1} a_T = 1,27×10^7 L mol^{-1} b_T = 2,47×10^4 J mol^{-1} HYBRID SE = 43,02 SNE = 4,17	q_m = 1,4952 mol kg^{-1} q_m = 478,24 mg g^{-1} a_T = 3,99×10^8 L mol^{-1} b_T = 5,40×10^4 J mol^{-1} ARE SE = 88,70 SNE = 4,37	q_m = 2,2222 mol kg^{-1} q_m = 710,77 mg g^{-1} a_T = 3,73×10^6 L mol^{-1} b_T = 2,95×10^4 J mol^{-1} S_{ER} SE = 98,85 SNE = 3,37	q_m = 6,0238 mol kg^{-1} q_m = 1926,71 mg g^{-1} a_T = 6,83×10^7 L mol^{-1} b_T = 9,43×10^4 J mol^{-1} MSDP SE = 66,0739 SNE = 3,46	q_m = 0,1810 mol kg^{-1} q_m = 57,89 mg g^{-1} a_T = 1,30×10^6 L mol^{-1} b_T = 1,28×10^3 J mol^{-1} HYBRID SE = 241,45 SNE = 3,63

Fonte: A autora, 2022.

Figura 117: R_L obtido da isoterma de Langmuir versus concentração inicial do azul de metileno nos testes de adsorção.



Fonte: A autora, 2023.

A Tabela 34 compara os dados das isotermas relatados na literatura para a adsorção de azul de metileno por nanomateriais de ferro preparados com extrato vegetal. A capacidade de adsorção superior apresentada pelo nanomaterial verde

[AB]Fe é atribuída à rede formada pelas principais proantocianidinas do extrato da semente do açaí e aos nanomateriais de óxidos de ferro. Esta característica torna este material muito estável, não sendo detectada lixiviação dos compostos fenólicos durante a adsorção, ao contrário de outros extratos vegetais que são ricos em pequenos polifenóis como ácido gálico, catequinas e epicatequinas, por exemplo, e são mais facilmente liberados durante a adsorção.

Tabela 34: Parâmetros de isotermas para a adsorção de azul de metileno em materiais adsorventes similares usando FeNPs e extratos vegetais.

Materiais	Langmuir	Freundlich	Temkin	R-P	Referência
IONPs Semente de açaí	q_m = 192.13 (mg g−1) K_L = 1.19 (L mg−1)	K_F = 89.38 (mg g−1) (mg L-1)-1/n n = 4.43	q_m = 0.8368 (mol kg-1) qm = 267.65 (mg g-1) a_T = 1.27 x 107 (L mol-1) b_T = 2.47 x 104 (J mol-1)	A_{RP} = 205.58 (L g-1) B_{RP} = 1.01 (L mg-1)g g = 1.02	**Esse trabalho**
FeNPs chá verde	q_{max} = 52.91 (mg g-1) K_L = 0.7975 (L mg-1)	K_F = 45.5407 (L mg-1) n = 37.4531 (g L-1)	n.r.	n.r.	**Lin *et al.*, 2015**
Fe_3O_4NPs chá verde	q_{max} = 7.25 mg g-1) K_L = 0.71 L mg-1)	n.r.	n.r.	n.r.	**Singh *et al.*, 2017**
nZVI-SLP	q_{max} = 15.44 (mg g-1) K_L = 2.735 (L mg-1)	K_F = 41.99 (mg-1-(1/n) L(1/n) g-1) n =0.450	n.r.	A_{RP}: 18.60 (L g-1) B_{RP} = 0.511 (L mg-1) g = 0.907	**Sahu *et al.*, 2019**
nZVI- RC *Ricinus Communis*	q_m= 61.73 (mg·g−1) K_L = 0.092 (L·mg−1)	K_F = 2.321 (L mg-1) n= 1.838	B = 207.55 (J·mol-1) B = 0.207 (KJ·mol-1) A =1.708	n.r.	**Ahmed *et al.*, 2021**
Fe_3O_4 Café	q_m= 88.49 (mg·g−1)	n.r.	n.r.	n.r.	**Besharati et al, 2017**
Fe_3O_4 *Zanthoxylum armatum D.C.*	q_{max} = 10.471 mg g-1	n = 2.68 g L-1	n.r.	n.r.	**Ramesh *et al.*, 2018**

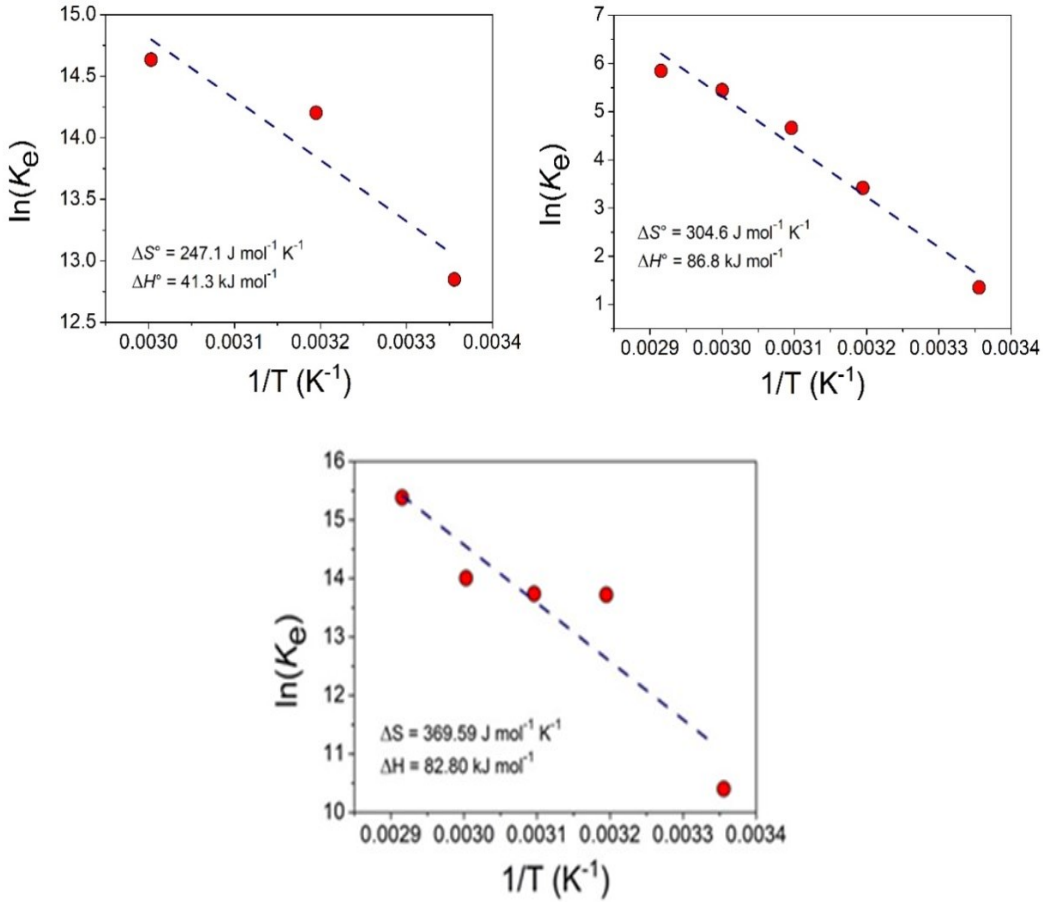
Fonte: A autora, 2022.

5.5.9. Termodinâmica de Adsorção

Uma vez que o F-S foi o melhor modelo de isoterma ajustado, calculou-se o parâmetro termodinâmico da constante B_{FS} usando a equação 10 para calcular o K_e (Tabela 35). O ΔG^o negativo variou de -25,8 a -43,9 kJ mol^{-1} e indica um aumento da espontaneidade de adsorção com a temperatura, o que é típico de processos endotérmicos. A Figura 118 mostra o gráfico de Van't Hoff e o ΔH^o = 82,8 kJ mol^{-1} obtido confirma uma adsorção endotérmica. A variação de entropia foi altamente positiva, ΔS^o = 369,6 J mol^{-1} K^{-1}, e indica um maior grau de liberdade alcançado pelo sistema após a adsorção do azul de metileno pelo ^{AB}Fe.

Usualmente os dados termodinâmicos são calculados a partir da constante de Langmuir. Para analisar a confiabilidade de usar o B_{FS} para calcular dados termodinâmicos, comparou-se os parâmetros obtidos de F-S com aqueles obtidos da isoterma de Langmuir. O ΔG^o de -31,83 a -40,52 kJ mol^{-1}, ΔH^o = 41,3 kJ mol^{-1} e ΔS^o = 247,1 kJ mol^{-1} K^{-1}, estão na faixa dos dados obtidos para F-S. A mesma comparação foi realizada com o K_e calculado a partir de C_{ad}/C_e, que é frequentemente descrito na literatura como uma forma simplificada de estimar a constante de equilíbrio K_e quando a isoterma não é medida nas diferentes temperaturas (Gautam *et al.*, 2018). Embora os valores de ΔG^o estejam subestimados, eles ainda são negativos, ΔG^o = -3,35 a -16,67 kJ mol^{-1}, e adsorção espontânea. Além disso, ΔH^o = 86,8 kJ mol^{-1} e ΔS^o = 304,6 kJ mol^{-1} K^{-1}, estão próximos dos obtidos pelos dados de F-S e confirmam a endotermicidade e a variação de entropia positiva do processo. Os dados termodinâmicos mostraram adsorção favorável, com aumento de entropia durante o processo, e uma adsorção endotérmica que corroborou com o processo de quimissorção.

Figura 118: Plot Van't Hoff



Fonte: A autora, 2023.

Tabela 35: Parâmetros termodinâmicos de adsorção do azul de metileno pelo ^{AB}Fe em diferentes temperaturas.

T(K)	K_L	Ke	$\Delta G°$	Ke	$\Delta G°$	B_{FS}	K_e	$\Delta G°$
298	1,19	$3{,}81\times10^5$	-31,83	3,87	-3,35	0,103	$3{,}30\times10^4$	-25,8
313	4,61	$1{,}47\times10^6$	-36,96	30,53	-8,90	2,84	$9{,}08\times10^5$	-35,7
323	7,09	$2{,}27\times10^6$	-40,52	105,74	-12,52	2,89	$9{,}24\times10^5$	-36,9
333				231,70	-15,08	3,78	$1{,}21\times10^6$	-38,8
343				345,65	-16,67	15,00	$4{,}80\times10^6$	-43,9
	$\Delta H°$ (kJ mol^{-1}) = 41,3			**$\Delta H°$ (kJ mol^{-1}) = 86,8**			**$\Delta H°$ (kJ mol^{-1}) = 82,8**	
	$\Delta S°$ (J mol^{-1} K^{-1}) = 247,1			**$\Delta S°$ (J mol^{-1} K^{-1}) = 304,6**			**$\Delta S°$ (J mol^{-1} K^{-1}) =**	

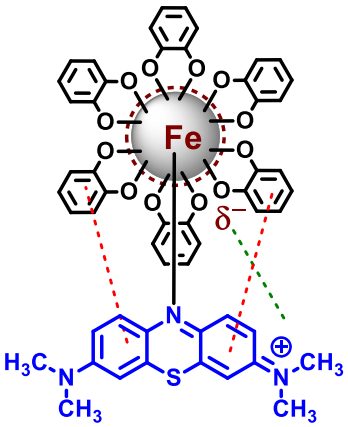
			369,6

Unidades: K_L (L mg^{-1}); ΔG° (kJ mol^{-1}); Ke (C_{ad} C_e^{-1}); B_{FS}(L mg-1)$^{\beta}$.

Fonte: A autora, 2023.

Com base nos dados cinéticos e termodinâmicos, um mecanismo proposto para a adsorção do azul de metileno pelo nanomaterial ^{AB}Fe é mostrado na Figura 119. De acordo com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem encontrado para o sistema está ocorrendo quimissorção, o que também é corroborado pela adsorção endotérmica e pelo aumento da entropia do processo. Além disso, a difusão intrapartícula é a etapa determinante da velocidade e a migração do corante para os poros do nanomaterial aumenta seus graus de liberdade e aumenta a entropia do sistema.

Figura 119: Proposta de interações de adsorção entre o azul de metileno e o ^{AB}Fe.



Fonte: A autora, 2023.

A interação do adsorvente e do corante dependerá do pH da solução que afeta o corante e a carga superficial do adsorvente de acordo com o potencial zeta e o PCZ, respectivamente, permitindo aproximação e interação quando as cargas são opostas. As interações eletrostáticas atrativas permitem a aproximação de adsorvente e adsorvato acima de pH 3. A quimissorção deve ser devida a formação de ligações químicas entre a espécie oxihidróxido de ferro(III) e o átomo doador de nitrogênio, ocorrem também interações intermoleculares como empilhamento π-π entre os anéis aromáticos do azul de metileno e os polifenóis.

5.6. Caracterização das nanopartículas metálicas

Esta tese teve como objetivo principal o desenvolvimento de materiais químicos sustentáveis, alinhados com os princípios da química verde. Além dos materiais adsorventes já discutidos, um dos outro objetivos foi o de sintetizar nanopartículas metálicas ecologicamente corretas, especificamente de ouro, prata e paládio.

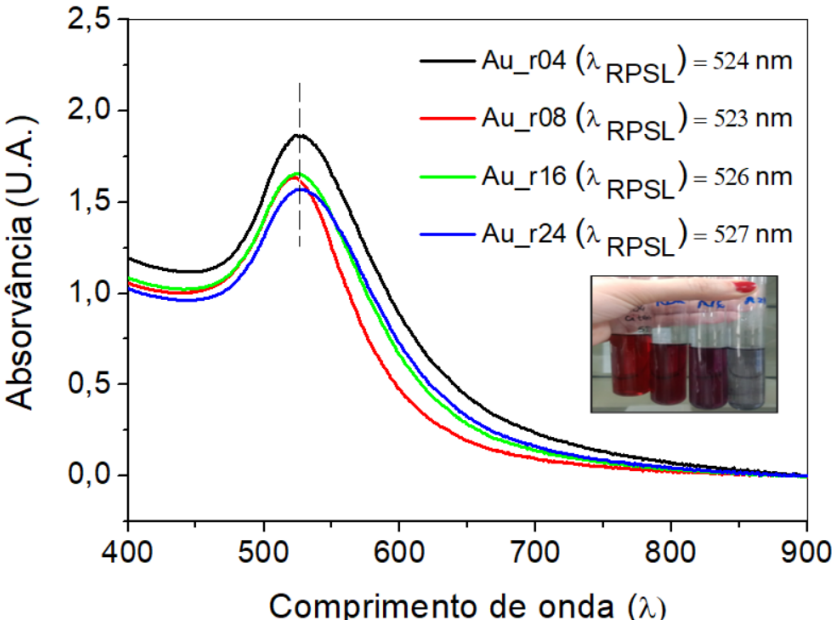
Ao explorar esses métodos verdes para a produção dessas nanopartículas, teve-se o intuito de minimizar o impacto ambiental, ao mesmo tempo de analisar rendimento e seletividade desses materiais em diversas aplicações como a degradação de corantes e Reações Suzuki-Miyaura impulsionadas pela luz sob condições brandas.

5.6.1. AuNPs sintetizadas com diferentes razões citrato/Au

Foram sintetizadas nanopartículas de ouro com diferentes razões citratoAu, a síntese estudada inicialmente foi realizada pelo método de Turkevich modificado, com as razões molares de 4, 8, 16 e 24, visando entender a influência desse parâmetro no tamanho e formato das AuNPs.

Através da espectroscopia eletrônica de absorção no UV-Vis é possível observar a banda atribuída à RPSL, das diferentes nanopartículas, os espectros obtidos 1 h após a síntese podem ser observados na Figura 120.

Figura 120: Espectros de absorção no UV-Vis das suspensões aquosas recém-preparadas de nanopartículas de Au com diferentes razões citrato/Au.



Fonte: A autora, 2021.

À medida que o tamanho das partículas aumenta, o comprimento de onda da absorção relacionada à RPSL muda para comprimentos de onda maiores (“red-shift”). De forma qualitativa, absorções na região próxima do vermelho ocorrem e a luz azul é transmitida, produzindo soluções com uma cor azul pálida ou roxa.

A banda relacionada à ressonância de plásmons com absorção máxima em 524 nm corresponde a nanopartículas de tamanho de ~20 nm, absorção máxima em 526 nm corresponde a nanopartículas de tamanho de ~30 nm e absorção máxima entre 526 e 530 nm, nanopartículas com tamanhos entre 30 e 40 nm, valores diferentes dos resultados de DLS analisados abaixo, mas que são corroborados com os resultados de MET (Sigma Aldrich, 2023).

As amostras recém-preparadas (analisadas no mesmo dia da síntese) foram analisadas também através da técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS). A importância de se obter NPs monodispersas é associada à uniformidade das propriedades físico-químicas do sistema em dispersão coloidal, o que permite a correlação direta das propriedades das NPs do sistema obtido com as suas propriedades individuais (Sugimoto, 1987). Dessa forma, quanto maior a monodispersão, maior a homogeneidade das propriedades da amostra obtida (Ferreira, 2016).

Na Figura 121 observa-se um histograma relacionado à distribuição do diâmetro médio das populações de partículas (nm) pelo volume em porcentagem da

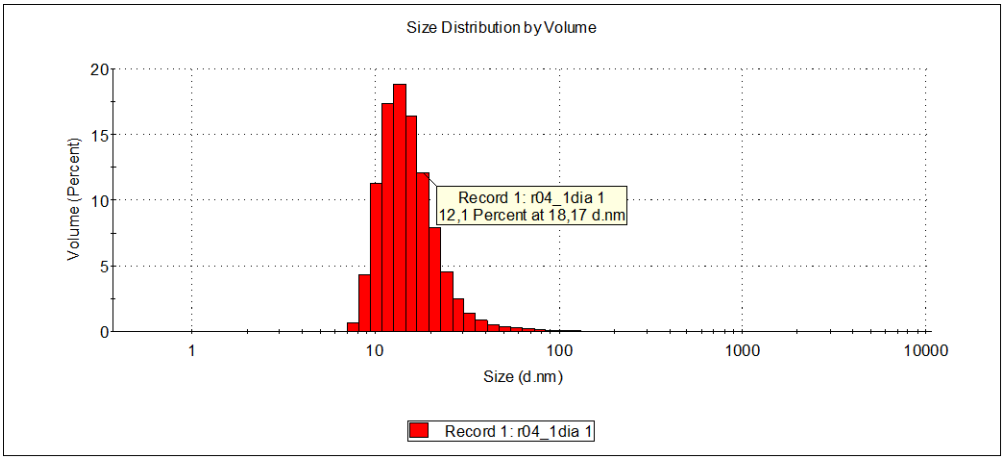
NP Au_r04 e na Tabela 36 encontram-se as médias das triplicatas do diâmetro médio e dos índices de polidispersão das nanopartículas de ouro nas diferentes proporções citrato/Au estudadas, a tabela com os dados obtidos de cada dado da triplicata encontra-se no apêndice L.

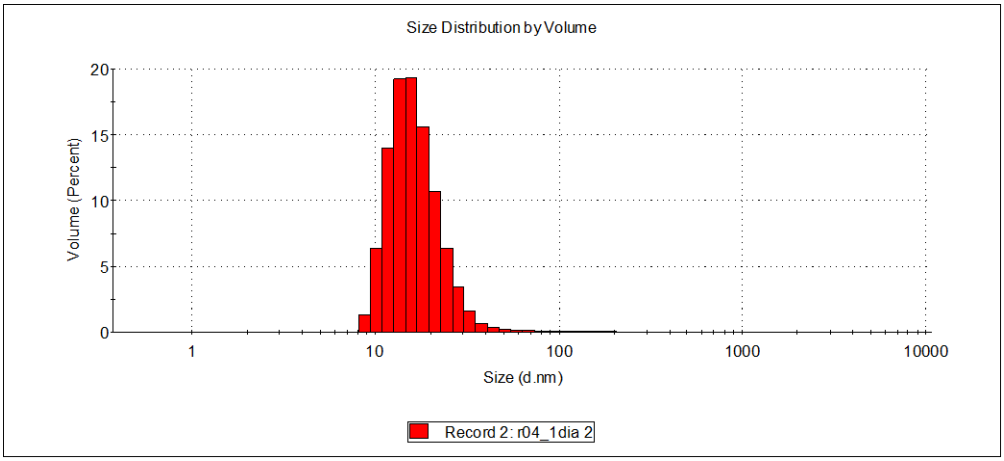
Tabela 36: Médias das triplicatas do diâmetro médio e dos índices de polidispersão das AuNPs (análise por intensidade).

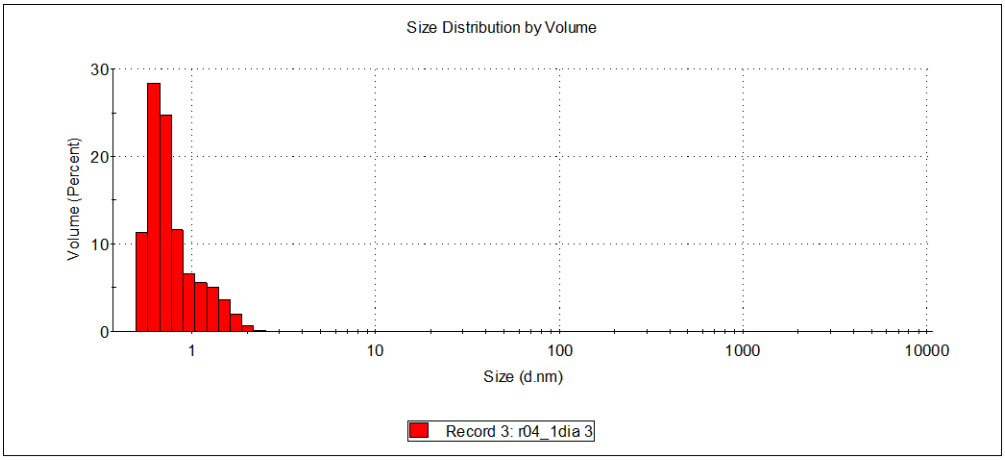
Materiais	Diâmetro médio das populações de partículas (d nm)	PdI
Au_r04	72,15	0,24
Au_r08	50,56	0,50
Au_r16	24,13	0,10
Au_r24	25,38	0,93

Fonte: A autora, 2021.

Figura 121: Medidas obtidas a partir do DLS de volume X diâmetro da nanopartícula AuNPs (Triplicata) (análise por volume).



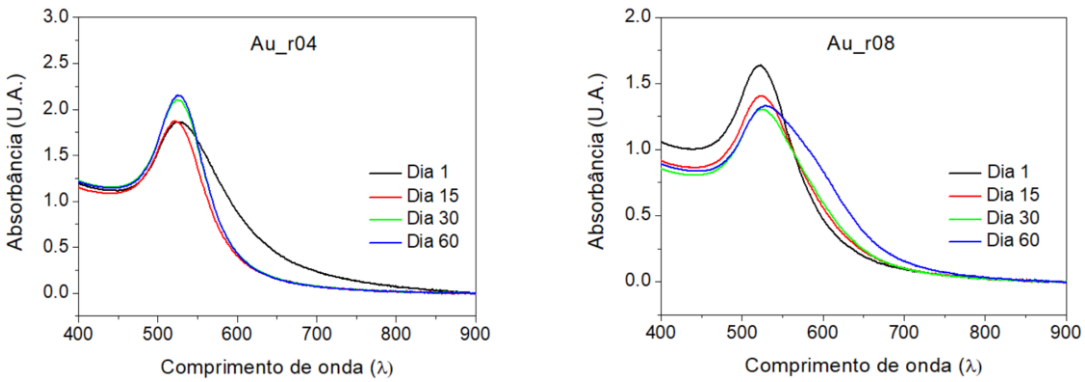


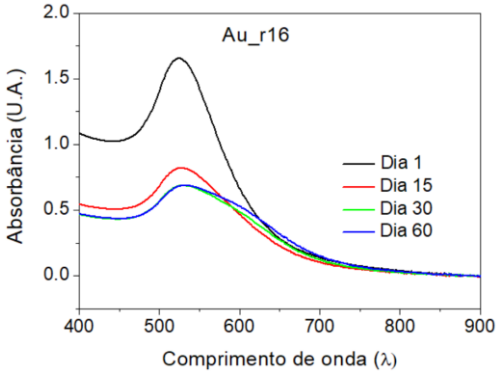


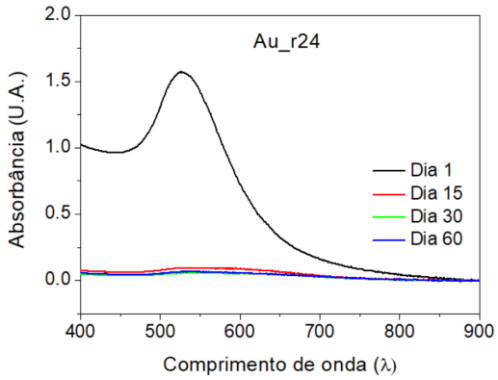
Fonte: A autora, 2021.

Além do tamanho, também foi determinada a estabilidade dessas nanopartículas, na Figura 122 encontram-se os espectros de absorção no UV-Vis das suspensões com o acompanhamento por 60 dias.

Figura 122: Acompanhamento por 60 dias dos espectros de absorção no UV-Vis das AuNPs com diferentes razões citrato/Au.







Fonte: A autora, 2021.

As nanopartículas Au_r04 e Au_r04 foram estáveis até 60 dias, enquanto que a Au_r16 perdeu parte da estabilidade, mas com algumas nanopartículas ainda em suspensão e a Au_r24 ocorreu aglomeração completa a partir de 15 dias.

Foi feito também o DLS para o acompanhamento de 60 dias das nanopartículas, as médias das triplicatas das medidas estão na tabela 37 (diâmetro em nm) e o índice de polidispersão na tabela 37.

Tabela 37: Acompanhamento da estabilidade por DLS da média do tamanho das nanopartículas AuNPs (diâmetro em nm) (análise por intensidade).

Materiais	1 dia	30 dias	45 dias	60 dias
Au_r04	72,15	77,09	94,77	55,06
Au_r08	50,56	41,82	42,85	92,16
Au_r16	24,13	29,46	33,45	53,53
Au_r24	25,38	152,5	160,7	306,9

Fonte: A autora, 2021.

Tabela 38: Acompanhamento da estabilidade por DLS do índice de polidispersão (análise por intensidade).

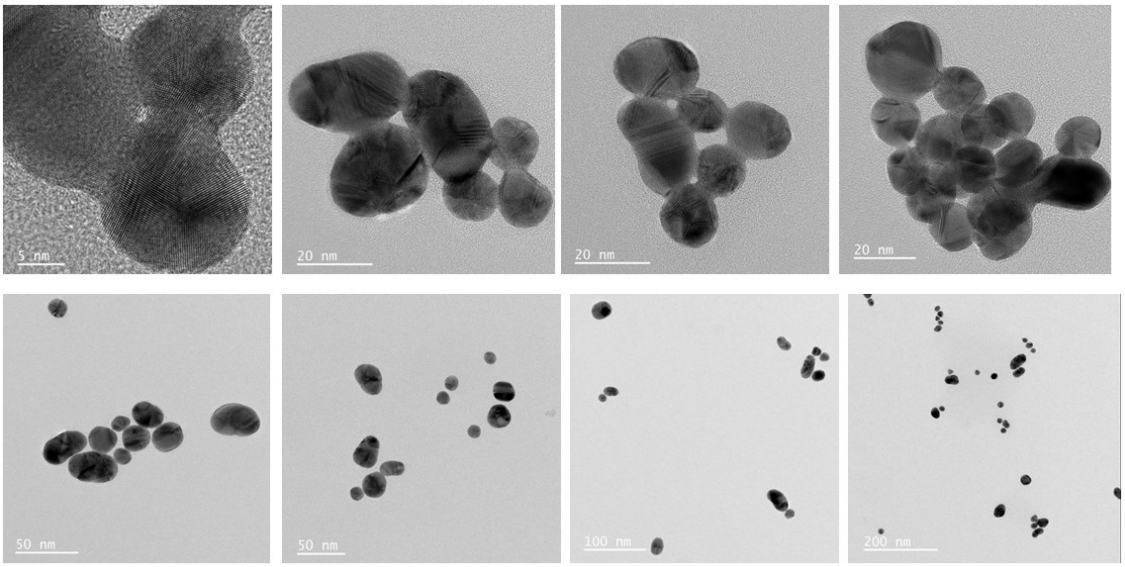
Materiais	1 dia	30 dias	45 dias	60 dias
Au_r04	0,24	0,48	0,50	0,39
Au_r08	0,50	0,65	0,74	0,30
Au_r16	1,00	0,95	0,77	0,36
Au_r24	0,93	0,36	0,35	0,55

Fonte: A autora, 2021.

Observa-se que com o aumento da relação citrato/Au, ocorreu a perda da estabilidade das nanopartículas obtidas e com isso conclui-se que o citrato age como um bom redutor, porém não como bom estabilizante. Pode-se observar a total perda de estabilidade da nanopartícula Au_r24 ao longo de 60 dias.

Com o intuito de analisar a morfologia e o tamanho das nanopartículas sintetizadas, foram obtidas imagens por MEV, porém a resolução não foi suficiente para observação do tamanho e forma das nanopartículas, sendo necessária análise por MET Selecionou-se a amostra Au_r04 para ser analisada, visto ser a mais interessante desse conjunto de razões molares. A partir das imagens obtidas pela MET (Figura 123) observou-se um tamanho de nanopartícula de aproximadamente 20 nm com formato esférico.

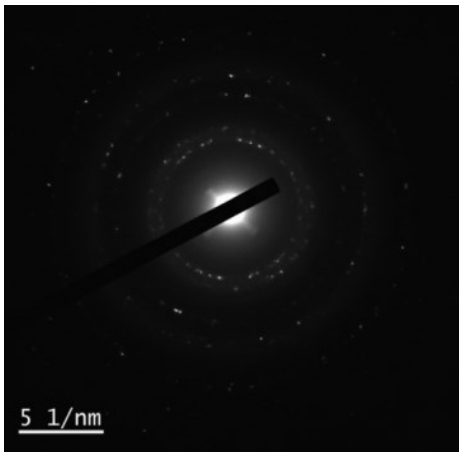
Figura 123: MET da suspensão com razão 04 de citrato/Au para a formação das AuNPs.



Fonte: A autora, 2021.

Para confirmação da fase cristalina das AuNPs, foi realizada análise HRTEM-SAED e as franjas de difração estão de acordo com os planos d(111) = 2,30 Å e d(200) = 2,00 Å.

Figura 124: HRTEM-SAED da suspensão com razão 04 de citrato/Au para a formação das AuNPs.



Fonte: A autora, 2023.

O potencial zeta reflete o potencial de superfície das partículas, o qual é influenciado pelas mudanças na interface com o meio dispersante, em razão da dissociação de grupos funcionais na superfície da partícula ou da adsorção de espécies iônicas presentes no meio aquoso da dispersão (Schaffazick, 2003). Foram realizadas análises do potencial zeta dessas nanopartículas, em pH neutro. Na tabela 39, encontram-se os diferentes potenciais encontrados. Em todos os casos, são observados potenciais negativos devido ao íon citrato, o qual permanece como estabilizante das NPs. Além disso, o (ζ) de -24,7, indica uma maior estabilidade na Au_r08, mais próxima do valor ideal de ± 30 mV.

Tabela 39: Potencial Zeta das AuNPs com diferentes razões citrato/Au.

npAu	Potencial Zeta (1 dia)	Potencial Zeta (1 mês)
Au_r04	-18,1	-15,1
Au_r08	-24,7	-15,9
Au_r16	-19,2	-18,2
Au_r24	-20,1	-8,4

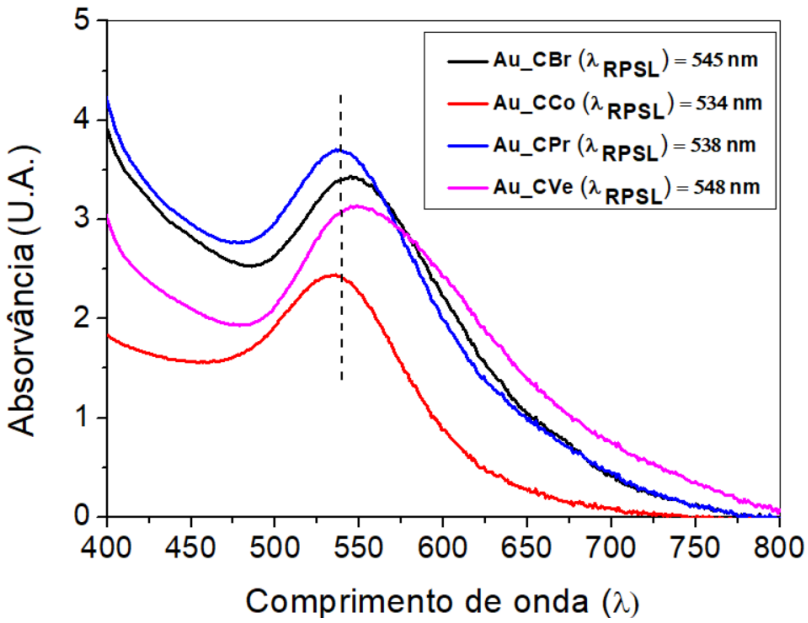
Legenda: Análise feita em triplicata, diluição (0.5:3).

Fonte: A autora, 2023.

5.6.2. AuNPs sintetizadas com diferentes extratos de plantas

Foram sintetizadas nanopartículas de ouro com diferentes extratos de plantas, visando utilizar os compostos fenólicos como agentes redutores e estabilizadores “verdes” para uma síntese mais ecológica e de menor custo. Observa-se a formação das nanopartículas pela mudança na coloração durante a síntese e devido aos picos referentes ao fenômeno da RPSL, como pode ser visto na figura 125.

Figura 125: Espectros de absorção no UV-Vis das suspensões aquosas recém-preparadas de nanopartículas de Au com diferentes extratos de planta.



Fonte: A autora, 2023.

A banda relacionada à RPSL com absorção máxima em 545 nm corresponde a nanopartículas do tamanho de aproximadamente 70 nm. Absorção máxima em 538 nm corresponde a nanopartículas de tamanhos entre 50 e 60 nm, absorção máxima em 534 nanopartículas com tamanhos entre 40 e 50 nm e absorção máxima em 548 nm nanopartículas com aproximadamente 70 nm. (Sigma Aldrich, 2023)

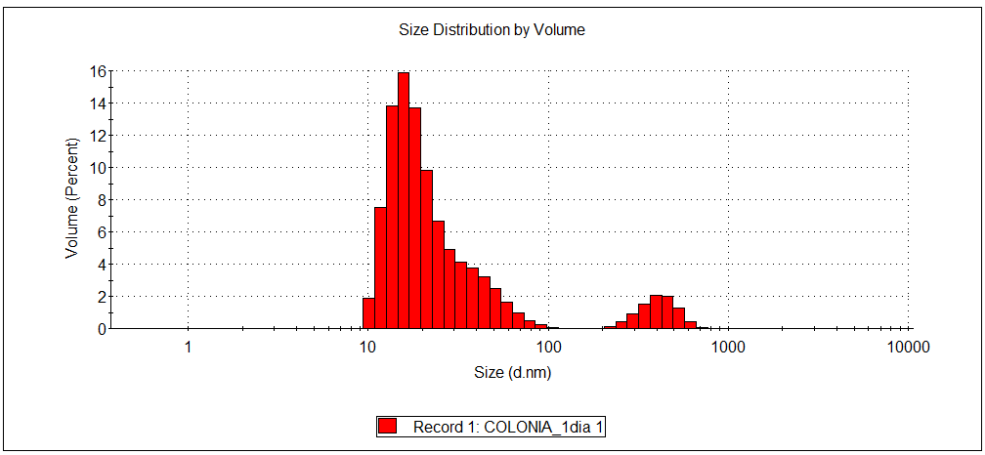
O extrato de colônia possui menor teor de compostos fenólicos e isso levou à formação de partículas de menor tamanho. Já os extratos de chá preto, verde e branco por apresentarem altos valores de CFT favoreceram a formação de nanopartículas

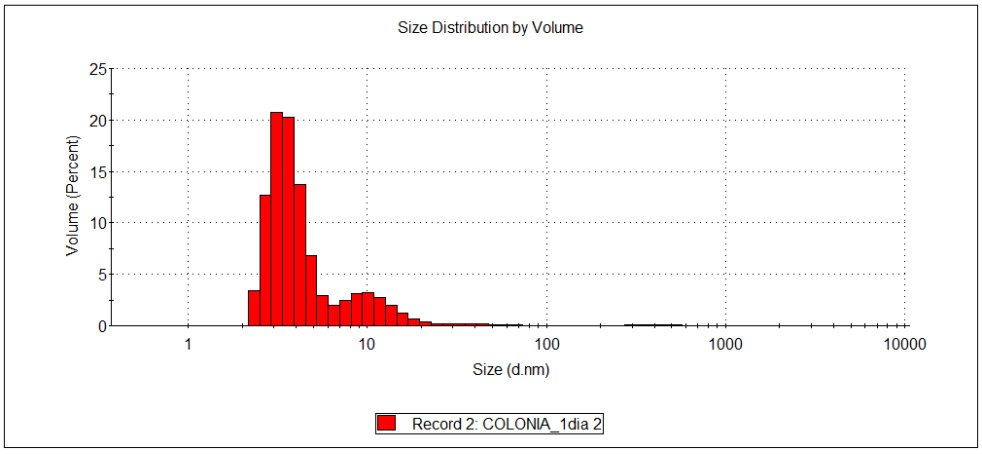
maiores. O volume final das suspensões é o mesmo para todas as sínteses, com isso uma maior absorção no UV-visível indica uma maior concentração de nanopartículas plasmônicas em relação às outras condições.

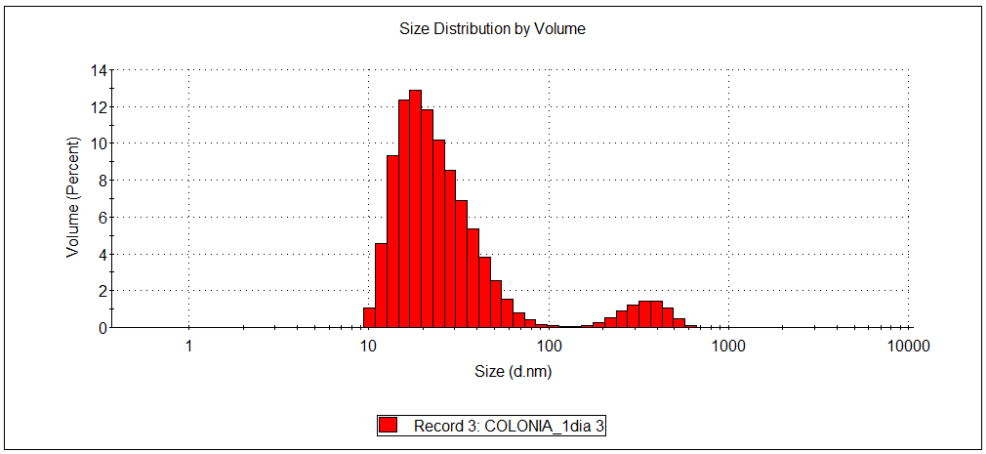
Segundo Atkins (2006), o potencial padrão de redução do Au(III) à Au(0) é igual a 1,40 V, sendo assim, e segundo os dados obtidos por voltametria cíclica, os potenciais de redução de chá preto (0,93 V_{NHE}), do chá verde (0,36 V_{NHE}) e do extrato de colônia (0,50 V_{NHE}), são suficientes para que a reação ocorra espontaneamente.

Também foi feita a análise de DLS e observou-se um tamanho médio das nanopartículas maiores do que com o uso de citrato. O tamanho das nanopartículas Au_04 a Au_24 variaram de 72,15 a 24,13 nm, já com o uso dos extratos na síntese a variação ficou entre 112,30 e 194,10 nm. Os dados podem ser visualizados na Tabela 40, onde se verifica o aumento no tamanho das nanopartículas sintetizadas por esse método verde. Na Figura 126 encontram-se as medidas obtidas a partir dos dados de volume X diâmetro da nanopartícula da Au_CCo. A nanopartícula obtida com extrato de chá preto foi a que apresentou menor tamanho de nanopartícula, mas análises de MET são necessárias para melhor conclusão sobre o seu formato e tamanho. É possível perceber distribuições bimodais nessas medidas de DLS, o que não ocorreu com o uso do citrato como redutor e estabilizante.

Figura 126: Medidas obtidas a partir do DLS de volume X diâmetro da nanopartícula da Au_CCo (análise por volume).







Fonte: A autora, 2021.

Tabela 40: Médias das triplicatas do diâmetro médio e dos índices de polidispersão das AuNPs preparadas com os diferentes extratos.

Materiais	Diâmetro médio das populações de partículas (d nm)	PDI
Au_CCo	161,20	0,41

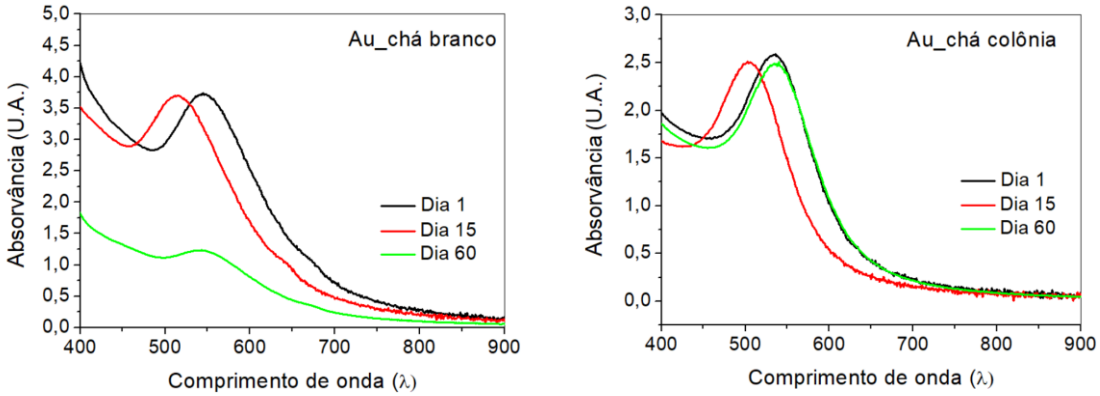
Fonte: A autora, 2021.

A estabilidade dessas nanopartículas também foi avaliada. Na figura 128 encontram-se os espectros de absorção no UV-Vis das suspensões com o acompanhamento por 60 dias. Observou-se a criação de fungo nas suspensões com o uso de alguns extratos. Por exemplo, após 7 dias, observou-se fungo na suspensão da AuNP com uso de chá verde e em 14 dias observou-se o mesmo na suspensão preparada com o chá preto. A suspensão preparada com colônia não apresentou fungo em até 2 meses depois da síntese. Dentre os extratos estudados, a colônia é mais interessante, pois apresentou, até o 60° dia, a banda relacionada à RPSL das

NPAu, sem a presença de microorganismos, mesmo quando acondicionada fora da geladeira.

Os extratos com maiores teores de CFT apresentaram maiores tamanhos de partícula, um efeito similar ocorreu na síntese com o citrato, onde a maior razão citrato/Au levou à formação de partículas maiores e menos estáveis. Com isso, pode-se sugerir que o excesso de compostos orgânicos de alguma forma desestabiliza a nanopartícula.

Figura 127: Espectros de absorção no UV-Vis das suspensões aquosas de AuNP com extratos de plantas, com acompanhamento de 60 dias.



Fonte: A autora, 2021.

Outras análises de DLS para acompanhamento das nanopartículas durante 60 dias foram realizadas, com o uso dessa mesma solução. A Tabela 41 mostra o acompanhamento do tamanho médio das nanoparticulas (nm) e a tabela 42 a média do índice de polidispersão.

Tabela 41: Acompanhamento das médias das triplicatas do diâmetro médio das AuNPs por DLS (análise por intensidade).

Materiais	1 dia	30 dias	45 dias	60 dias
Au_CBr	194,10	200,70	201,5	247,19
Au_CCo	161,20	68,24	61,04	234,1

Fonte: A autora, 2021.

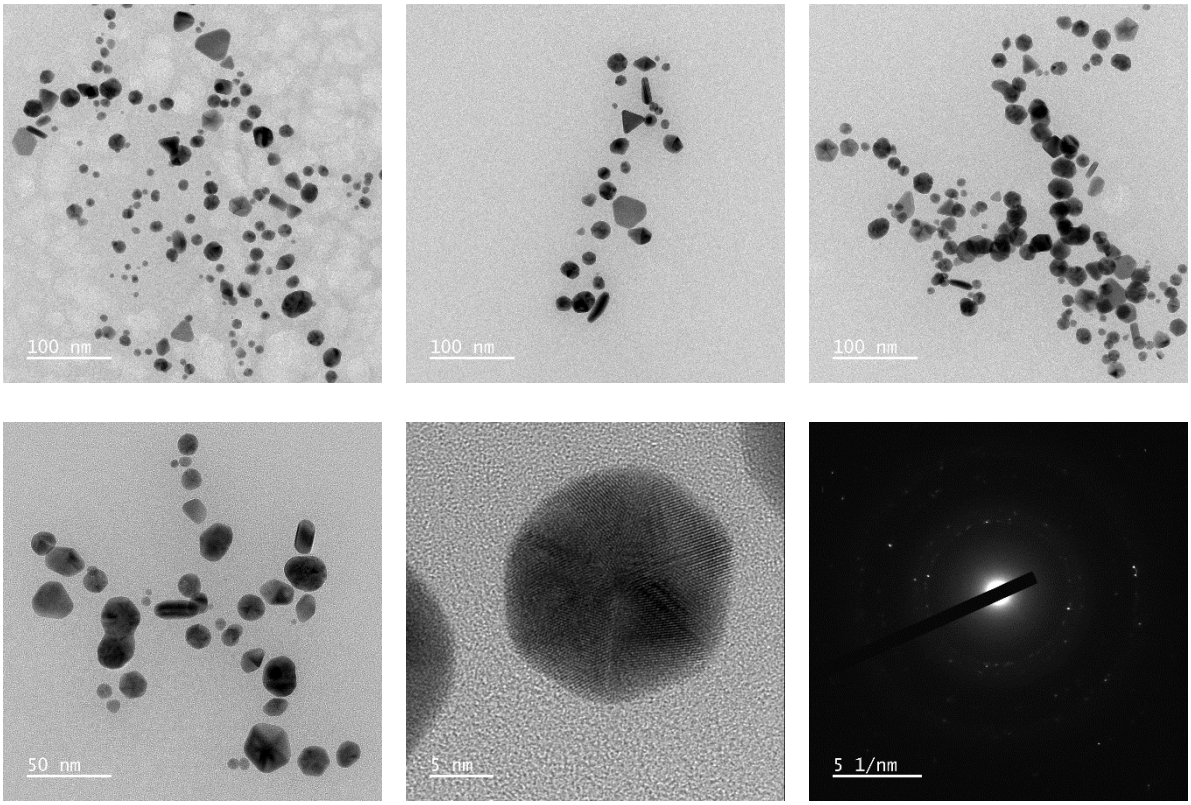
Tabela 42: Acompanhamento dos índices de polidispersão das AuNPs por DLS (análise por intensidade).

Materiais	1 dia	30 dias	45 dias	60 dias
Au_ CBr	0,19	0,12	0,12	0,22
Au_Cco	0,41	0,46	0,49	0,52

Fonte: A autora, 2021.

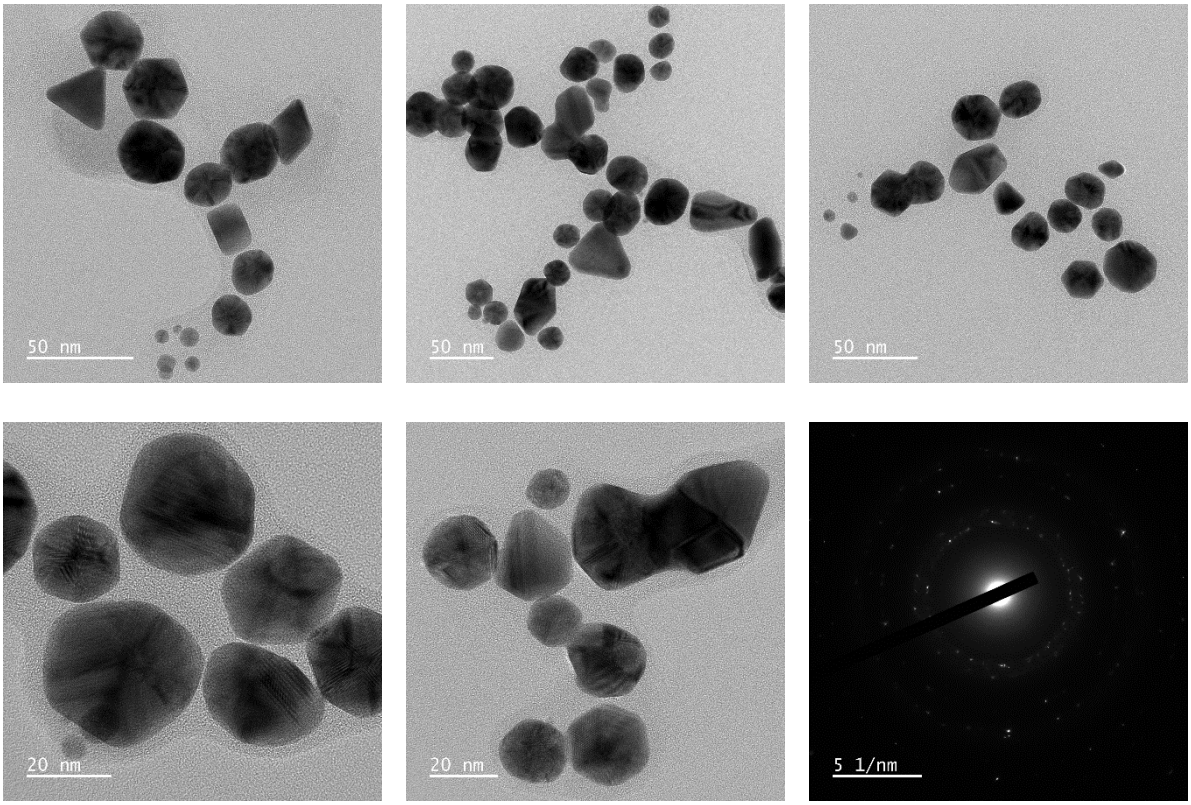
A produção de nanopartículas com extratos vegetais apresenta resultados variados na literatura. A morfologia varia bastante, ocorrendo em formas de bastões e prismas triangulares, hexagonais. Nas análises de MET das Au_CPr observam-se diferentes formatos e tamanhos (Figura 128). O mesmo resultado se observa com o uso de extrato do chá verde (Figura 129), enquanto com a colônia o tamanho e formato são mais semelhantes (Figura 130), todas apresentaram os padrões de difração referentes aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) da estrutura cúbica de face centrada (cfc) do Au.

Figura 128: Microscopias eletrônicas de transmissão das nanopartículas de ouro sintetizadas com chá preto (Au_CPr).



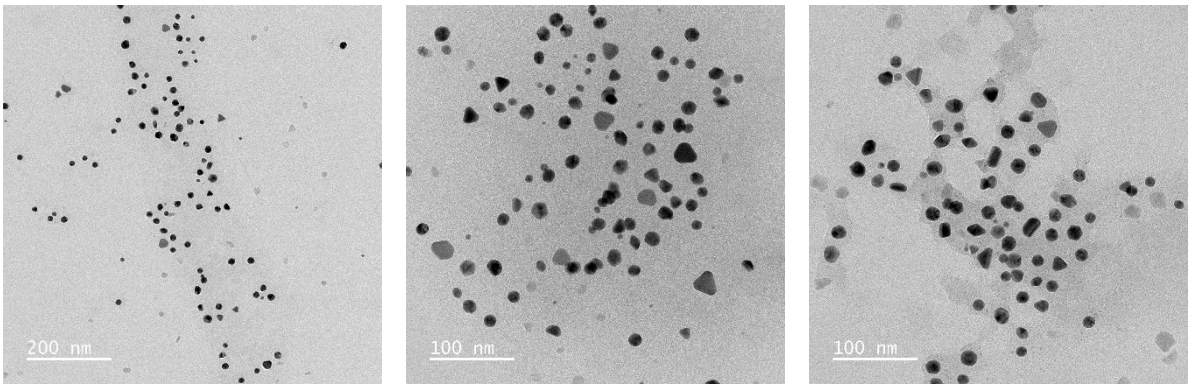
Fonte: A autora, 2022.

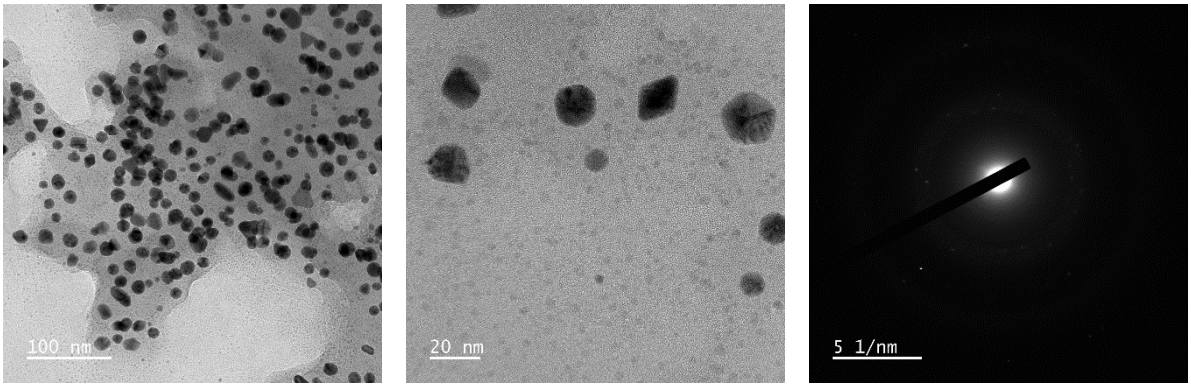
Figura 129: Microscopias eletrônicas de transmissão das nanopartículas de ouro sintetizadas com chá verde (Au_CVe).



Fonte: A autora, 2022.

Figura 130: Microscopias eletrônicas de transmissão das nanopartículas de ouro sintetizadas com chá de colônia (Au_Cco).





Fonte: A autora, 2021.

Os potenciais zeta dessas nanopartículas também são negativos quando avaliados em pH neutro, devido aos polifenóis encontrados nos extratos usados. Na Tabela 43 encontram-se os diferentes potenciais encontrados e observa-se uma maior estabilidade para a nanopartícula sintetizada com extrato de colônia (ζ = -20,6mV).

Tabela 43: Potencial Zeta das nanopartículas com diferentes agentes redutores.

npAu	Potencial Zeta (1 dia)	Potencial Zeta (1 mês)
Au_CCo	-20,6	-11,7

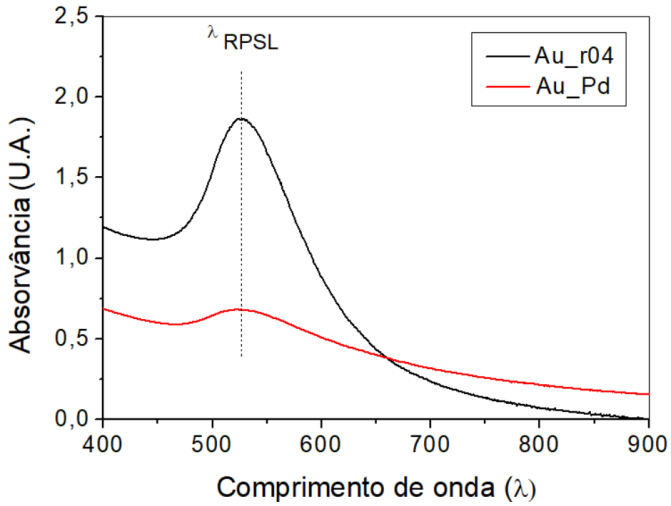
Legenda: Análise feita em triplicata, diluição (0.5:3).

Fonte: A autora, 2021.

5.6.3. Nanopartículas bimetálicas de ouro e paládio

Nanopartículas de ouro e paládio foram sintetizadas com sucesso a partir de uma mistura de citrato e β-ciclodextrinas. Essas nanopartículas nomeadas de Au_Pd apresentaram absorção máxima em 524 nm. Em comparação, as nanopartículas de Au_04 mostram a banda RPSL na mesma região, no entanto, com menor intensidade, por efeito de diluição, o volume final de síntese foi diferente (aproximadamente 10x maior) (Figura 131).

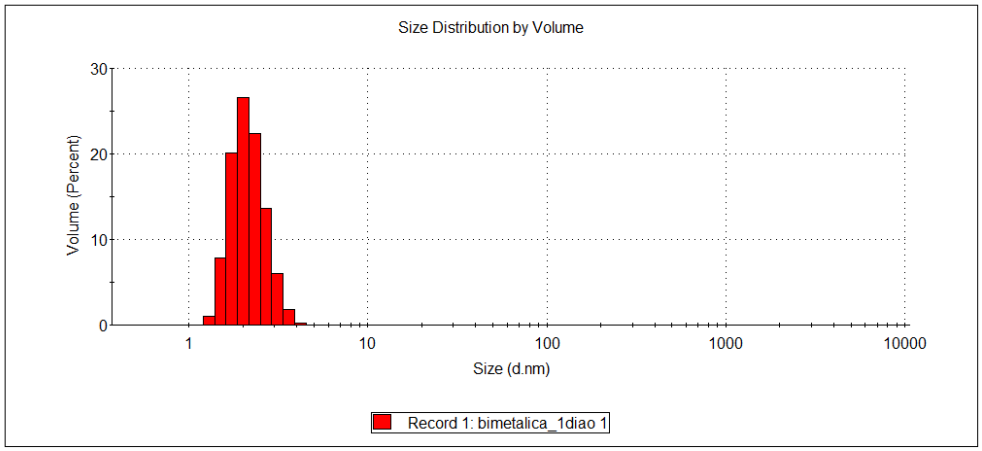
Figura 131: Espectros de absorção no UV-Vis das suspensões Au_04 e bimetálica Au_Pd.

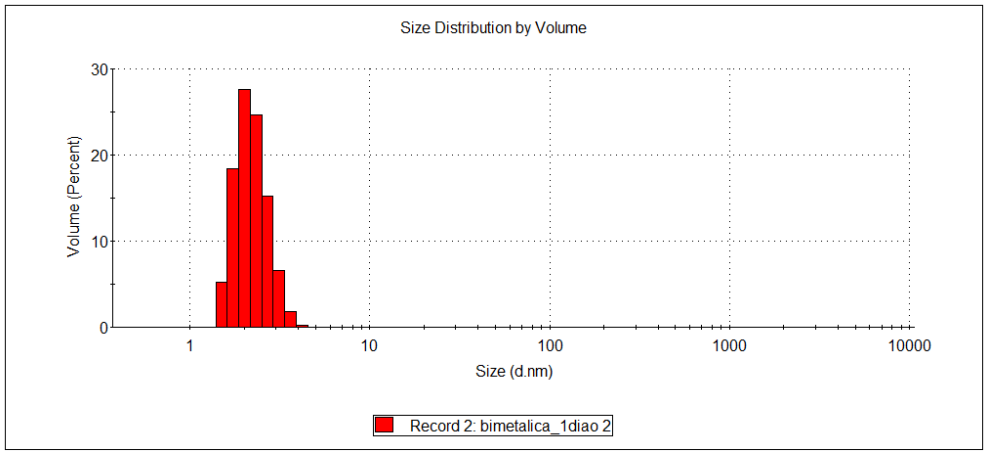


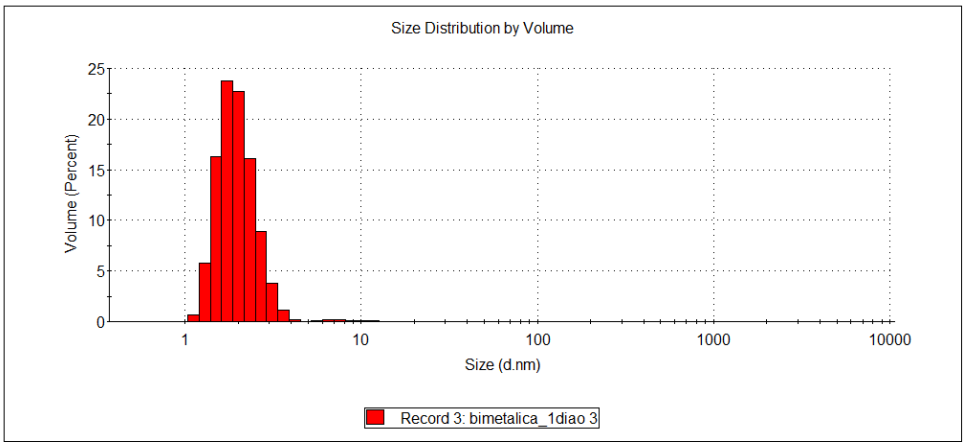
Fonte: A autora, 2022.

As medições por DLS da Au_Pd mostraram um tamanho médio de diâmetro da partícula de 31,19 ± 0,22 nm e um índice de polidispersão de 0,647± 0,001, conforme a figura 132.

Figura 132: Medidas obtidas a partir do DLS de volume X diâmetro da nanopartícula da Au_Pd (análise por volume).







Fonte: A autora, 2022.

A Figura 133 mostra as imagens MET das nanopartículas bimetálicas Au_Pd. Algumas nanopartículas de até 20 nm (Figura 133-d) foram selecionadas para difração de elétrons (Figura 133-f) e análise de EDS (Figura 133–h). No entanto, a análise dos resultados indica que o sistema nanoestruturado obtido foi uma mistura de nanopartículas de Au e de nanopartículas de Pd, estas últimas com menores distribuições de tamanho e apresentando maior predominância nas análises de DLS por volume.

As imagens de MET sugerem que o sistema é formado basicamente por Au (Figura 133-f, 133-g e 133-h), embora paládio tenha sido detectado em suas superfícies durante as análises de EDS (Figura 133-h). Assim, tendo em vista que o Au e o Pd foram empregados na proporção molar de 1:1, a maior parte do paládio formou NPs com distribuição de tamanho menor. Examinando de perto o fundo das imagens MET mostradas nas Figuras 134-b-c, minúsculas nanopartículas foram encontradas (Figuras 133-c e 133-e). O histograma de distribuição de tamanho

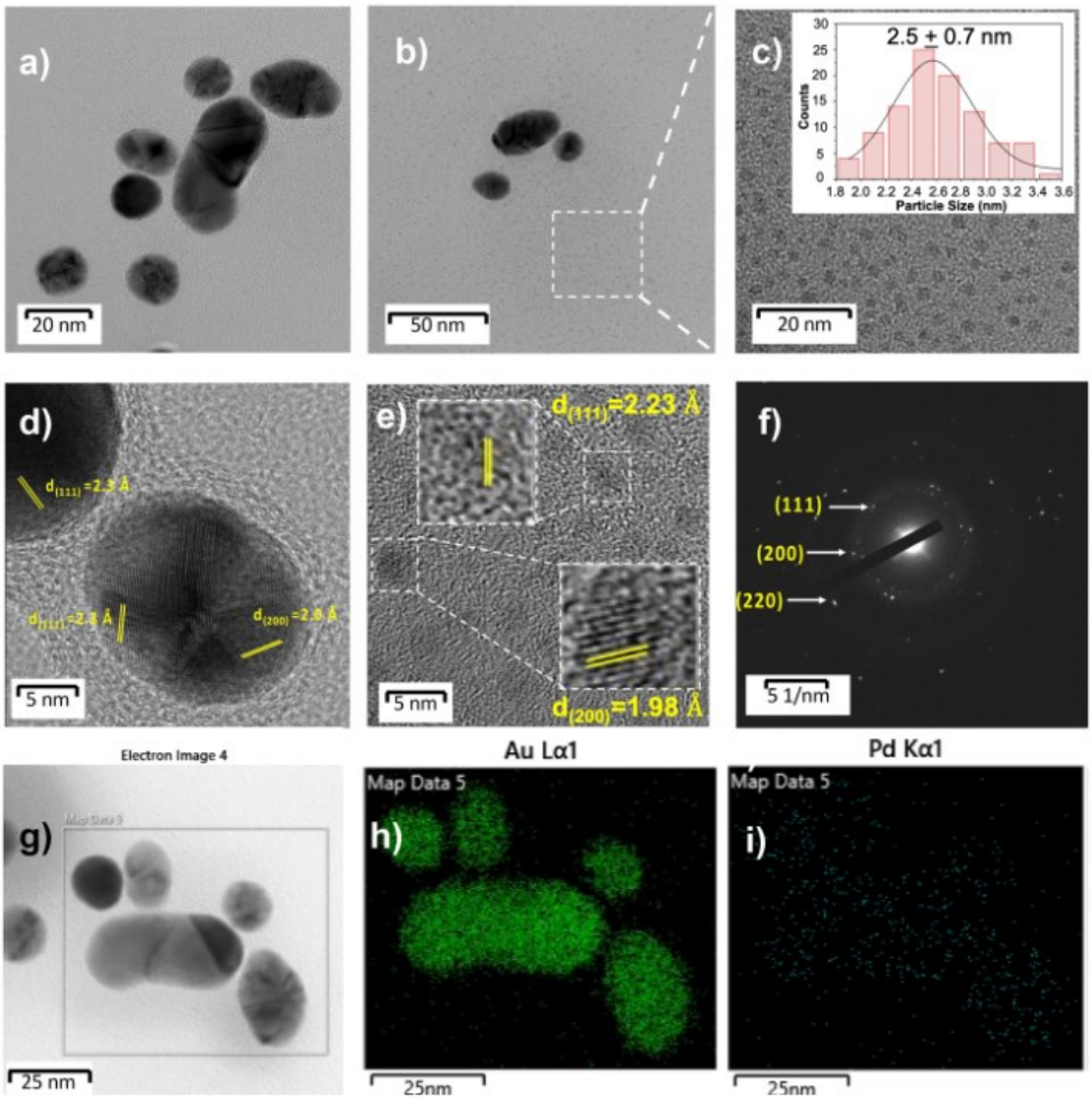
(inserção da Figura 133-c) evidenciou partículas em torno de 2 nm que concordaram com os resultados DLS para a suspensão bimetálica.

Para identificar estruturalmente tais partículas, as distâncias interplanares foram obtidas em d(111) = 2,23 Å e d(200) = 1,98 Å, em contraste com d(111) = 2,30 Å e d(200) = 2,00 Å para Au (Figura 134-d), permitindo assim identificá-los como as nanopartículas de paládio. A explicação para nanopartículas de Pd tão pequenas é a presença de ciclodextrina em excesso molar significativo (1:50), permitindo a estabilização estérica. As nanopartículas de Au, por sua vez, parecem ser principalmente estabilizadas por efeito eletroestérica de ânions citrato, de acordo com as medidas de potencial zeta (-18,0 e -18,1 mV para Au e AuPd, respectivamente).

A suspensão bimetálica pode ser descrita como uma mistura física de partículas maiores em torno de 20 nm quase inteiramente constituída de Au; e de partículas menores em torno de 2 nm constituídas de Pd.

Figura 133: Imagens de MET (a–c) e HRTEM (d,e) de nanopartículas bimetálicas AuPd na presença de β-ciclodextrina hidroxipropilada; (c) representação histograma com a distribuição granulométrica das menores nanopartículas; espaçamento d do AuPd bimetálico (d) e a imagem SAED correspondente (f). Região de micrografia eletrônica de AuPd NPs (g) e mapeamento elementar de EDS mostrando a presença de Au (h) e Pd (i), representados como pontos verdes e cianos, respectivamente

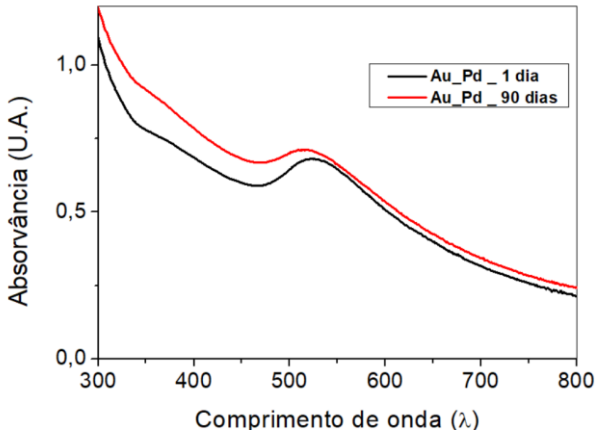
.



Fonte: Souza *et al.*, 2022.

A estabilidade dessas nanopartículas também foi avaliada (Figura 134), e observa-se que com mais de 90 dias, a Au_Pd apresenta banda RPSL na mesma região.

Figura 134: Estabilidade das Au_PdNPs.

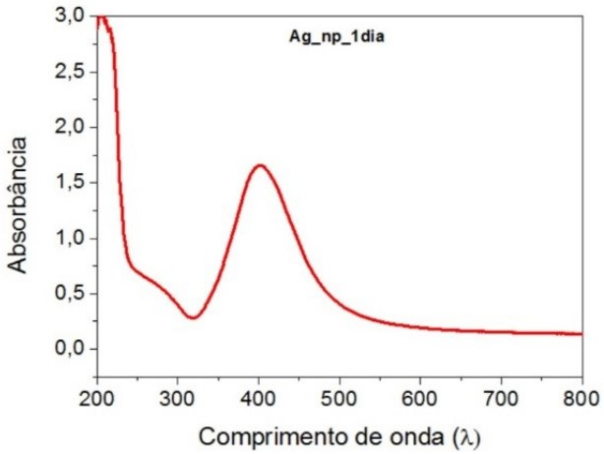


Fonte: A autora, 2021.

5.6.4.<u>AgNPs sintetizadas com diferentes extratos de plantas</u>

Os extratos de colônia e chá verde foram testados para a síntese das nanopartículas de Ag pelo método de síntese “verde”, porém com e sem aquecimento, não foram formadas as AgNPs. Assim foi feita a síntese com uso do PVA (poli(álcool vinílico)) como estabilizador e $NaBH_4$ como agente redutor. Nessas condições, foi observada a banda relacionada à RPSL em 402 nm na Figura 135.

Figura 135: Espectro de absorção no UV-Vis da suspensão aquosa da nanopartícula de Ag recém preparada.

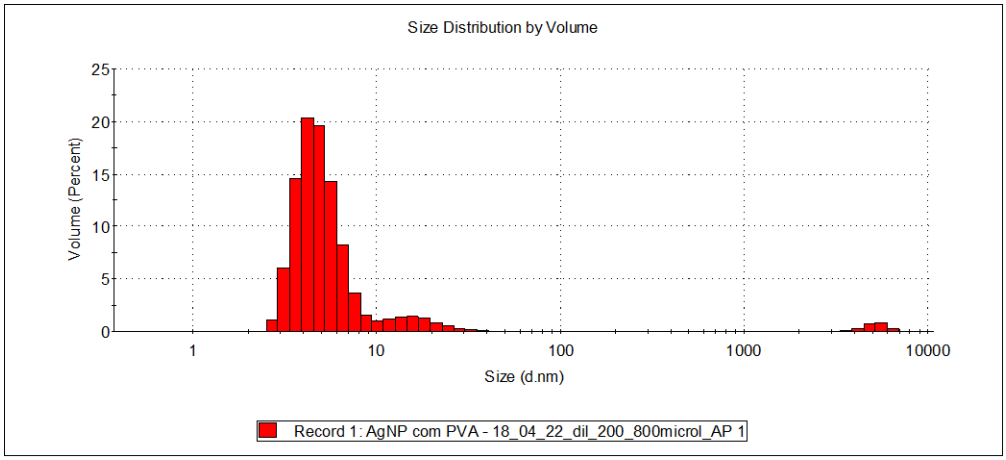


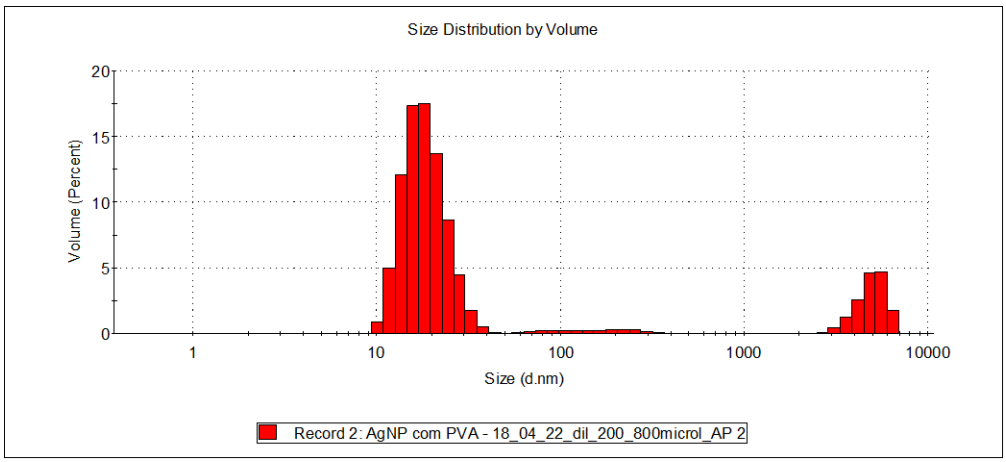
Fonte: A autora, 2021.

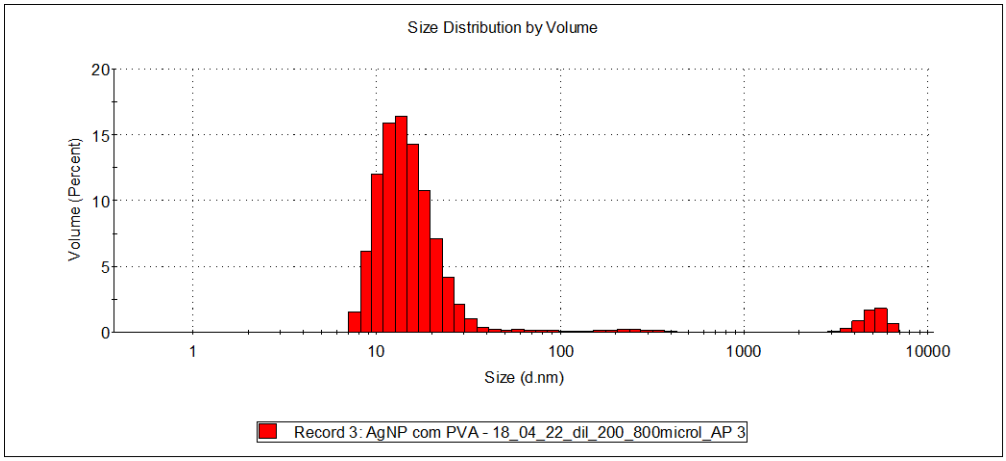
As medições por DLS da AgNPs mostraram um tamanho médio de diâmetro da partícula de 89,56 ± 21,25 nm (um desvio padrão bem elevado) mas pelo histograma percebe-se nanopartículas maiores de 1000 nm, apesar disso, não é significativo para o sistema todo (como observado na distribuição por volume da Figura 137) e um índice de polidispersão de 0,631± 0,096.

Na Figura 136 observa-se um histograma relacionado à distribuição do diâmetro médio das populações de partículas (nm) pelo volume em porcentagem.

Figura 136: Histograma das AgNPs de distribuição do diâmetro médio das populações de partículas (nm) pelo volume em porcentagem (análise por volume).



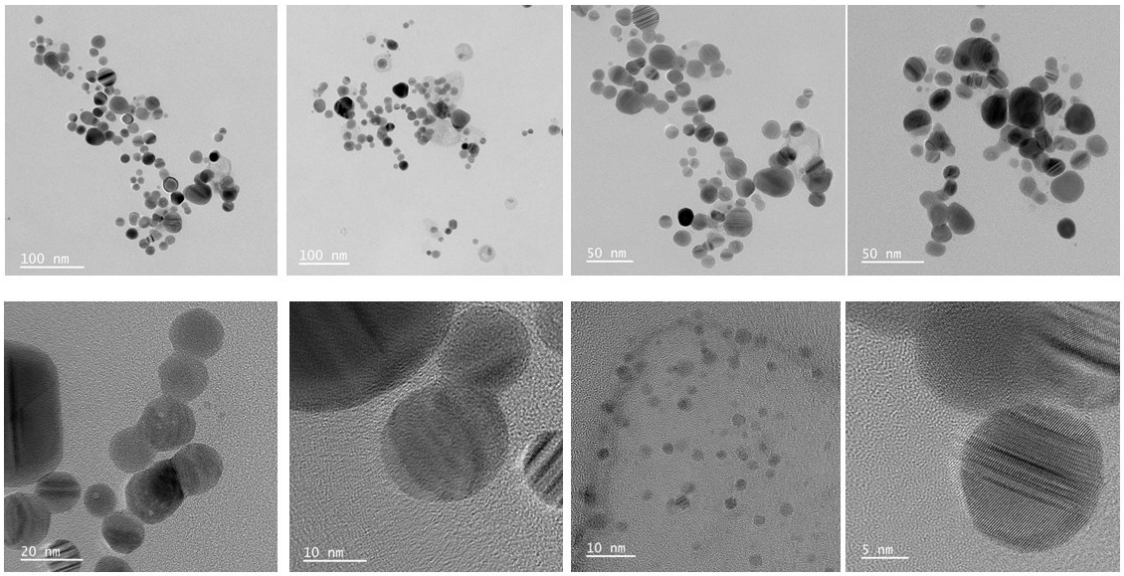




Fonte: A autora, 2021.

As análises de MET (Figura 137), das nanopartículas de prata indicam partículas predominantemente esféricas e com distribuição de tamanho aproximado de 20 nm.

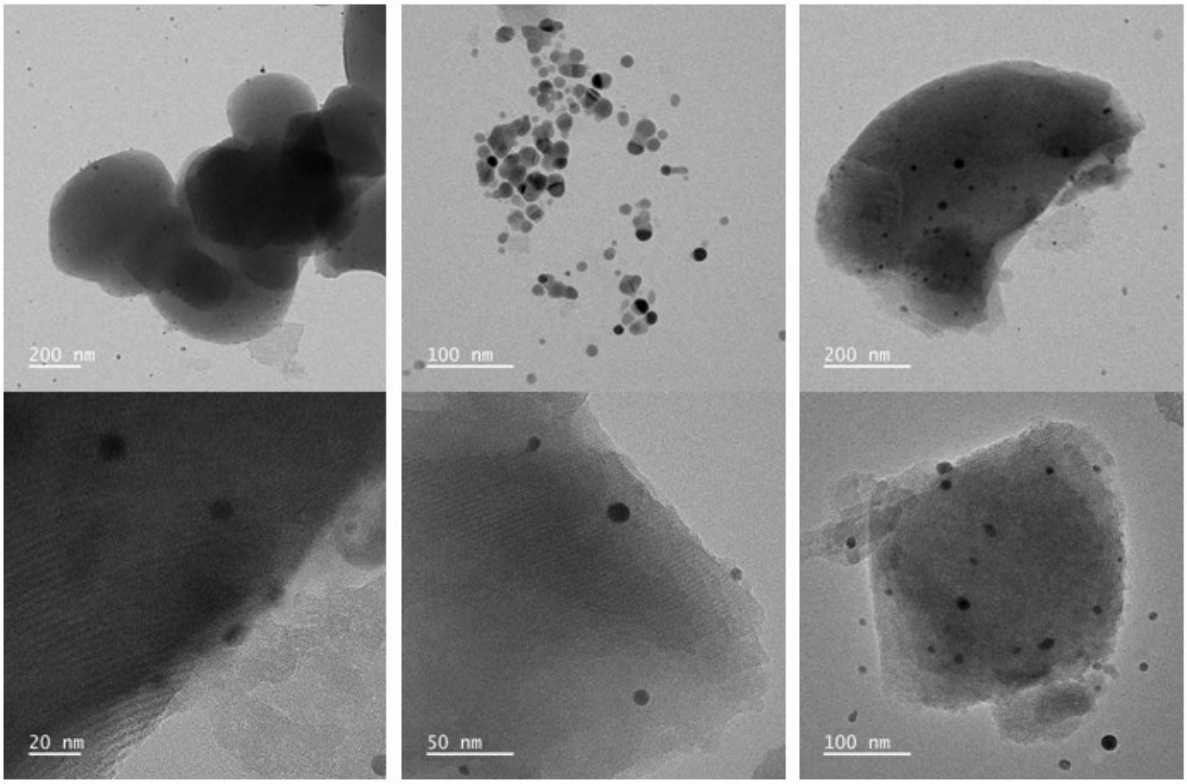
Figura 137: Microscopias eletrônicas de transmissão das AgNPs preparadas com PVA como estabilizador e $NaBH_4$ como agente redutor.



Fonte: A autora, 2021.

Essas nanopartículas foram suportadas na MCM-41 pelo método de impregnação úmida visando aproveitar a alta S_{BET} desse material sintetizado previamente para os testes posteriores na catálise plasmônica. Desta forma, foram realizadas análises de MET para a observação das nanopartículas na sílica mesoporosa. Na Figura 138 pode-se observar que as AgNPs estão dispersas na MCM-41.

Figura 138: Microscopias eletrônicas de transmissão das AgNPs-MCM-41.



Fonte: A autora, 2021.

5.7. Estudos de catálise plasmônica com os corantes azul de metileno e violeta cristal

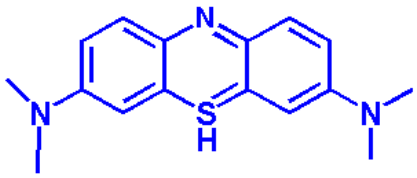
Inicialmente a intenção foi degradar, por catálise plasmônica, os corantes azul de metileno e alaranjado de metila, corantes utilizados anteriormente durante as pesquisas com materiais adsorventes.

Porém observou-se uma descoloração muito baixa para o alaranjado de metila (menor que 3%). Após a caracterização do potencial zeta das nanopartículas sintetizadas, todas com potenciais negativos em pH 5,5, concluiu-se que as NPs deveriam ser investigadas para a degradação de corantes catiônicos e, assim, foram selecionados o azul de metileno (Figura 139) e o violeta cristal, iniciou-se os estudos com as nanopartículas Au_r04.

Como testes preliminares verificaram-se a ausência de descoloração dos corantes escolhidos no sistema formado pelas Au_r04NP e as diferentes fontes de luz

utilizadas (lâmpada LED e UV). Dessa forma, foi adicionado um redutor para a avaliação no aumento do percentual de descoloração. Nessa tese, a condição estudada inicialmente foi de $3{,}3\times10^{-7}$ mols de azul de metileno e $1{,}96 \times 10^{-5}$ mols de $NaBH_4$, uma relação molar de $NaBH_4$/AM de aproximadamente 60. Com esta condição, observou-se que a descoloração passou a ocorrer e num tempo bem curto.

Figura 139: Molécula do corante azul de metileno.



Azul de metileno

Fonte: A autora, 2023.

Na presença de $NaBH_4$, sem nanopartícula, não houve mudança na cor das soluções de azul de metileno, mas ao adicionar uma pequena quantidade de nanopartículas de Au, a intensidade de absorção diminuiu inteiramente em segundos, como observado na Tabela 44.

A partir da análise da Tabela 44, observa-se que as nanopartículas Au_r04, Au_r08 e Au_r16 promovem uma rápida descoloração do corante azul de metileno quando adicionadas ao sistema, enquanto a nanopartícula Au_r24 não apresenta esse efeito. Não foi observada descoloração nos sistemas contendo azul de metileno e $NaBH_4$ na ausência de nanopartículas e nem nos sistemas contendo nanopartículas e azul de metileno sem $NaBH_4$. Um teste adicional realizado com 0,5 mL de $NaBH_4$, mas sem a presença de nanopartículas, confirmou o papel das nanopartículas como catalisadores no processo. Outro experimento, realizado com a presença de nanopartículas, mas sem $NaBH_4$, demonstrou a necessidade da presença simultânea tanto das nanopartículas quanto do $NaBH_4$ para a redução eficiente do corante em questão.

Tabela 44: Testes de catálise plasmônica realizados para a descoloração do corante azul de metileno utilizando AuNPs preparadas com citrato.

Entrada	Relação cit/Au	Tempo de descoloração (s)
1	4	4
2	8	6
3	16	14
4	24	Maior que 7.200
5	Sem nanopartícula	Maior que 7.200
6	4 (sem $NaBH_4$)	Maior que 7.200

Condições dos testes: [AM]= 1×10^{-5} mol L^{-1}, volume do corante = 33 mL; volume de NPAu = 0,5 mL (Au_r04); [$NaBH_4$]= 0,039 mol L^{-1}, volume = 0,5 mL; H_2O = 1 mL; V_{total}= 35 mL, pH = 5,5; lâmpada= luz ambiente, temperatura= 25°C .

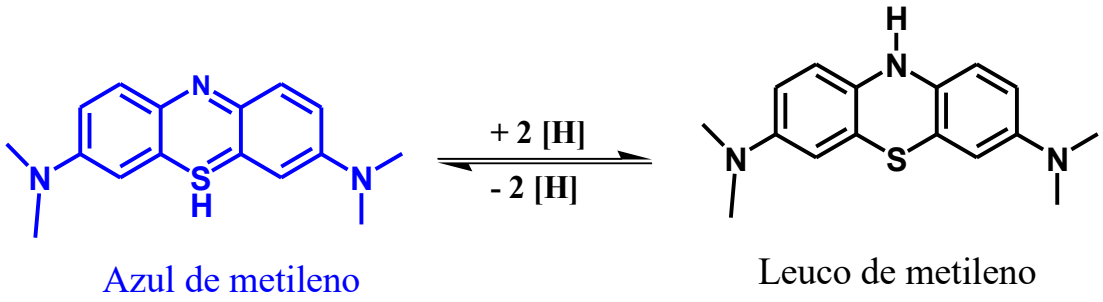
Fonte: A autora, 2022.

Um teste semelhante à entrada 01, com uso da Au_r04, foi realizado com uso do citrato de sódio (concentrações até 0,078 mol L^{-1}) como agente redutor (no lugar do $NaBH_4$), mas não ocorreu descoloração do azul de metileno.

Assim, o azul de metileno junto ao $NaBH_4$, sem nanopartículas, aparentemente não forma o derivado leuco de metileno. Outra possibilidade envolve considerar uma reação muito lenta, não detectável até 3 h.

No entanto, ao acrescentar as AuNPs essa reação ocorre com muita rapidez, sendo possível que a nanopartícula funcione como um eficiente transferidor de elétrons. No trabalho de Ganapuram *et al.*, 2015, a atividade catalítica das nanopartículas de ouro foi testada na redução do azul de metileno ao leuco metileno, na presença de excesso do $NaBH_4$. Neste caso, a condição de [AM] = 1 mM e [$NaBH_4$] = 10mM, permitiu a conversão em 9 min. Os autores indicaram que o processo de redução foi considerado acelerado na presença de nano colóides de ouro que mostrou uma rápida diminuição na intensidade de absorção do azul de metileno, pois as AuNPs ajudam na transmissão de elétrons do $NaBH_4$ (doador) para o azul de metileno (aceptor). Dentro desta ideia, as AuNPs aceitam elétrons dos íons BH_4^- nucleofílicos e transmite-os ao azul de metileno, de natureza eletrofílica em relação às AuNPs (Figura 140).

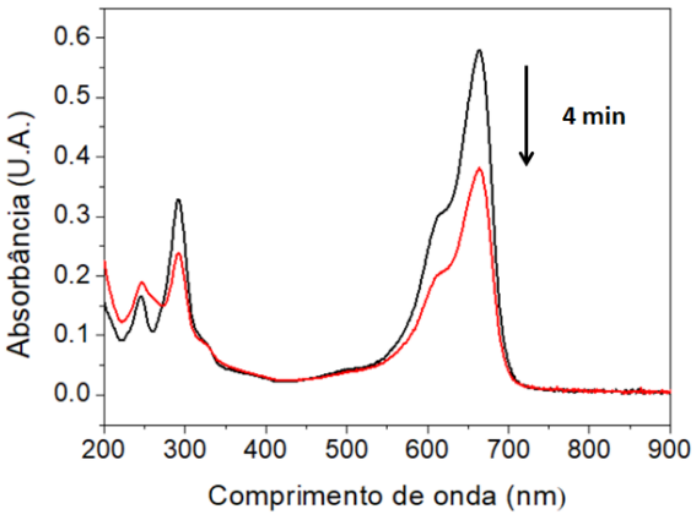
Figura 140: Reação de equilíbrio entre a molécula do corante azul de metileno e o leuco metileno.



Fonte: A autora, 2023.

De forma a possibilitar o melhor acompanhamento da reação, optou-se por diminuir a taxa de reação pela diminuição da razão molar entre $NaBH_4$ e azul de metileno de aproximadamente 10, com a Au_r04. Com isso foi possível acompanhar melhor a reação. Em 4 minutos a descoloração foi de 34,5%, como pode ser observado na Figura 141.

Figura 141: Espectro UV-vis na redução catalítica do azul de metileno para leuco metileno com Au_r04.



Fonte: A autora, 2023.

Porém, essa descoloração foi apenas temporária, e após algum tempo a cor do azul de metileno retorna. Sendo assim, não ocorre a clivagem da molécula, mas

apenas um reordenamento das ligações pi, devido ao ataque de íons H^- ao sítio cromóforo. No entanto, o equilíbrio é reversível através da oxidação do mesmo sítio. O efeito do O_2 atmosférico na oxidação do leuco e regeneração do azul de metileno foi testada em reações de controle em atmosfera inerte de argônio, mas mesmo assim, observou-se a reversibilidade da reação.

As taxas das reações direta e inversa do equilíbrio AM ⇌ leuco, são influenciadas pelo tipo de NPs utilizadas, de acordo com o metal, o tempo de retorno é diferente do leuco para azul de metileno. Comparou-se a nanopartícula Au_r04 com a AgNP.

Tabela 45: Tempo de retorno do equilíbrio azul/ leuco de acordo com a nanopartícula estudada.

Nanopartícula metálica	Tempo de retorno do L.M. para A.M. (s)
Ag	4159
Au_r04	7678

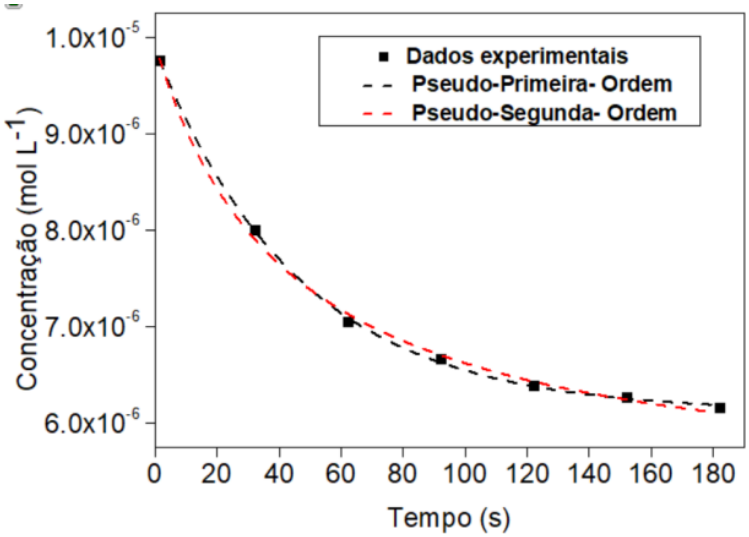
Condições dos testes: [AM]= 1×10^{-5} mol L^{-1}, volume do A.M. = 2,9 mL; volume da Au = 0,5 mL; [$NaBH_4$] = 0,039 mol L^{-1}, volume = 0,1 mL; V_{total} = 3,5 mL, pH = 5,5; lâmpada = ambiente, temperatura = 25°C.

Fonte: A autora, 2023.

Do ponto de vista da interação NP-corante, é possível considerar que as nanopartículas metálicas são ácidos macios e interagem bem com o enxofre, contido na molécula do azul de metileno, base de Lewis macia. Assim, com o uso das nanopartículas de Au, considerado um sítio mais macio do que o Pd^0 e Ag^0, ocorre um tempo de retorno mais rápido em relação à Ag. Porém, outras considerações são necessárias para entender a possível função das nanopartículas nessa redução.

Alguns trabalhos que estudaram a degradação do azul de metileno por catálise plasmônica demonstraram que a taxa de reação de degradação desse corante com nanopartículas de Au (Paul *et al.*, 2015) e com Ag (Mehata, 2021 e Devi *et al.*, 2022) obedeceu a cinética de reação de pseudo-primeira ordem, e nessa tese foi encontrada a mesma cinética, com R^2 de 0,99937, e um k_1 = 0,02 s^{-1} como se pode observar na Figura 142.

Figura 142: Cinética de descoloração do azul de metileno por catálise plasmônica usando Au_r04.

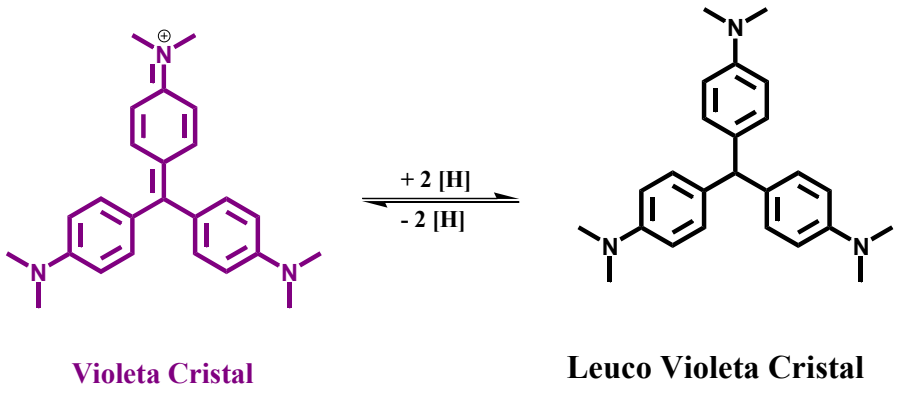


Condições: 0,5 mL do corante [AM]= $5x10^{-5}$mol L^{-1}, junto a 0,5 mL de $NaBH_4$com concentração de 0,1 mM, 0,5 mL da Au_r04 e 1,4 mL de água destilada.

Fonte: A autora, 2023.

O violeta cristal é um corante também catiônico e possui a forma Leuco, como pode ser observado na Figura 143, porém muitos testes foram realizados, e não se observou o retorno da coloração por pelo menos 7 dias. Então, iniciou-se o estudo da descoloração do violeta cristal, onde foi possível obter resultados mais efetivos sobre a possível degradação via catálise plasmônica. Todos os resultados foram realizados em duplicata. O redutor para esses novos testes foi o bissulfito de sódio ($NaHSO_3$) escolhido por ter um potencial padrão de redução maior que do citrato de sódio (E° = -0,180 V), portanto, um agente redutor mais fraco que borohidreto de sódio (E° = -0,481 V).

Figura 143: Reação de equilíbrio entre a molécula do corante violeta cristal e o leuco violeta cristal.



Fonte: A autora, 2023.

A Tabela 46 apresenta os resultados dos testes com as nanopartículas de ouro e prata, observa-se que a lâmpada UV é eficiente na descoloração do violeta cristal e junto à nanopartícula obtém-se um resultado de 19,5% após 3 h. A nanopartícula de Ag alcançou um melhor resultado, com uso da lâmpada LED branca e destaca-se o resultado com o uso da Ag_NP com uso da lâmpada branca à 60 °C.

Tabela 46: Resultados dos testes de degradação do corante violeta cristal.

Nanopartícula	Tipo de Lâmpada	Relação molar V.C./$NaHSO_3$	Temperatura °C	Descoloração %
Au_r04	Escuro	-	25	4,4
Au_r04	Bancada	-	25	6,6
Au_r04	Lâmpada UV	-	25	19,5
sem np	Lâmpada UV	-	25	15,0
Ag	Bancada	0,4	60	13,0
Ag	Lâmpada Branca	0,4	60	**40,9**
Ag	Bancada	2,2	60	9,1
sem np	Bancada	2,2	60	1,9

Ag	Lâmpada Branca	2,02	60	17,1
sem np	Lâmpada Branca	2,02	60	1,6

Condições dos testes: [V.C.]= 1×10^{-5}mol L^{-1} , volume = 33 mL; V_{total} = 35 mL, pH = 5,5.

Fonte: A autora, 2022.

Esses resultados são preliminares, porém algumas conclusões já podem ser tiradas. Por exemplo, há efeito catalítico com o uso dessas nanopartículas na descoloração dos corantes analisados e, também, ocorre influência das lâmpadas na eficiência da descoloração. Sendo assim, é possível envolver aspectos da catálise plasmônica.

O trabalho de Devi *et al.*, 2022, propõe três mecanismos prováveis para remoção de cor de corantes por nanopartículas plasmônicas:

(i) Conversão dos corantes em sua forma leuco como resultado de redução ou por aumento do pH (Vijayan *et al.*, 2016),

(ii) Adsorção dos corantes sobre as nanopartículas devido à alta área superficial,

(iii) Degradação dos corantes pelos elétrons “quentes” produzidos como resultado da transição intrabanda de elétrons devido a RPSL das NPs (Sarina *et al.*, 2013).

Nesse mesmo trabalho, os autores indicam que o terceiro mecanismo parece ser operacional na degradação do verde de malaquita e o azul de metileno por AgNPs. As AgNPs preparadas através de *S. illicifolium* também apresentam carga de superfície negativas ($\zeta<0$). Devido às interações eletrostáticas entre corantes catiônicos e cargas negativas nas AgNPs, as moléculas de corante são adsorvidas na superfície de AgNPs. Isso leva a uma diminuição acentuada na concentração dos corantes, que é seguida por redução na interface por elétrons “quentes” disponíveis na superfície das AgNPs devido à ressonância plasmônica. Os autores explicam que o oxigênio molecular presente na água absorve os elétrons da superfície durante a excitação plasmônica e é convertido em ânion radical superóxido ($\cdot O_2^-$), o qual podem também reagir com a água para produzir ambos os radicais hidroxila ($\cdot OH$) e

hidroperoxila ($\cdot HO_2$). Os buracos criados na banda 5sp, dissociam a água em H^+ e OH^- e o íons OH^- são eventualmente convertidos em um radicais hidroxila ($\cdot OH$). Todos esses três radicais fotogerados desmineralizam os corantes complexos. Nesse mesmo trabalho os autores indicam que pesquisas futuras usando outras nanopartículas plasmônicas são necessárias para substanciar o mecanismo de degradação do corante.

Nessa tese, pode-se concluir que a conversão do corante em sua forma leuco como resultado do aumento do pH não é o mecanismo ideal para a explicação do fenômeno pois o pH foi monitorado ao longo das reações e não foi observada mudança nesse parâmetro e a redução só ocorre com a presença tanto do redutor, quanto da nanopartícula. O segundo mecanismo proposto, relacionado à adsorção de corantes sobre as nanopartículas devido à alta área superficial também não parece ser a explicação ideal, visto que, apenas a nanoparticula não é suficiente para a descoloração do corante.

Sendo assim, volta-se ao trabalho de Baffou, 2014, e complementa-se com o trabalho de Devi, 2022, sendo possível assumir o aumento de temperatura fotoinduzido pelas NPs e a transferência de calor para um reagente adjacente, ou o aumento do campo óptico próximo na vizinhança da NP, aumentando a taxa de fótons “sentidos” por um reagente adjacente ou a taxa de “elétrons quentes” fotoinduzidos gerados e transferidos para um reagente próximo. Porém, mais testes e algumas outras técnicas (como a microscopia óptica de campo próximo) devem ser realizados a fim de comprovar essas possibilidades.

A simples redução do corante, não é um resultado a ser descartado, pois outros tipos de reações de redução têm sido bastante investigados, com a utilização de nanopartículas plasmônicas como catalisadores, principalmente relacionado com a redução de nitrocompostos e alcenos e alcinos.

CONCLUSÕES

Foram analisadas duas metodologias de aminação da sílica mesoporosa do tipo MCM-41, uma com uso de reagentes menos agressivos, com uso de etanol, e a outra com uso do tolueno, sendo essa segunda metodologia, mais eficiente para a funcionalização da MCM-41, pois de acordo com o DRX os poros foram menos modificados. Os padrões de DRX das amostras funcionalizadas apresentaram o pico característico principal da MCM-41 cujo índice é referente ao plano (100), porém não apresentaram os picos referentes aos planos (110), (200). Sendo assim, a MCM-41 pura sintetizada se mostrou com alto grau de ordenação estrutural, enquanto os materiais contendo amina apresentaram uma redução nesse ordenamento. Comparando ainda as duas metodologias, as curvas termogravimétricas (TG/DTG) da MCM-41-NH_2-01 apresentou uma menor porcentagem de material orgânico incorporado e MCM-41-NH_2-02 se mostrou um melhor adsorvente.

O desenvolvimento de um compósito a partir de óxido de ferro verde preparado com extratos de chá preto, ancorado à sílica mesoporosa MCM-41 amino funcionalizada, pelo segundo método, mostrou capacidade de adsorção superior em relação aos componentes individuais, mostrando que múltiplos sítios de adsorção atuam na interação eletrostática com o corante, tais como, grupos amino, superfície de sílica e óxido de ferro, que são carregados positivamente em pH ácido. Além disso, os compostos de polifenóis do chá aumentaram a afinidade por meio de interações π-π com os anéis aromáticos do corante. O comportamento dinâmico e de equilíbrio do processo foi investigado através de modelos cinéticos e isotérmicos, os quais indicaram um processo controlado por reação de primeira ordem, melhor ajustado pelas isotermas de Langmuir e Freundlich, com capacidade máxima de adsorção de 154,2 mg g^{-1} a 25 °C. Os dados relatados mostram as propriedades de adsorção promissoras do composto multicomponente preparado através de uma abordagem verde.

Com base nos resultados deste trabalho, ^{AB}Fe preparado por síntese verde com extrato de sementes de baga de açaí (*E. oleracea Mart.*) de resíduo agroindustrial, mostrou-se um material adsorvente promissor para remoção de corantes catiônicos de soluções aquosas. O material é um adsorvente de baixo custo e ambientalmente amigável. Vários parâmetros experimentais, incluindo pH da solução, dosagem de

adsorvente, tempo de contato, concentração inicial de corante e temperatura, tiveram influência na adsorção de MB usando o adsorvente desenvolvido. A condição otimizada foi temperatura de 70 °C, pH de 10, tempo de contato de 180 min, resultando na capacidade máxima de adsorção de 192,13 mg g^{-1} a 25 °C e 531,8 mg g^{-1} a 70 °C. As sete diferentes isotermas foram analisadas e de acordo com o menor somatório de erros, foi selecionada a isoterma que melhor modelou o sistema MB-^{AB}Fe. Verificou-se que os dados da isotérmica de adsorção se ajustam bem com o modelo de Fritz-Schülnder (F-S). Os processos cinéticos foram preferencialmente descritos pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Além disso, os cálculos termodinâmicos demonstraram a natureza favorável, espontânea e endotérmica da reação de adsorção.

As nanopartículas de ouro foram sintetizadas com sucesso pelo método de síntese “verde”, enquanto a Ag e o Pd necessitaram do uso de produtos químicos para sua redução e estabilização, sendo a β-ciclodextrina um material que estabiliza nanopartículas bem pequenas, em torno de 2 nm para as PdNPs. O citrato se mostrou um bom agente redutor, porém não tão bom estabilizante, visto que o aumento da razão citrato/Au em razões maiores que 4, não favoreceu a estabilidade das nanopartículas formadas. O melhor extrato para a síntese das AuNPs é o extrato de *Alpinia zerumbet*, devido a estabilidade desse material. As nanopartículas Au_04 e AgNP mostraram atividade na redução dos corantes estudados, porém mais testes são necessários para melhor compreensão da interação dessas NP, a luz, as moléculas a serem degradadas e redutores presentes no meio de reação.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Pretende-se continuar os estudos de adsorção com materiais magnéticos preparados com extratos de plantas, para aplicação na remoção de herbicidas como o 2,4-D ou glifosato.

Pretende-se preparar nanopartículas bimetálicas de Au_Pd com o extrato de *Alpinia zerumbet.*

Mais testes precisam ser realizados a fim de aumentar a eficiência de degradação de corantes usando a catálise plasmônica. Para isso, testes com todas as nanopartículas devem ser realizados, incluindo a avaliação das nanopartículas bimetálicas, da nanopartícula de Ag suportada na MCM-41 e da nanopartícula de Au e síntese com o uso do extrato de *Alpinia zerumbet* Além disso, a seleção do comprimento de onda da lâmpada branca também poderá mostrar resultados promissores para futuras publicações.

Entre as reações redox catalisadas por metais, a redução de compostos nitroaromáticos é uma das mais importantes. A redução do 4-nitrofenol tem interesse porque este é um conhecido subproduto de pesticidas, herbicidas e o seu produto de redução, o 4-aminofenol, é um composto bem menos poluente além de ser o precursor na síntese de alguns fármacos.

Essas nanopartículas desenvolvidas também podem ser usadas para reações realizadas em condições brandas como temperatura e pressão ambiente, utilizando solventes benignos, como a água. As nanoparticulas bimetálicas (Au_Pd) inclusive foram utilizadas em reações de Suzuki-Miyaura, reagindo com haletos de arila e ácidos arilborônicos em meio básico promovidas pela luz. As nanopartículas apresentaram atividade catalítica em água e as reações foram conduzidas em condições brandas e ambientalmente amigáveis.

Sendo assim, essa tese abre possibilidades para o emprego dessas nanopartículas em diferentes reações como as citadas acima.

REFERÊNCIAS

ABDELFATAH, A. M. *et al.Green Synthesis of Nano-Zero-Valent Iron Using Ricinus Communis Seeds Extract: Characterization and Application in the Treatment of Methylene Blue-Polluted Water*. ACS Omega. 2021. v. 6, p. 25397–25411. DOI: https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03355. Acesso em: 7 jan. 2024.

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil. Disponível em: https://www.abit.org.br. Acesso em: 7 jan. 2024.

ADAMS, F. C.; BARBANTE, C*. Nanoscience, nanotechnology and spectrometry.* Spectrochimica Acta Part *B:* Atomic Spectroscopy. 2013. v. 86, p. 3-13. Department of Chemistry, University of Antwerp, B-2610 Wilrijk, Belgium. DOI: https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.04.008. Acesso em: 7 jan. 2024.

AHMAD, N. *et al. Rapid Synthesis of Silver Nanoparticles Using Dried Medicinal Plant of Basil*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2010. v. 81, p. 81–86. DOI: https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.06.029. Acesso em: 7 jan. 2024.

AHMED, S. *et al. A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications-a green expertise*.Journal of Advanced Research. 2016. v. 7, n. 1, p. 17-28.

AKKINI, T. D. *et al. Green synthesis of plasmonic nanoparticles using Sargassum ilicifolium and application in photocatalytic degradation of cationic dyes.* Environmental Research. 2022. v. 208. DOI: https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112642. Acesso em: 7 jan. 2024.

ALBAYATI, T. M.; ALWAN, G. M.; SABAH, O. *High Performance Methyl Orange Capture on Magnetic Nanoporous MCM-41 Prepared by Incipient Wetness Impregnation Method*. Korean Journal of Chemical Engineering. 2017. v. 34, no. 1, p. 259–265. DOI: https://doi.org/10.1007/s11814-016-0231-2. Acesso em: 7 jan. 2024.

ALIZADEH, K.; KHALEDYAN, E.; MANSOURPANAH, Y. *Synthesis and Application of Amin-Modified Fe_3O_4@MCM-41 Core-Shell Magnetic Mesoporous for Effective Removal of Pb^{2+} Ions from Aqueous Solutions and Optimization with Response Surface Methodology*. Jul. 2018. v. 3 no. 3: p. 243–253. DOI: https://doi.org/10.22090/jwent.2018.03.005. Acesso em: 7 jan. 2024.

ALIZADEH, N.; BESHARATI, N. *Removal of Cationic Dye Methylene Blue (MB) from Aqueous Solution by Coffee and Peanut husk Modified with Magnetite Iron Oxide Nanoparticles*. 2017. Accepted August 29th, 2018. DOI: http://dx.doi.org/10.29356/jmcs.v62i3.433. Acesso em: 7 jan. 2024.

ALMEIDA, A.-S. de; SILVA BENTES, J. L. da; CORREA, A. Jr. *Síntese de nanopartículas – revisão de literatura. Nanoparticle synthesis – literature review. Revista Agrária Acadêmica*. Agrarian Academic Journal 2021. v. 4, no. 2. DOI: 10.32406/v4n2/2021/53-69/agrariacad . Acesso em: 7 jan. 2024.

ALMEIDA, C. A. P. *Caracterização Do Lutito Barro Branco e Avaliação de Sua Capacidade Como Adsorvente de Corantes Usando o Azul de Metileno Como Modelo*. 2005. 179 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, 2005.

ALOTHMAN, Z. A. *A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials*. Dez. 2012. p. 2874–2902. DOI: https://doi.org/10.3390/ma5122874. Acesso em: 7 jan. 2024.

AL-TOHAMY, R. *et al. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety*. Ecotoxicology and Enviroment Safety. 2022. v. 231. Biofuels Institute, School of the Environment and Safety Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160. Acesso em: 5 jan. 2024.

AL-ZABAN, M. I.; MAHMOUND, M. A.; ALHARBI, M. A. *Catalytic degradation of methylene blue using silver nanoparticles synthesized by honey.* Saudi Journal of Biological Sciences. 2021. v. 28, p. 2007-2013. Biology Department, College of Science, Princess Nourah Bint Abdulrahman University, Riyadh 11671, Saudi Arabia. DOI: https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2021.01.003. Acesso em: 7 jan. 2024.

BAFANA, A.; SARAVANA, S. D.; CHAKRABARTI, T. *Azo Dyes :* Past , Present and the Future. Set. 2011. p. 350–370. https://doi.org/10.1139/A11-018. Acesso em: 7 jan. 2024.

BAFFOU, G.; QUIDANT, R. Nanoplasmonics for chemistry. *Chemical Society Reviews*. 2014. p. 1-10. DOI: https://doi.org/10.1039/C3CS60364D. Acesso em: 7 jan. 2024.

BECK, J.S. *et al.* 1992. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *Journal of the American Chemical Society*. v. 114, no. 27, p. 10834–43. DOI: https://doi.org/10.1021/ja00053a020. Acesso em: 7 jan. 2024.

BHATTACHARYYA, S.; LELONG, G.; SABOUNGI, M.-L. Recent Progress in the Synthesis and Selected Applications of MCM-41: A Short Review. *Journal of Experimental Nanoscience*. 2006. v. 1, p. 375–95. DOI: https://doi.org/10.1080/17458080600812757. Acesso em: 7 jan. 2024.

BHARAGAVA, R.N., MANI, S. Exposure to crystal violet, its toxic, genotoxic and carcinogenic effects on environment and its degradation and detoxification for

environmental safety. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 237, 71–104. 2016. DOI: 10.1007/978-3-319-23573-8_4.

BIBBY, A.; MERCIER, L. *Adsorption and Separation of Water-Soluble Aromatic Molecules by Cyclodextrin-Functionalized Mesoporous Silica*. Green Chemistry. 2003. v. 5, p. 15–19. DOI: https://doi.org/10.1039/b209251b. Acesso em: 7 jan. 2024.

BINDHU, M. R.; UMADEVI, M. *Antibacterial and Catalytic Activities of Green Synthesized Silver Nanoparticles*. Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015. v. 135, p. 373–78. DOI: https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.07.045. Acesso em: 7 jan. 2024.

BISHNOI, S.; KUMAR, A.; SELVARAJ, R. Facile synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles using inedible Cynometra ramiflora fruit extract waste and their photocatalytic degradation of methylene blue dye Materials Research Bulletin. 2018. v. 97, p. 121-127. Department of Biotechnology, Manipal Institute of Technology, Manipal University, Manipal, Karnataka 576104, India. DOI: https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.040. Acesso em: 7 jan. 2024.

BOLADE, O. P.; WILLIAMS, A. B.; BENSON, N. U. Green synthesis of iron-based nanomaterials for environmental remediation: A review. *Environ Nanotechnol Monit Manag*. 2020. v. 13. DOI: https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100279. Acesso em: 7 jan. 2024.

BONETTO, L. R. *Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã*. 2016. 153 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, 2016.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÀVILA, H. E. *Adsorption Process for Water Treatment and Purification*. Aguascalientes: Springer Cham, 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n° 5, de 28 de setembro de 2017. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF. Set. 2017. Seção 1, p. 142.

CONAMA (Brasil). Resolução n° 357, de 17 de março de 2005. *Diário Oficial da União,* Brasília, DF, n. 53, p.58-63, mar. de 2005.

CAMARA, A. de R. *Biossensor e Dispositivo Eletro-óptico em Fibras Ópticas Especiais.* 2015. 146 f. Tese (Doutorado em Física) – Pontifíca Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

CÂMARA, A. M. *Corantes azo :* Características gerais , aplicações e toxicidade. 2017. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Nutrição) - Curso de Nutrição, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

CARONI, A. L. P. F. *Estudo de Adsorção de Tetraciclina Em Partículas de Quitosana.* 2009. 145 f. Tese (Doutorado em Química), Centro de Ciências Exatas e Da Terra, Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte, Natal-RN, 2009.

CARVALHO, S. S. F.; CARVALHO, N. M. F. Dye Degradation by Green Heterogeneous Fenton Catalysts Prepared in Presence of Camellia sinensis. *Journal of Environmental Management*. 2017. v. 187, p. 82–88. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.11.032. Acesso em: 7 jan. 2024.

CARVALHO, S. S. F.; CARVALHO, N. M. F. Dye degradation by green heterogeneous Fenton catalysts prepared in presence of Camellia sinensis. *J Environ Manage.* 2017. v. 187, p; 82–88. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.11.032. Acesso em: 7 jan. 2024.

CARVALHO, S. S. F.; CARVALHO, N. M. F. Dye degradation by green heterogeneous Fenton catalysts prepared in presence of Camellia sinensis. *J Environ Manage*. 2017. v. 187, p. 82–88. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.11.032. Acesso em: 7 jan. 2024.

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. de. Estudo Da Fotocatálise Heterogênea Sobre Ti/TiO2 Na Descoloração de Corantes Sintéticos. *Quimica Nova*. 2009. v. 32, p. 2423–28. DOI: https://doi.org/10.1590/s0100-40422009000900035. Acesso em: 7 jan. 2024.

CLARK, M. *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes*. [S.l.]: Elsevier, 2011.

COONEY, D. O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Florida: CRC Press, 1999.

COSTA, J. A. S. *et al. Recent progresses in the adsorption of organic, inorganic, and gas compounds by MCM-41 based mesoporous materials*. Microporous and Mesoporous Materials. 2020. 2020. v. 291. CICECO, Department of Chemistry, University of Aveiro, 3810-193, Aveiro, Portugal. DOI: https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109698. Acesso em: 6 jan. 2024.

COSTA, L. R. de C. *Avaliação da adsorção de tetraciclina em adsorvente convencional e modificado com cloreto de ferro, sulfato de cobre e peróxido de hidrogênio: análise regenerativa e aplicação em matriz aquosa real.* 2019. 125 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2019.

CRINI, G.; BADOT, P.-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Prog Polym Sci*, 2008. v. 33, p. 399–447.

CRINI, G.; MORCELLET, M. Synthesis and Applications of Adsorbents Containing Cyclodextrins. *Journal of Separation Science*. 2002. v. 25, p. 789–813. DOI: https://doi.org/10.1002/1615-9314(20020901)25:13<789::AID-JSSC789>3.0.CO;2-J. Acesso em: 7 jan. 2024.

DAI, X. *et al.* Amino-Functionalized MCM-41 for the Simultaneous Electrochemical Determination of Trace Lead and Cadmium. *Electrochimica Acta.* 2014. v. 144 (October): p. 161–67. DOI: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.093. Acesso em: 7 jan. 2024.

DARUICH, C. de S.; RIBEIRO NOGUEIRA, B.; ROSTELATO, M. E. C. M. *Review of the methodologies used in the synthesis gold nanoparticles by chemical reduction.* Journal of Alloys and Compounds. Ago. 2019. v. 798, p. 714-740. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Avenida Professor Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, São Paulo SP, 05508-000, Brazil. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.153. Acesso em: 7 jan. 2024.

DEL RIO, D. *et al. HPLC-MSn* Analysis of Phenolic Compounds and Purine Alkaloids in Green and Black Tea. J. *Agric. Food Chem*, 2004. v. 52, p. 2807−2815.

DEVI, T.A. *et al. Green synthesis of plasmonic nanoparticles using Sargassum ilicifolium and application in photocatalytic degradation of cationic dyes.* Environmental Research, v. 208, 2022,112642. DOI: https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112642. Acesso em: 7 jan. 2024.

DUTTA, S.; BHATTACHARJEE, J. *A comparative study between physicochemical and biological methods for effective removal of textile dye from wastewater.* Development in Wastewater Treatment Research and Processes. 2021. p. 1-21. Department of Biotechnology, Haldia Institute of Technology, Haldia, West Bengal, India. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85657-7.00003-1. Acesso em: 6 jan. 2024.

DUTTA, S. *et. al*. *Application of Response Surface Methodology for preparation of low-cost adsorbent from citrus fruit peel and for removal of Methylene Blue.* Desalination, 2011. v. 275, p. 26-36, ISSN 0011-9164, https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.02.057. . Acesso em: 6 jan. 2024.

EBRAHIMINEZHAD, A. *et al. Plant-mediated synthesis and applications of iron nanoparticles*. Mol Biotechnol. 2018. v. 60, p. 154–168. DOI: https://doi.org/10.1007/s12033-017-0053-4 . Acesso em: 7 jan. 2024.

FAN, J. *et al. Rapid Decolorization of Azo Dye Methyl Orange in Aqueous Solution by Nanoscale Zerovalent Iron Particles*. 2009. v. 166, p. 904–10. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.091. Acesso em: 7 jan. 2024.

FECHINE, P. B. A. *Avanços no desenvolvimento de nanomateriais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/55633. Acesso em: 7 jan. 2024.

FERNADES, B. A. P. *et al.* O pKa de Indicadores Ácido-Base e Os Efeitos de Sistemas Coloidais. *Quimica Nova*. 2006. v. 29, p. 600–606. DOI: https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000300032. Acesso em: 7 jan. 2024.

FEYNMAN, R. P. *There's Plenty of Room at the Bottom.* Engineering and Science. 1960. v. 23, p. 22-36. . ISSN 0013-7812.

FONSECA, A. P. da M. *et al. Polyphenols from food by-products: an alternative or complementary therapy to IBD conventional treatments*. Food Res Int. 2021. v. 140. DOI: https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.110018. Acesso em: 7 jan. 2024.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. *Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems*. Chemical Engineering Journal. 2010. v. 156, p. 2–10. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013. Acesso em: 7 jan. 2024.

FRANCO, R. T. *et al. Green synthesis of iron oxides and phosphates via thermal treatment of iron polyphenols synthesized by a Camellia sinensis extract*. Inorg Chem. 2021. v. 60, p. 5734– 5746. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03794. Acesso em: 7 jan. 2024.

FREITAS, G. de B. *et al. Antidiabetic efect of euterpe oleracea mart. (açaí) extract and exercise training on high-fat diet and streptozotocin-induced diabetic rats: A positive interaction*. PLoS One. 2018. v. 13, p. 1–19. DOI: https://doi.org/10.1371/journal.pone.0199207. Acesso em: 7 jan. 2024.

GELLÉ, A.; MOORES, A. *Plasmonic nanoparticles: Photocatalysts with a bright future.* Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. Fev. 2019. v. 15, p. 60-66. Centre for Green Chemistry and Catalysis, Department of Chemistry, McGill University, 801 Sherbrooke Street West, Montreal, QC, H3A 0B8, Canada. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.10.002. Acesso em: 7 jan. 2024.

GHAFFARI-MOGHADDAM, M.; HADI-DABANLOU, R. Plant Mediated Green Synthesis and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Using Crataegus Douglasii Fruit Extract. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 2014. v. 20, p. 739–44. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.005. Acesso em: 7 jan. 2024.

GOUBERT-RENAUDIN, S. *et al.* Synthesis of dithiocarbamate-functionalized mesoporous silica-based materials: interest of one-step grafting. *New Journal of Chemistry*. 2008. p. 1-10. DOI: https://doi.org/10.1039/B811780B. Acesso em: 7 jan. 2024.

GRASSESCHI, D.; SANTOS, D.P. Manomateriais plasmônicos: parte i. fundamentos da espectroscopia de nanopartículas e sua relação com o efeito sers. *Quim. Nova.* 2021. v. 43, no. 10, p. 1463-1481. DOI: http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.2017062. Acesso em: 7 jan. 2024.

GROISS, S. *et al.* Structural Characterization, Antibacterial and Catalytic Effect of Iron Oxide Nanoparticles Synthesised Using the Leaf Extract of Cynometra Ramiflora. *Journal of Molecular Structure,* 2017. v. 1128, p. 572–78. DOI: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.09.031. Acesso em: 7 jan. 2024.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI , M. V. B. Revisão: Corantes Têxteis. *Química Nova.* 2000. v. 23, p. 71–78. DOI: https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422000000100013. Acesso em: 7 jan. 2024.

GUO, M. *et al.* Biosynthesized iron-based nanoparticles used as a heterogeneous catalyst for the removal of 2,4-dichlorophenol. *Sep Purif Technol,* 2017. v. 175, p. 222–228. DOI: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.11.042. Acesso em: 7 jan. 2024.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal - A Review. *Journal of Environmental Management*, 2009. v. 90, p. 2313–42. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017. Acesso em: 7 jan. 2024.

HAMAD, H., BASSYOUNI, D., EL-ASHTOUKHY, E.S., AMIN, N., EL-LATIF, M.A. *Electrocatalytic degradation and minimization of specific energy consumption of synthetic azo dye from wastewater by anodic oxidation process with an emphasis on enhancing economic efficiency and reaction mechanism.* Ecotoxicol. Environ. Saf. 148, 501–512. 2018. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.10.061.

HUNGER, K. *Industrial dyes: Chemistry, properties and applications, health and safety aspects.* 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH: Weinheim, 2003.

HARSHINY, M.; AISWARYADEVI, S.; MATHESWARAN, M. *Amaranthus Spinosus Leaf Extract Mediated FeO Nanoparticles: Physicochemical Traits, Photocatalytic and Antioxidant Activity*. ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 2015. v. 3, p. 3149–56. DOI: https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00722. Acesso em: 7 jan. 2024.

HO, Y.S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res,* 2000. v. 34, p. 735–742

HUANG, L. *et al. Synthesis of Iron-Based Nanoparticles Using Oolong Tea Extract for the Degradation of Malachite Green*. Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2014. v. 117, p. 801–4. DOI: https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.09.054. Acesso em: 7 jan. 2024.

IBRAHIM, H. M. M. *Green Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Using Banana Peel Extract and Their Antimicrobial Activity against Representative Microorganisms*. Journal of Radiation Research and Applied Sciences. 2015 v. 8, p. 265–75. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.01.007. Acesso em: 7 jan. 2024.

JAGTAP, U. B.; BAPAT, V. A. Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Artocarpus Heterophyllus Lam. Seed Extract and Its Antibacterial Activity. *Industrial*

Crops and Products. 2013. v. 46, p. 132–37. DOI: https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.01.019. Acesso em: 7 jan. 2024.

JI, X. *et al.* Size Control of Gold Nanocrystals in Citrate Reduction: The Third Role of Citrate. J. AM. CHEM. SOC. 2007. v.129, p. 13939-13948.

KANG, J.-K. *et al.* Desalination and Water Treatment Surface Functionalization of Mesoporous Silica MCM-41 with 3-Aminopropyltrimethoxysilane for Dye Removal*: Kinetic , Equilibrium , and Thermodynamic Studies.* 2015. p. 37–41. DOI: https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1014856. Acesso em: 7 jan. 2024.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; YON, S. L. Efficiency of Various Recent Wastewater Dye Removal Methods: A Review*. Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018. v. 6, p. 4676–97. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060. Acesso em: 7 jan. 2024.

KAUR, S. *et al.* Synthesis and Adsorption Properties of Mesoporous Material for the Removal of Dye Safranin: Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015. v. 22, p. 19–27. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.019. Acesso em: 7 jan. 2024.

KAYRANLI, Birol. Adsorption of textile dyes onto iron based waterworks sludge from aqueous solution; isotherm, kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal,* 2011. v. 173 p. 782-791. General Directorate of Iller Bank, International Relations Department, Ankara, Turkey. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.051. Acesso em: 6 jan. 2024.

KERMANNEZHAD, K. *et al.* Application of Amine-Functionalized MCM-41 as PH-Sensitive Nano Container for Controlled Release of 2-Mercaptobenzoxazole Corrosion Inhibitor. *Chemical Engineering Journal*, 2016. v. 306, p. 849–57. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.004. Acesso em: 7 jan. 2024.

KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. *Nanoparticles: Properties, applications and toxicities.* Arabian Journal of Chemistry. Nov. 2019. v. 12, p. 908-931. Center of Research Excellence in Nanotechnology (CENT), King Fahd University of Petroleum and Minerals (KFUPM), Saudi Arabia. DOI: https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011. Acesso em: 7 jan. 2024.

KHATAMI, M. *et al.* Applications of green synthesized Ag, ZnO and Ag/ZnO nanoparticles for making clinical antimicrobial wound-healing bandages. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2018. v. 10, p. 9-15. ISSN 2352-5541. DOI: https://doi.org/10.1016/j.scp.2018.08.001. Acesso em: 7 jan. 2024.

KUMAR, V. G. *et al.* Facile green synthesis of gold nanoparticles using leaf extract of antidiabetic potent Cassia auriculata*. Colloids and Surfaces B:* Biointerfaces. 2011. v. 87, p. 159-163.ISSN 0927-7765. DOI: https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.05.016. Acesso em: 7 jan. 2024.

LAGERGREN, S. *About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances*. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar. 1898. v. 24,p. 1-39.

LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of Azo Dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by Moderately Alkaliphilic Bacterial Consortium. *Brazilian Journal of Microbiology.* 2015. v. 47, p. 39–46. DOI: https://doi.org/10.1016/j.bjm.2015.11.013. Acesso em: 7 jan. 2024.

LEAL, C. *Solubilidade de Corantes Azo*. 2011. p. 1–94.

LEBASCHI, S.; HEKMATI, M.; VEISI, H. Green synthesis of palladium nanoparticles mediated by black tea leaves (Camellia sinensis) extract: Catalytic activity in the reduction of 4-nitrophenol and Suzuki-Miyaura coupling reaction under ligand-free conditions. *J. Colloid Interface* Sci. 2017. v. 485, p. 223–231. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.09.027. Acesso em: 7 jan. 2024.

LELLIS, B.; ZANI , C.Z.; PAMPHILE, A.; POLONIO, J.J.C. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. Biotechnology Research and Innovation, v. 3, Issue 2, 2019, p. 275-290, ISSN 2452-0721, DOI: https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001. Acesso: em: 7 jan. 2024.

LI, G.; LI, Y.; WANG, Z.; LIU, H. *Green synthesis of palladium nanoparticles with carboxymethyl cellulose for degradation of azo-dyes*. Materials Chemistry and Physics. Nov. 2016. v. 187, p. 133-140. DOI:10.1016/j.matchemphys.2016.11.057. Acesso em: 7 jan. 2024.

LIN, J. *et al. Reactivity of iron-based nanoparticles by green synthesis under various atmospheres and their removal mechanism of methylene blue*. RSC Adv. 5 (2015) 70874. DOI: 10.1039/C5RA10629J. Acesso em: 7 jan. 2024.

LIZ-MARZÁN, L. M. *Nanometals: Formation and color.* Fev. 2004. v. 7, p. 26-31. DOI: 10.1016/S1369-7021(04)00080-X. Acesso em: 7 jan. 2024.

MACHADO, S. *et al. Characterization of green zero-valent iron nanoparticles produced with tree leaf extracts*. Science of the Total Environment. 2015. v. 533, p. 76–81. DOI: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.091. Acesso em: 7 jan. 2024.

MANSUR, H. S. Qu*antum dots and nanocomposites.* Wiley Interdiscip Rev Nanomedicine and Nanobiotechnology. 2010. v. 2, p. 113-129.

MARIMUTHU, S. *et al. Evaluation of Green Synthesized Silver Nanoparticles against Parasites.* Parasitology Research. 2011. v. 108, p. 1541–49. DOI: https://doi.org/10.1007/s00436-010-2212-4. Acesso em: 7 jan. 2024.

MARSOLLA, L. D. *Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó utilizando água com diferentes qualidades*. 2015. 125 f. Dissertação (Pós-graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo, 2015.

MEHATA, M. S. *Green route synthesis of silver nanoparticles using plants/ginger extracts with enhanced surface plasmon resonance and degradation of textile dye.* Materials Sciencce and Engineering: B. 2021. v. 273. Laser-Spectroscopy Laboratory, Department of Applied Physics, Delhi Technological University, Bawana Road, Delhi 110042, India. DOI: https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115418. Acesso em: 7 jan. 2024.

MENG, X. K.; TANG, S. C.; VONGEHR, S. *A review on diverse silver nanostructures*. Journal of Materials Science & Technology. 2010. v. 26, n. 6, p. 487-522.

MITTAL, A. *et al. Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials.* Journal of Hazardous Materials. Set. 2007. v. 148, n. 1-2, p. 229-240.

MOHAN, K. K. *et al. Biobased Green Method to Synthesise Palladium and Iron Nanoparticles Using Terminalia Chebula Aqueous Extract.* Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2013. v. 102, p. 128–33. DOI: https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.10.015. Acesso em: 7 jan. 2024.

MOORES, A.; GOETTMAN, F. *The Plasmon Band in Noble Metal Nanoparticles: An Introduction to Theory and Applications.* New Journal of Chemistry. Ago. 2006. DOI: 10.1039/B604038C. Acesso em: 7 jan. 2024.

MOREIRA, S. de A. *Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo*. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MORIN-CRINI, N. *et al. Synthesis of Silica Materials Containing Cyclodextrin and Their Applications in Wastewater Treatment.* Environmental Chemistry Letters. 2019. v. 17, p. 683–96. DOI: https://doi.org/10.1007/s10311-018-00818-0. Acesso em: 7 jan. 2024.

MUDHOO, A. *et al. An analysis of the versatility and effectiveness of composts for sequestering heavy metal ions, dyes and xenobiotics from soils and aqueous milieus.* Ecotoxicol. Environ. Saf. 197, 110587. 2020.DOI: 10.1016/j.ecoenv.2020.110587.

MYKOLAIVNA, I. T.; ROIK, N.; BELYAKOVA, L. *Sol-Gel Synthesis of Ordered β-Cyclodextrin-Containing Silicas.* Nanoscale Research Letters. 2016. v. 11. DOI: https://doi.org/10.1186/s11671-016-1380-2. Acesso em: 7 jan. 2024.

NAKAMURA, T. *et al. Determinação Da Atividade Antioxidante e Do Teor Total de Polifenol Em Amostras de Chá de Ervas Comercializadas Em Sachets.* ABCS Health Sciences. 2013. v. 38, p. 8–16. DOI: https://doi.org/10.7322/abcshs.v38i1.3. Acesso em: 7 jan. 2024.

NASCIMENTO, R. FERREIRA DO *et al. Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais*. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NASROLLAHZADEH, M. *et al. Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications*. Interface Science and Technology. 2019. ed.1.v. 28. Elsevier Ltd. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00006-7. Acesso em: 7 jan. 2024.

NESAKUMAR, T. J. I. E.; LEE, Y. R.; GOPALAKRISHNAN, M. S. *Green synthesis of silver nanoparticles using Terminalia cuneata and its catalytic action in reduction of direct yellow-12 dye.* Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2016. v. 161, p. 122-129. ISSN 1386-1425. DOI: https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.02.044. Acesso em: 7 jan. 2024.

OLIVEIRA, A. C. de; *et al.* Fontes Vegetais Naturals de Antioxidantes. *Quimica Nova.* 2009. v. 32, p. 689–702. DOI: https://doi.org/10.1590/s0100-40422009000300013. Acesso em: 7 jan. 2024.

OLIVEIRA, P. R. B. de; *et al. Euterpe oleracea Mart.-derived polyphenols protect mice from diet-induced obesity and fatty liver by regulating hepatic lipogenesis and cholesterol excretion*. PLoS One. 2015. v. 10, p. 1–16. DOI: https://doi.org/10.1371/journal.pone.0143721. Acesso em: 7 jan. 2024.

PADIL, V. V. T.; ČERNÍK, M. *Green Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles Using Gum Karaya as a Biotemplate and Their Antibacterial Application.* International Journal of Nanomedicine. 2013. v. 8, p. 889–98. DOI: https://doi.org/10.2147/IJN.S40599. Acesso em: 7 jan. 2024.

PAN, Z. *et al. Green synthesis of iron nanoparticles using red peanut skin extract: Synthesis mechanism, characterization and effect of conditions on chromium removal*. J Colloid Interface Sci. 2019. v. 558, p.106–114. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.09.106. Acesso em: 7 jan. 2024.

PARIDA, K.; GOAPL, K. M.; KUMAR, S. D. *Adsorption of Copper(II) on NH_2-MCM-41 and Its Application for Epoxidation of Styrene.* Industrial and Engineering Chemistry Research. 2012. v. 51, p. 2235–46. DOI: https://doi.org/10.1021/ie200109h. Acesso em: 7 jan. 2024.

PATIL, R. *et al. Constructed wetland: a promising technology for the treatment of hazardous textile dyes and effluent.* [S.l.]: Elsevier, 2022. p. 173–198 DOI:10.1016/B978-0-323-85583-9.00016-8

PAUL, B. *et al. Green synthesis of gold nanoparticles using Pogestemon benghalensis (B) O. Ktz. leaf extract and studies of their photocatalytic activity in degradation of methylene blue.* Materials Letters. Jun. 2015. v. 148, p. 37-40. Department of Chemistry, National Institute of Technology Silchar, Silchar 788010,

Assam, India. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.02.054. Acesso em: 7 jan. 2024.

PERROTTI, T. C. *et al. Green Iron Nanoparticles Supported on Amino-Functionalized Silica for Removal of the Dye Methyl Orange.* Journal of Environmental Chemical Engineering. 2019. v. 7, p. 103237. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103237. Acesso em: 7 jan. 2024.

PESSÔA, T. S. *et al.* Açaí waste beneficing by gasification process and its employment in the treatment of synthetic and raw textile wastewater. *J Clean Prod.* . v. 240, 2019

PETRYAYEVA, E.; KRULL, U. J. Localized surface plasmon resonance: nanostructures, bioassays and biosensing--a review. *Anal Chim Acta.* Nov. 2011. v. 706, p. 8-24. DOI: 10.1016/j.aca.2011.08.020. Epub 2011 Sep 1. PMID: 21995909. Acesso em: 7 jan. 2024.

PRATHIBHA, B.S; SHANMUGA, K. P. *Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Tabebuia Aurea Leaf Extract.* IOSR Journal of Applied Chemistry. 2017. v. 10, p. 23–29. DOI: https://doi.org/10.9790/5736-1006012329. Acesso em: 7 jan. 2024.

PICCIN, J. S. *et al .*Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. In: *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. [S.l.: s.n.], 2017. 256 p.

QIN, Q.; MA, J.; LIU, K. *Adsorption of Anionic Dyes on Ammonium-Functionalized MCM-41.* 2009. v. 162, p. 133–39. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.016. Acesso em: 7 jan. 2024.

RAMESH, A. V. *et al.* Facile green synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles using aqueous leaf extract of Zanthoxylum armatum DC. for efficient adsorption of methylene blue. Journal of Asian Ceramic Societies. v. 6, p. 145-155, 2018. DOI: 10.1080/21870764.2018.1459335. Acesso em: 7 jan. 2024.

RAMIREZ, R. *et al.* Adsorptive properties of highly porous activated carbon from açaí (Euterpe oleracea) towards the toxic herbicide atrazine. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* v. 11, 2023. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109966. Acesso em: 6 jan. 2024.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; SELVARAJU, N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 1, p. 629-641, 2013. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.07.014. Acesso em: 7 jan. 2024.

RASHEED, T. *et al.* Environmentally-Related Contaminants of High Concern: Potential Sources and Analytical Modalities for Detection, Quantification, and Treatment. *Environment International*. 2019. v. 122, p. 52–66, November 2018,. DOI: https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.11.038. Acesso em: 7 jan. 2024.

REDDY, B. *et al.* Catalytic reduction of methylene blue and Congo red dyes using green synthesized gold nanoparticles capped by salmalia malabarica gum. *International Nano Letters.* Ago. 2015. DOI: 10.1007/s40089-015-0158-3. Acesso em: 7 jan. 2024.

RIZZI, V. *et al.* Amino Grafted MCM-41 as Highly Efficient and Reversible Ecofriendly Adsorbent Material for the Direct Blue Removal from Wastewater. *Journal of Molecular Liquids.* 2019. v. 273, p. 435–46. DOI: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.060. Acesso em: 7 jan. 2024.

ROOPAN, S. M. *et al.* Low-cost and eco-friendly phyto-synthesis of silver nanoparticles using Cocos nucifera coir extract and its larvicidal activitY. *Industrial Crops and Products.* 2013. v. 43, p. 631-635, ISSN 0926-6690. DOI: https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.08.013. Acesso em: 7 jan. 2024.

ROUQUEROL, J. *et. al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

RUTHVEN, D.M. Principles of Adsorption & Adsorption Processes. *AIChE Journal*. v. 31, p. 523, 1985. DOI: DOI:10.1002/AIC.690310335. Acesso em: 7 jan. 2024.

S. COSTA, J. A. *et al.* 2020. Microporous and Mesoporous Materials Recent Progresses in the Adsorption of Organic , Inorganic , and Gas Compounds by MCM-41-Based Mesoporous Materials. *Microporous and Mesoporous Materials.* Ago. 2019. v. 291 109698. DOI: https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109698. Acesso em: 7 jan. 2024.

SAHU, N. *et al. Process Optimization and Modeling of Methylene Blue Adsorption Using Zero-Valent Iron Nanoparticles Synthesized from Sweet Lime Pulp*. Appl. Sci. 2019. v. 9, p. 5112. DOI: https://doi.org/10.3390/app9235112. Acesso em: 7 jan. 2024.

SALAHSHOOR, Z.; SHAHBAZI, A. Review of the Use of Mesoporous Silicas for Removing Dye from Textile Wastewater. *European Journal of Environmental Sciences,* 2014. v. 4, p. 116–30. DOI: https://doi.org/10.14712/23361964.2014.7. Acesso em: 7 jan. 2024.

SCHWANKE, A.J.; PERGHER, S. B. C. Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41: Uma Perspectiva Histórica, o Papel de Cada Reagente Na Síntese e Sua Caracterização Básica. *Perspectiva*, 2012. v. 36, p. 113–25.

SHAO, Y. *et al.* Application of Mn/MCM-41 as an Adsorbent to Remove Methyl Blue from Aqueous Solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014. v. 429, p. 25–33. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.05.004. Acesso em: 7 jan. 2024.

SHARMILA, G. *et al.* Green synthesis, characterization and antibacterial efficacy of palladium nanoparticles synthesized using Filicium decipiens leaf extract. *Journal of Molecular Structure*, 2017. v. 1138 , p. 35-40. ISSN 0022-2860. DOI: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.02.097. Acesso em: 7 jan. 2024.

SIDDIQI, K. S.; HUSEN, A.; RAO, R.A.K. A review on biosynthesis of silver nanoparticles and their biocidal properties. *Journal of Nanobiotechnology*, 2018. v. 16, n. 14, p. 2-28.

SIGMA ALDRICH. Gold Nanoparticles: Properties and Applications. 2023. https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/technical-documents/technical-article/ materials-science-and-engineering/biosensors-and-imaging/gold- Nanoparticles. Acesso em: 7 jan. 2024.

SILAGHI, M.-C.; CHIZALLET, C.; RAYBAUD, P. Microporous and Mesoporous Materials Challenges on Molecular Aspects of Dealumination and Desilication of Zeolites. *Microporous and mesoporous materials*, 2014. v. 191, p. 82–96. DOI: https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.02.040. Acesso em: 7 jan. 2024.

SILVA, A. C. P. da; *et al.* Modified Silica Nanoparticles with an Aminonaphthoquinone. *Journal of the Brazilian Chemical Society,* 2011. v. 22,p .961–67. DOI: https://doi.org/10.1590/S0103-50532011000500021. Acesso em: 7 jan. 2024.

SILVA, M. A. da. *Caracterização da composição química e estudo farmacodinâmico do extrato de folhas de Alpinia zerumbet (Colônia)*. 2021. 123 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

SILVEIRA, C. *et al.* Iron-oxide nanoparticles by the green synthesis method using Moringa oleifera leaf extract for fluoride removal. *Environmental Technology*, 2018. v.39, p. 2926–2936. DOI: https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1369582. Acesso em: 7 jan. 2024.

SINGH, K. K. S.; SARMA, K.C. Synthesis of superparamagnetic Fe3O4 nanoparticles coated with green tea polyphenols and their use for removal of dye pollutant from aqueous solutio. *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) p. 2214–2221. DOI: 10.1016/j.jece.2017.04.022.

SMITHA, S. L.; PHILIP, D.; GOPCHANDRAN, K. G. Green synthesis of gold nanoparticles using Cinnamomum zeylanicum leaf broth. Spectrochim. *Acta A Mol Biomol Spectrosc*. Out. 2009. v. 74, p. 735-9. DOI: 10.1016/j.saa.2009.08.007. Epub 2009 Aug 12. PMID: 19744880. Acesso em: 7 jan. 2024.

SOLOMON, S.D. *et al.* Zetasizer nano series user manual. MAN0317 *Journal of Chemical Education*, 2007. v. 84, p. 322-325.

SOUSA NETO, V. O. *et al.* Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. *Bioresources and technology,* 2011. v. 6, n. 3, p. 3376-3395.

SOUZA, R. A. M. de. *Potencial Antioxidante e Composição Fenólica de Infusões de Ervas Consumidas No Brasil.* Piracicaba: Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz*,* 2007.

TALAVERA-PECH, W. A., ÁVILA-ORTEGA, A., PACHECO-CATALÁN, D. Effect of Functionalization Synthesis Type of Amino-MCM-41 Mesoporous Silica Nanoparticles on Its RB5 Adsorption Capacity and Kinetics. *Silicon* (Online), Jun 2019. 11(3), 1547-1555. DOI: 101007/s12633-018-9975-0. Acesso em: 7 jan. 2024.

TOUNSADI, H. *et al.* Impact of chemical substances used in textile industry on the employee's health: epidemiological study. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 197, 110594. 2020. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2020.110594.

TROTTE, N. S. F. *et al.* Removal of methyl orange by heterogeneous Fenton catalysts prepared using glycerol as green reducing agent. *Environ Technol (United Kingdom)*, 2018. v. 39, p. 2822–2833. DOI: https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1367038 . Acesso em: 7 jan. 2024.

TSENG, R.-L. Mesopore control of high surface area NaOH-activated carbon*. Journal of Colloid and Interface Science,* v. 303, n. 2, p. 494-502, 2006.

TSENG, R.-L.; WU, F.-C.; JUANG, R.-S*. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. Carbon*. 2003. v. 41, no. 3, p. 487-495.

UCHÔA, A. F. J.; VASCONCELLOS, L. C. G. *Síntese de sílica mesoporosa SBA 15 funcionalizada para teste de sorção de metais pesados.* 2011. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

VALE, L. B. do. *Remoção de Desreguladores Endócrinos em Estações de Tratamento de Água e de Esgoto:* Estudo Comparativo das Técnicas Disponíveis e Projeto Preliminar de Uni- dade de Tratamento. [S.l.: s.n.], 2015.

VEISI, H.; GHORBANI, F. Iron Oxide Nanoparticles Coated with Green Tea Extract as a Novel Magnetite Reductant and Stabilizer Sorbent for Silver Ions: Synthetic Application of Fe_3O_4@green Tea/Ag Nanoparticles as Magnetically Separable and Reusable Nanocatalyst for Reduction of 4-. *Applied Organometallic Chemistry*, 2017. v. 31, p. 1–6. DOI: https://doi.org/10.1002/aoc.3711. Acesso em: 7 jan. 2024.

VEISI, H.; RASHTIANI, A.; BARJASTEH, V. Biosynthesis of palladium nanoparticles using Rosa canina fruit extract and their use as a heterogeneous and recyclable catalyst for Suzuki-Miyaura coupling reactions in water. *Applied Organometallic*

Chemistry. Jan. 2016. v. 30, p. 231-235. DOI:10.1002/aoc.3421. Acesso em: 7 jan. 2024.

VENTURINI, C. G. *et al*. *Revisão*. v. 31, p. 360–68, 2008.

VIDOVIX, T. B. *et al.* Investigation of two new low-cost adsorbents functionalized with magnetic nanoparticles for the efcient removal of triclosan and a synthetic mixture. Environ. *Sci Pollut Res.* 2022. v. 29, p. 46813–46829. DOI: https://doi.org/10.1007/s11356-022-19187-x. Acesso em: 7 jan. 2024.

WALCARIUS, A.; LOUIS, M. Mesoporous organosilica adsorbents: nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants. *Journal of Materials Chemistry*. 2010. p. 1-34. DOI: https://doi.org/10.1039/B924316J. Acesso em: 7 jan. 2024.

WANG, Z.; FANG, C.; MEGHARAJ, M. Characterization of Iron-Polyphenol Nanoparticles Synthesized by Three Plant Extracts and Their Fenton Oxidation of Azo Dye. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering,* 2014. v. 2, p. 1022–25. https://doi.org/10.1021/sc500021n. Acesso em: 7 jan. 2024.

WENG, X. *et al.* Removal of Mixed Contaminants Cr(VI) and Cu(II) by Green Synthesized Iron Based Nanoparticles. *Ecological Engineering*. 2016. v. 97, p. 32–39. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.08.003. Acesso em: 7 jan. 2024.

WU, F.-C.; TSENG, R.-L.; JUANG, R.-S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*, 2009. v. 150, no. 2–3, p. 366-373.

WU, Y. *et al.* Functionalized Mesoporous Silica Material and Anionic Dye Adsorption: MCM-41 Incorporated with Amine Groups for Competitive Adsorption of Acid Fuchsine and Acid Orange II. *RSC Advances*, 2014. v. 4, p. 61256–67. DOI: https://doi.org/10.1039/c4ra11737a. Acesso em: 7 jan. 2024.

WU, Z. *et al.* Mechanism of As(V) removal by green synthesized iron nanoparticles. *J Hazard Mater*, 2019. v. 379. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120811. Acesso em: 7 jan. 2024.

YAGUB, M. T. *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science.* 2014. v. 209, p. 172-184. Department of Chemical Engineering, Curtin University, GPO Box U1987, 6845 Bentley, WA, Australia. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002. Acesso em: 6 jan. 2024.

YALLAPPA, S.; MANJANNA, J.; DHANANJAYA, B. L. Phytosynthesis of Stable Au, Ag and Au-Ag Alloy Nanoparticles Using J. Sambac Leaves Extract, and Their Enhanced Antimicrobial Activity in Presence of Organic Antimicrobials. Spectrochimica

Acta - Part A. *Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2015. v. 137, p. 236–43. DOI: https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.08.030. Acesso em: 7 jan. 2024.

YOKOI, T.; TATSUMI, T.; YOSHITAKE, H. *Fe^{3+} Coordinated to Amino-Functionalized MCM-41 : An Adsorbent for the Toxic Oxyanions with High Capacity , Resistibility to Inhibiting Anions , and Reusability after a Simple Treatment.* 2004. *v.* 274, p. 451–57. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.02.037. Acesso em: 7 jan. 2024.

ZELDOWITSCH, J. U¨ ber den mechanismus der katalytischen oxydation von CO an MnO2. *Acta Phys Chim URSS*., 1934. v. 1, p. 364–449

ZHANG, Z. *et al. Removal of* Tetracycline Antibiotics from Aqueous Solution by Amino-Fe (III) Functionalized SBA15. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* 2015 v. 471, p. 133–38. DOI: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.02.018. Acesso em: 7 jan. 2024.

ZHAO, S. *et al.* Pd Nanoparticles Supported on Amino- Functionalized Magnetic Mesoporous Silica Nanotubes : A Highly Selective Catalyst for the Catalytic Hydrodechlorination Reaction. *RSC Advances*, 2016. v. 6, p. 76582–89. DOI: https://doi.org/10.1039/C6RA13807A. Acesso em: 7 jan. 2024.

APÊNDICE A -Tipos de corantes e suas aplicações

Tipos	Aplicações	Exemplos
Ácido (solúvel em água)	Cosméticos, alimentos, couro, acrílicos modificados, nylon, papel, tinta de impressão, seda e lã.	Amarelo ácido 36; Azul ácido 78
Azo	Acetato, celulose, algodão, rayon e poliéster	Corante azo vermelho azulado; Amarelo anilina; alaranjado de metila.
Básico (catiônico) (solúvel em água)	Tintas, remédios, nylon modificado, poliéster modificado, papel, poliacrilonitrila, poliéster, seda, taninos, algodão e lã triturados	Azul de metileno
Direto (solúvel em água)	Algodão, couro, nylon, rayon, seda e papel	Laranja Direto 26; Amarelo Direto 11.
Disperso (Insolúvel em água)	Acetato, fibras acrílicas, celulose, acetato de celulose, nylon, poliamida, poliéster, algodão-poliéster e plástico.	Azul disperso 27; Amarelo disperso 3; Vermelho disperso 60.
Fluorescente (Branqueadores)	Todas as fibras, óleos, tintas, plásticos e sabões, bem como detergentes.	4,4′-bis (etoxicarbonil vinil) estilbeno
Alimentos, medicamentos e cosméticos	Alimentos, medicamentos e cosméticos	Food Amarelo 4 e tartrazina
Cáustico (mordente)	Alumínio anodizado, fibras naturais, couro e lã	Vermelho mordante 11
Bases de Oxidação	Algodão, pêlo e cabelo	Azul Direto
Reativo (solúvel em água)	Celulósico, algodão, nylon, seda e lã	Azul Reativo 5; Vermelho Reativo 1
Solvente (Insolúvel em água)	Gorduras, gasolina, tintas, vernizes, lubrificantes, óleos, plásticos, manchas, vernizes e ceras	Vermelho solvent 26, Azul solvente 35
Sulfúrico	Algodão, couro, papel, fibras de poliamida, rayon, seda e Madeira.	Preto Sulfúrico 1; Tiazina
Vat (Insolúvel em água)	Algodão, fibras celulósicas, algodão poliéster, rayon e lã.	Azul Vat 4 (indantreno).

Fonte: Katheresan, 2018; Al-tohamy *et al.*, 2021.(Adaptado pela autora, 2022).

APÊNDICE B- Teste quantitativo de Folin-Ciocalteu

A curva de calibração foi construída com o padrão ácido gálico, para quantificação de compostos fenólicos totais dos chás, nas concentrações de 30, 25, 20, 15, 10 e 5 mg L^{-1}, conforme expresso pelo gráfico. Prepararam-se diversas diluições a partir de uma solução padrão do ácido gálico, de acordo com a tabela 6. A curva apresentou valor de coeficiente de linearidade de R^2 = 0,9996, e equação da reta: y = 0,07414.x - 0,01328.

E através da equação da reta obtida, foi possível determinar o teor de compostos fenólicos totais da amostra dos diversos extratos de chá.

Tabela 6: Diluições realizadas para o preparo da curva de calibração.

Conc. Final (mg/L)	Vol. da sol concentrada (mL)	Volume do RFC (mL)	Na_2CO_3 (mL)	H_2O (mL)	Vol. final (mL)
0	0	10,00	8,00	2,00	20,00
5	0,5	10,00	8,00	1,50	20,00
10	1,00	10,00	8,00	1,00	20,00
15	1,50	10,00	8,00	0,50	20,00
20	2,00	10,00	8,00	0,00	20,00
25	2,50	10,00	7,50	0,00	20,00
30	3,00	10,00	7,00	0,00	20,00

Fonte: A autora, 2022.

Para o preparo do extrato, pesou-se 7,2 g(4 sachês - contendo folhas secas e trituradas) do chá preto Dr. Oetker (Brazil) junto a 120 mL de água Miliq a 80 ºC, com agitação de 200 rpm, deixado em infusão por 1 hora.

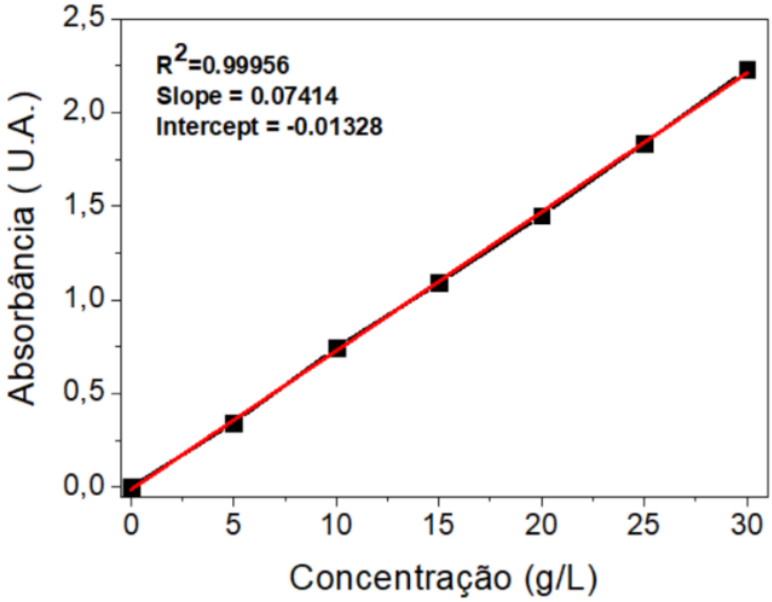
O extrato de chá branco foi feito com 7,5 g (5 saquinhos) da marca Dr. Oetker, em 120 mL de água destilada, deixado em infusão à 80°C por 1 hora.

O extrato de chá verde (pesado os grãos fora do saquinho) feito com 6,057 g em 120 mL de água destilada, deixado em infusão à 80 °C por 1 hora, e filtrado. O extrato de colônia foi feito com 5,045 g em 40 mL de água destilada, deixado em infusão à 80 °C por 1 hora e filtrado e o extrato do açaí 100,00 g de sementes de açaí e 400,0 ml de água destilada foram misturados extensivamente até formar uma suspensão homogênea. A mistura foi fervida por 5 minutos e resfriada à temperatura ambiente. Em seguida, foram adicionados 400,0 mL de álcool etílico, a suspensão foi bem homogeneizada e colocada em geladeira a cerca de 8 °C para a maturação do extrato

por 14 dias, após esse período, o extrato hidroalcoólico de açaí foi filtrado sob pressão reduzida.

Então uma alíquota de 2,0 mL das infusões foi transferida para tubo de ensaio, no qual foram adicionados 10,0 mL do reagente Folin-Ciocalteu, diluído em água destilada 1:10 (v/v). Agitou-se a mistura que permaneceu em repouso por 8 minutos. Em seguida, foram adicionados 8,0 mL de solução de carbonato de sódio 20% (v/v) e os tubos aquecidos em banho Maria por 2 h, a 50 °C.

Curva padrão de ácido gálico nas concentrações de 0 à 30 mg/L versus absorvância em 760 nm.



Fonte: A autora, 2022.

APÊNDICE C- Metodologias dos testes qualitativos dos extratos estudados

Compostos	Metodologia
Alcalóides	2,0 mL do extrato foi colocado em tubo de ensaio ealcalinizado com quinze gotas de NaOH a 1%. Adicionou-se 2,0 mL de água e 2 mL de $CHCl_3$. Descartou-se a fração aquosa e foram adicionadas 15 gotas de HCl 1% e 2,0 mL de água destilada à fração orgânica. A fração clorofórmica foi desprezada e os testes foram realizados com a fração aquosa ácida. À esta, foram adicionadas três gotas do reagente de Drangendorff* para a verificação da presença de alcalóides. Deixou-se em repouso por 24 h. A formação de precipitados insolúveis e floculoso confirma a presença de alcalóides.
Cumarinas	Utilizou-se 2,0 mL do extrato em um tubo de ensaio e a este, foram adicionadas 5 gotas de NaCl 10%. A formação de coloração amarela indica a presença de cumarinas.
Esteróides	Utilizou-se 5,0 mL do extrato em um tubo de ensaio, adicionando 2,0 mL de $CHCl_3$ e 1,0 mL de H_2SO_4 concentrado. A formação de coloração avermelhada na fase orgânica indica a presença de esteróides.
Fenóis	Utilizou-se 2,0 mL do extrato em um tubo de ensaio e foram adicionadas 5 gotas de $FeCl_3$ 5%. Qualquer mudança na coloração ou formação de precipitado é indicativa de reação positiva, quando comparado com o teste em branco (água adicionada da solução de cloreto férrico).
Flavonóides	Utilizou-se 2,0 mL do extrato em um tubo de ensaio, adicionando a este aproximadamente 0,5 cm de magnésio em fita e 2,0 ml de HCl concentrado. O fim da reação deu-se pelo término da efervescência. A presença de flavonóides é detectada pelo aparecimento de coloração que varia de parda à vermelha.
Taninos	Utilizou-se 2,0 mL do extrato em um tubo de ensaio e foram adicionadas 5 gotas de $FeCl_3$ 10%. Qualquer mudança na

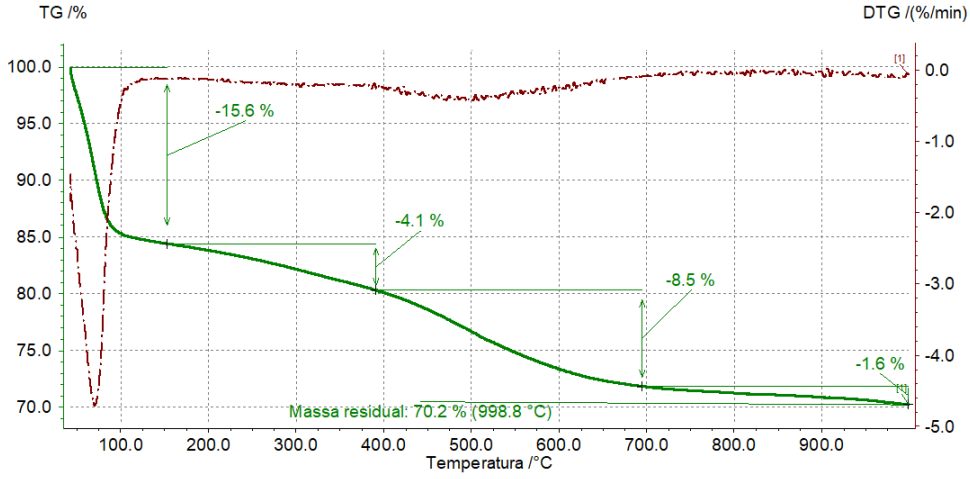
	coloração ou formação de precipitado é indicativa de reação positiva, quando comparado com o teste em branco (sem extrato)
Triterpenos e/ou esteróides	Em um tubo de ensaio colocou-se 2,0 mL da solução etanólica, adicionou-se 5,0 mL de $CHCl_3$, filtrou-se, dividiu-se o filtrado em duas porções. Em cada um dos tubos foram realizadas as reações de Liebermann-Burchard e Salkowski. Os triterpenos desenvolvem coloração estável e os esteróides desenvolvem coloração variável com o tempo.
Terpenoides	Utilizou-se 2,0 mL do extrato em um tubo de ensaio, adicionou-se 1,0 ml de $CHCl_3$ e 3 gotas de H_2SO_4 concentrado. A formação de coloração cinza indica a presença de terpenóides.
Quinonas	Adicionou-se 2,0 mL do extrato e 5,0 mL de HClconcentrado em um tubo de ensaio. A formação de precipitado de cor amarela, indica a presença de quinonas.
Saponinas	Adicionou-se 2,0 mL do extrato e 5,0 mL de água destilada em um tubo de ensaio. O sistema foi agitado vigorosamente por 2 a 3 minutos e deixado em repouso. A permanência da camada de espuma estável por mais de meia hora indica que o resultado é positivo.

*O reagente de Dragendorff foi preparado a partir de partes iguais das soluções A e B, sendo estas: solução A: 1,7 g de nitrato de bismuto (III) + 20 g de ácido tartárico + 80 mL de água; solução B: 16 g de iodeto de potássio + 40 mL de água.

Fonte: A autora, 2022.

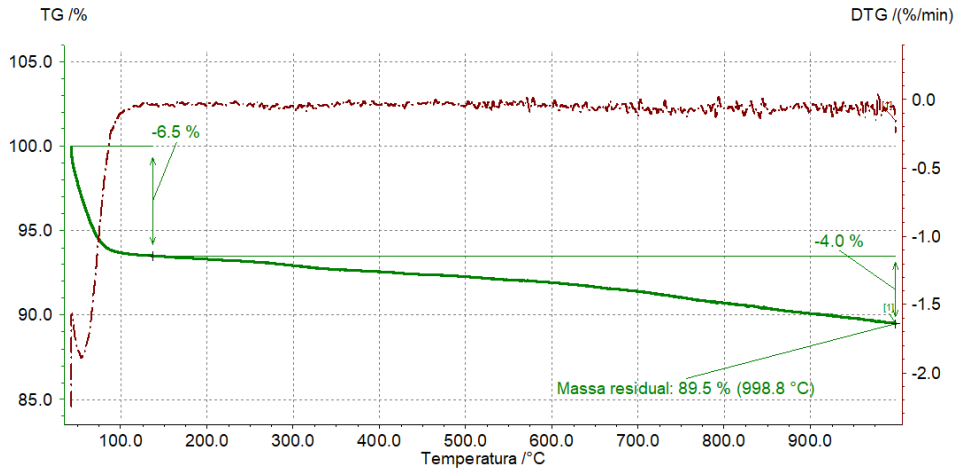
APÊNDICE D- Análises termogravimétricas dos adsorventes desenvolvidos

Figura 1: Análise termogravimétrica do adsorvente MCM-41-NH_2-02.



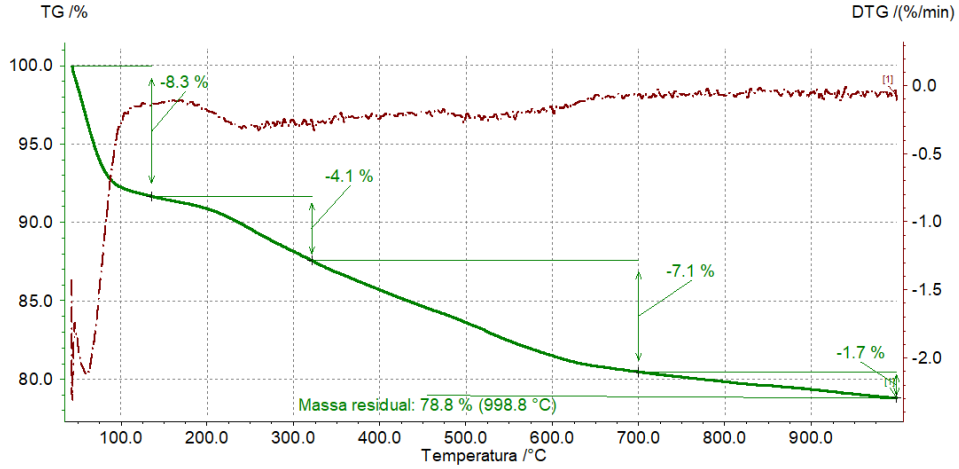
Fonte: A autora, 2023.

Figura 2: Análise termogravimétrica do adsorvente ^{BT}Fe-MCM-41(c).



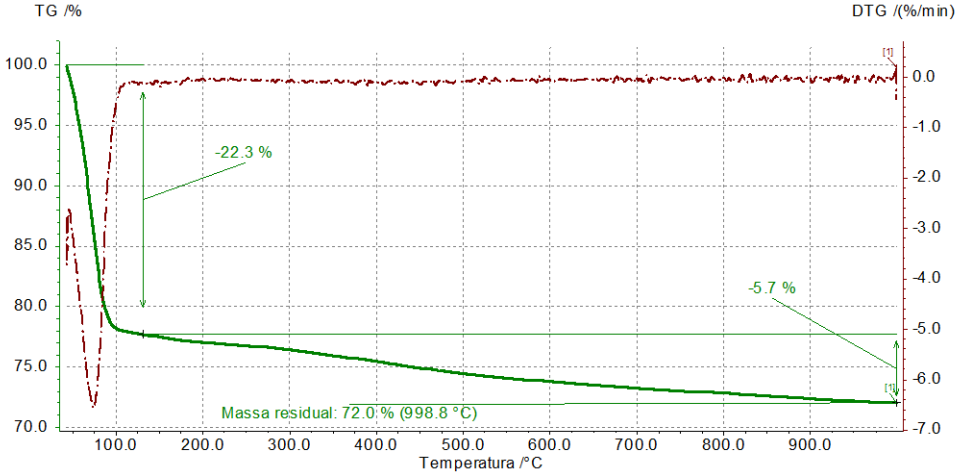
Fonte: A autora, 2023.

Figura 3: Análise termogravimétrica do adsorvente ^{BT}Fe-MCM-41.



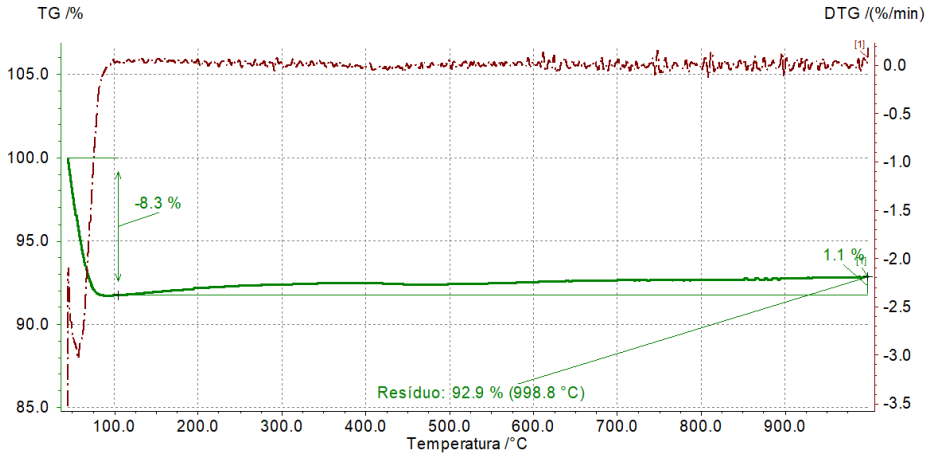
Fonte: A autora, 2023.

Figura 4: Análise termogravimétrica do adsorvente MCM-41.



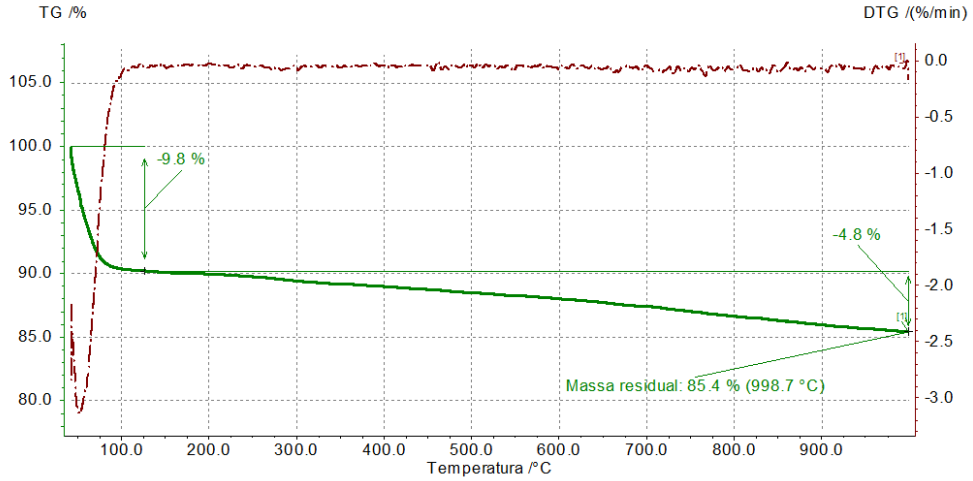
Fonte: A autora, 2023.

Figura 5: Análise termogravimétrica do adsorvente^{BT}Fe@MCM-41.



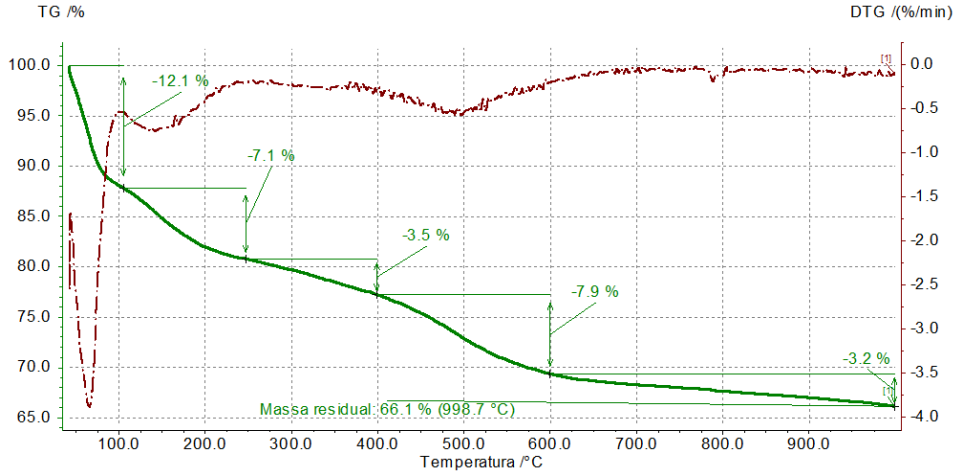
Fonte: A autora, 2023.

Figura 6: Análise termogravimétrica do adsorvente MCM-41-NH2-02 - β CD.



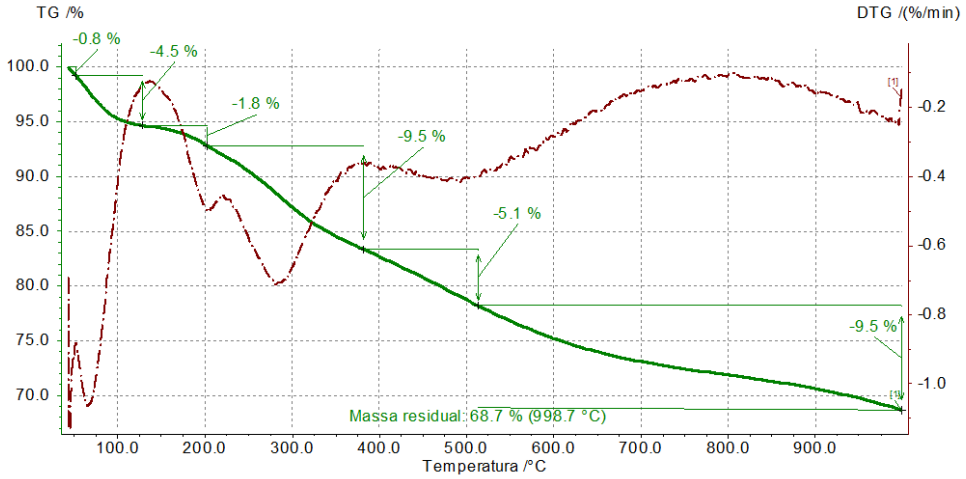
Fonte: A autora, 2023.

Figura 7: Análise termogravimétrica do adsorvente ^{BT}Fe-MCM-41- NH_2-02.



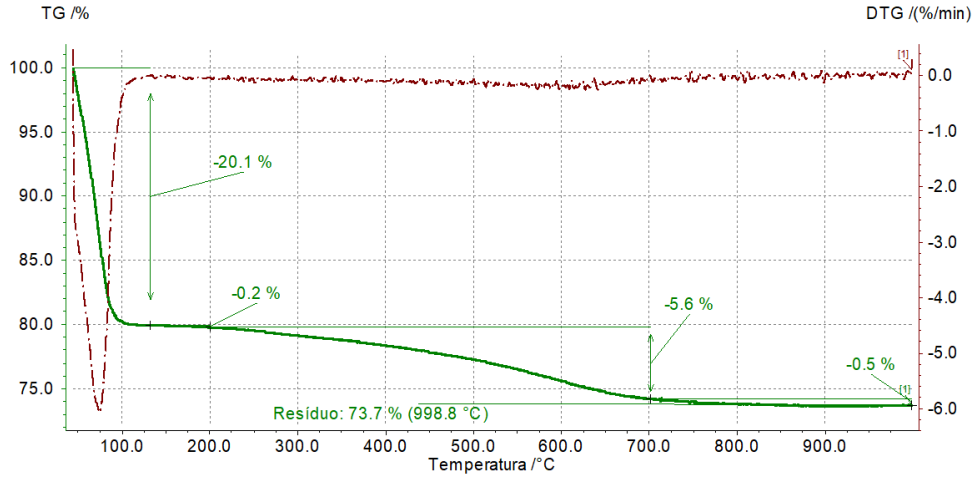
Fonte: A autora, 2023.

Figura 8: Análise termogravimétrica do adsorvente MCM-41- NH_2-01.



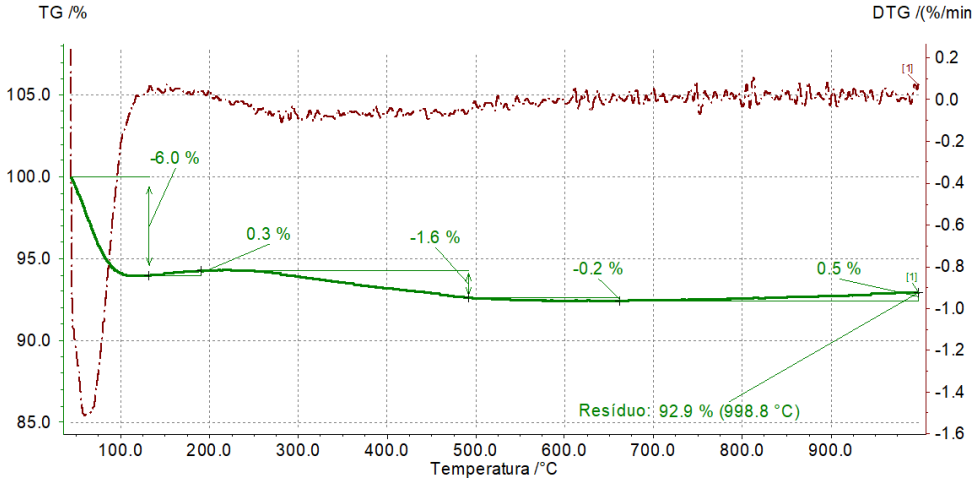
Fonte: A autora, 2023.

Figura 9: Análise termogravimétrica do adsorvente SBA-15.



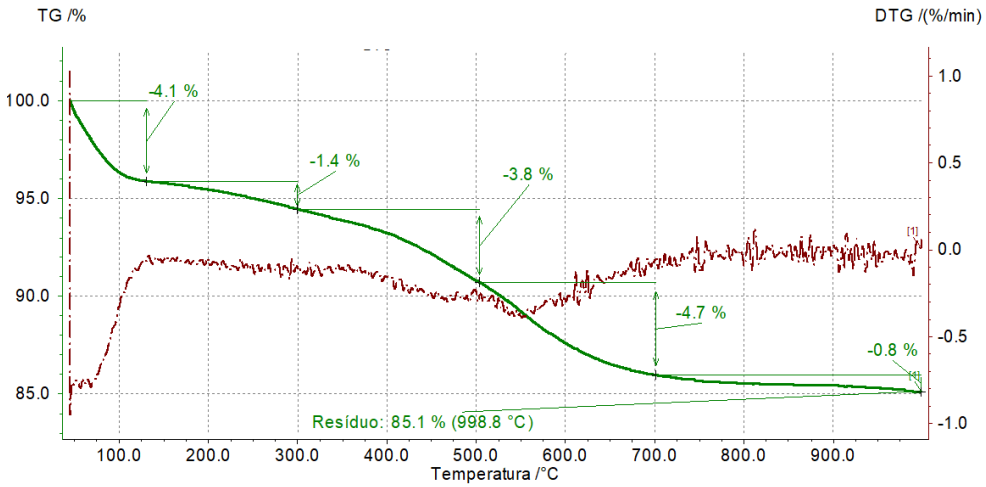
Fonte: A autora, 2023.

Figura 10: Análise termogravimétrica do adsorvente SBA-15-NH_2-01.



Fonte: A autora, 2023.

Figura 11: Análise termogravimétrica do adsorvente SBA-15-NH_2-02.



Fonte: A autora, 2023.

APÊNDICE E - Resultado e memória de cálculo do resultado de EDX da amostra ^{BT}Fe-MCM-41-NH_2-02.

Analito	Resultado Quantitativo (%)
SiO_2	88,276
Fe_2O_3	7,548
Al_2O_3	1,405
SO_3	1,402
ZnO	1,369

Fonte: A autora, 2020.

❖ Em relação ao silício:

MM $_{SiO2}$ = 60,08
MM $_{Si}$ = 28,08
(%) Si = $\frac{(\%SiO_2).\ (MM_{Si})}{(MM_{SiO2})}$ = 41,26%

❖ Em relação ao ferro:

MM $_{Fe2O3}$ = 159,69
MM $_{Fe}$ = 55,845
(%) Fe = $\frac{(\%Fe_2O_3).\ (MM_{Fe})}{(MM_{Fe2O3})}$ = 2,6396%

❖ Em relação ao alumínio:

MM $_{Al2O3}$ = 101,96
MM $_{Al}$ = 26,98
(%) Al = $\frac{(\%Al_2O_3).\ (MM_{Al})}{(MM_{Fe2O3})}$ = 0,3718%

❖ Em relação ao enxofre:

MM SO_3 = 51,06
MM $_S$= 32,06
(%) S = $\frac{(\%SO_3).\ (MM_{S})}{(MM_{SO3})}$ = 0,8803%

❖ Em relação ao zinco:

MM ZnO= 81,39
MM $_S$= 65,39
(%) Zn = $\frac{(\%ZnO).\ (MM_{Zn})}{(MM_{ZnO})}$ = 1,099%

Total: 41,26 + 2,64 + 0,37 + 0,88 + 1,10 = 46,25

Si = $\frac{(41,26)}{(46,25)}$. 100 = 89,21%

Fe = $\frac{(2,64)}{(46,25)}$. 100 = 5,71%

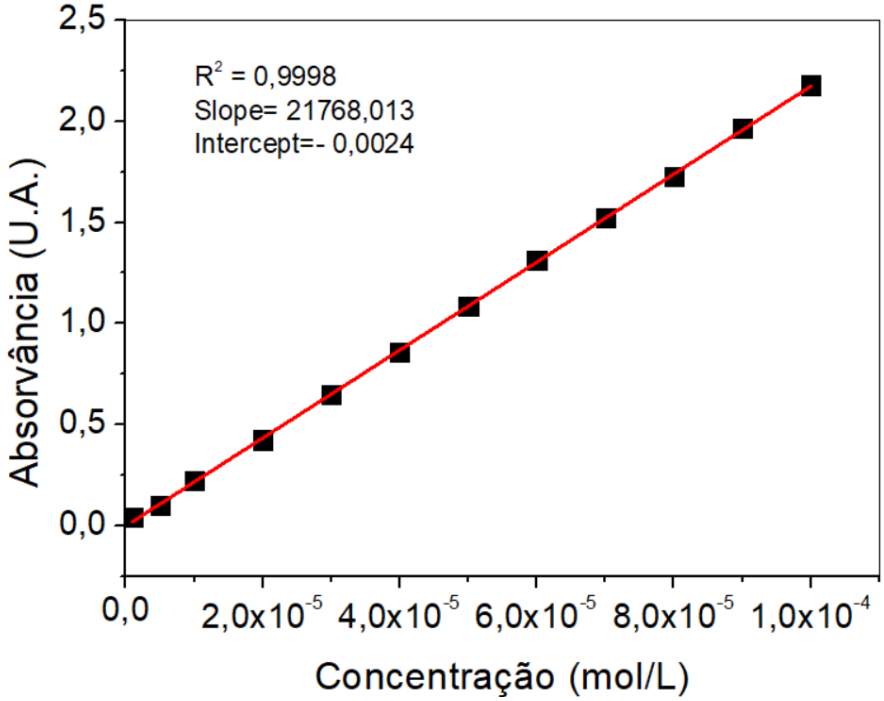
Al = $\frac{(0,37)}{(46,25)}$. 100 = 0,80%

S = $\frac{(0,88)}{(46,25)}$. 100 = 1,90%

Zn= $\frac{(1,10)}{(46,25)}$. 100 = 2,38%

Fonte: A autora, 2020.

APÊNDICE F - Gráfico da absorvância no λ_{max} = 464 nm versus concentração (curva de calibração para o alaranjado de metila)



Fonte: A autora, 2020.

APÊNDICE G - Análise dos erros dos parâmetros cinéticos para a adsorção do alaranjado de metila no ^{BT}Fe-MCM-41-NH_2-02.

		R^2	χ^2	*RMSE*	*ARE*	S_{ER}	*MPSD*	*ERRSQ*	*HYBRID*
Pseudo-first order	q_e	107.3	106.5	107.3	107.5	101.6	104.6	107.3	106.5
	k_1	0.0231	0.0245	0.0231	0.0245	0.0235	0.0268	0.0231	0.0245
	R^2	0.9890	0.9880	0.9890	0.9875	0.9748	0.9825	0.9890	0.9880
	χ^2	6.0846	5.7307	6.0846	5.8091	8.9896	6.4399	6.0846	5.7307
	RMSE	3.7406	3.9156	3.7406	3.9886	5.7100	4.7402	3.7406	3.9156
	ARE	6.6502	6.3978	6.6502	6.3449	8.6162	6.9138	6.6502	6.3979
	S_{ER}	6.7732	7.0662	6.7732	7.6145	5.2504	7.9862	6.7732	7.0662
	MPSD	13.8118	12.9277	13.8118	12.8768	15.2800	12.4647	13.8118	12.9277
	ERRSQ	181.8999	199.3110	181.8999	206.8172	423.8475	292.1023	181.8999	199.3105
	HYBRID	46.8049	44.0822	46.8049	44.6853	69.1509	49.5374	46.8049	44.0822
	SNE	5.9618	**5.9033**	5.9618	6.0100	7.6430	6.5636	5.9618	**5.9033**
Pseudo-second order	q_e	120.4	120.0	120.4	122.3	114.7	117.8	120.4	120.0
	k_2	2.33E-04	2.34E-04	2.33E-04	2.14E-04	2.36E-04	2.52E-04	2.33E-04	2.34E-04
	R^2	0.9831	0.9830	0.9831	0.9823	0.9674	0.9819	0.9831	0.9830
	χ^2	4.6211	4.6130	4.6211	4.8710	7.5876	4.8013	4.6211	4.6130
	RMSE	4.6573	4.6636	4.6573	4.7683	6.5125	4.8239	4.6573	4.6636
	ARE	5.7633	5.7151	5.7633	5.5003	6.7077	6.1316	5.7633	5.7151
	S_{ER}	7.2057	7.0065	7.2056	6.9456	5.2277	7.1581	7.2057	7.0066
	MPSD	9.8283	9.8259	9.8283	10.3534	11.7487	9.6982	9.8283	9.8259
	ERRSQ	281.9773	282.7438	281.9773	295.5806	551.3598	302.5131	281.9773	282.7432
	HYBRID	35.5466	35.4847	35.5466	37.4695	58.3659	36.9331	35.5466	35.4847
	SNE	6.1404	**6.1055**	6.1404	6.2166	7.7096	6.2867	6.1404	**6.1055**
Intraparticle diffusion	k_d	4.6	5.1	4.6	5.5	4.5	5.5	4.6	5.1
	C	24.5080	16.8490	24.5079	13.1039	11.2413	12.3937	24.5079	16.8490
	R^2	0.8662	0.8556	0.8662	0.8415	0.7398	0.8392	0.8662	0.8556
	χ^2	38.1376	31.5654	38.1375	33.1867	64.6033	33.7087	38.1374	31.5654
	RMSE	13.9539	14.5859	13.9539	15.4048	21.0531	15.5362	13.9539	14.5859
	ARE	17.8891	14.6379	17.8890	13.8733	18.6041	13.9913	17.8890	14.6380
	S_{ER}	22.3791	18.5961	22.3790	18.9494	13.9348	18.7484	22.3790	18.5961
	MPSD	26.6615	19.0520	26.6614	17.7682	24.8887	17.7108	26.6613	19.0520
	ERRSQ	2531.2317	2765.7465	2531.2317	3085.0188	5762.0560	3137.8688	2531.2317	2765.7433
	HYBRID	293.3661	242.8110	293.3653	255.2824	496.9487	259.2974	293.3648	242.8110
	SNE	6.2443	**5.4701**	6.2443	5.5250	7.4103	5.5491	6.2443	**5.4701**
Elovich	*a*	0.0412	0.0394	0.0412	0.0370	0.0423	0.0391	0.0412	0.0394
	b	6.54	5.69	6.54	4.91	5.19	5.47	6.54	5.69
	R^2	0.9509	0.9496	0.9509	0.9450	0.9199	0.9486	0.9509	0.9496
	χ^2	9.8991	9.2730	9.8990	9.9717	14.8644	9.3459	9.8991	9.2730
	RMSE	8.0626	8.1769	8.0626	8.5605	10.4720	8.2651	8.0626	8.1769
	ARE	8.3917	7.5482	8.3916	7.0727	8.2862	7.2932	8.3917	7.5481
	S_{ER}	11.5692	10.4433	11.5691	10.3262	8.3496	10.0168	11.5692	10.4432
	MPSD	10.7580	9.5824	10.7578	9.8868	11.7214	9.5020	10.7580	9.5824
	ERRSQ	845.0677	869.2063	845.0677	952.6746	1425.6035	888.0588	845.0677	869.2094
	HYBRID	76.1472	71.3309	76.1460	76.7052	114.3416	71.8917	76.1471	71.3309
	SNE	6.6124	6.2565	6.6124	6.4001	7.6765	**6.2128**	6.6124	6.2565

Fonte: A autora, 2021.

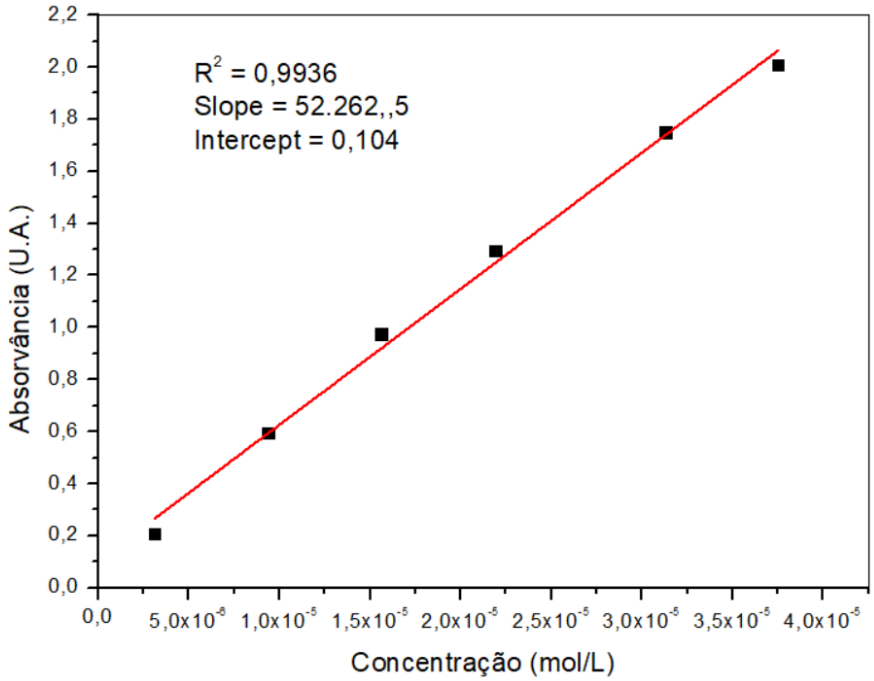
APÊNDICE H - Análise dos erros dos parâmetros isotérmicos para a adsorção do alaranjado de metila no ^{BT}Fe-MCM-41-NH_2-02.

		R^2	χ^2	*RMSE*	*ARE*	S_{ER}	*MPSD*	*ERRSQ*	*HYBRID*
Langmuir	q_m	149.4	142.1	149.4	150.1	131.2	131.4	149.4	142.1
	K_L	0.221	0.277	0.221	0.266	0.266	0.351	0.221	0.277
	R^2	0.9666	0.9616	0.9666	0.9579	0.9323	0.9392	0.9666	0.9616
	χ^2	14.0209	12.0774	14.0208	13.8451	18.0864	14.5157	14.0209	12.0774
	RMSE	9.6373	10.3653	9.6373	10.8703	13.9749	13.1983	9.6373	10.3653
	ARE	14.0446	12.5851	14.0446	12.2903	15.0442	13.8534	14.0446	12.5851
	S_{ER}	15.5922	15.4178	15.5922	18.4635	12.3721	16.7516	15.5922	15.4178
	MPSD	22.6905	18.9779	22.6904	19.6089	22.4238	17.6515	22.6905	18.9778
	ERRSQ	743.0204	859.5159	743.0204	945.3084	1562.3906	1393.5650	743.0204	859.5216
	HYBRID	175.2608	150.9681	175.2603	173.0640	226.0796	181.4459	175.2609	150.9681
	SNE	6.4937	**6.1301**	6.4937	6.5860	7.6228	7.0192	6.4937	**6.1301**
Freundlich	n	3.1	2.9	3.1	2.6	2.7	2.7	3.1	2.9
	K_F	40.131	36.420	40.131	33.841	31.139	33.732	40.131	36.42
	R^2	0.9761	0.9714	0.9761	0.9334	0.9294	0.9574	0.9761	0.9714
	χ^2	10.5948	8.2864	10.5948	13.3616	18.3293	9.9654	10.5948	8.2864
	RMSE	8.1180	8.9014	8.1180	13.8548	14.2865	10.9334	8.1180	8.9014
	ARE	12.8754	11.2924	12.8754	10.3603	12.9183	10.6202	12.8754	11.2924
	S_{ER}	16.1752	13.8320	16.1752	18.6218	9.4400	14.6401	16.1752	13.8320
	MPSD	21.3119	15.2802	21.3120	14.0802	17.5013	13.4927	21.3119	15.2802
	ERRSQ	527.2121	633.8845	527.2121	1535.6510	1632.8424	956.3156	527.2121	633.8845
	HYBRID	132.4349	103.5797	132.4351	167.0196	229.1164	124.5677	132.4349	103.5797
	SNE	5.9124	**5.2445**	5.9125	6.7871	7.2804	5.6606	5.9124	**5.2445**
Temkin	a_T	4.3	5.4	4.3	7.2	3.9	6.9	4.3	5.4
	b_T	97.131	105.385	97.131	118.685	106.402	120.182	97.131	105.385
	R^2	0.9798	0.9736	0.9798	0.9430	0.9349	0.9330	0.9798	0.9736
	χ^2	12.6948	10.2700	12.6949	13.8489	23.0489	14.8502	12.6949	10.2700
	RMSE	7.4366	8.5309	7.4366	12.7510	13.6871	13.8909	7.4366	8.5309
	ARE	13.4023	12.2378	13.4024	12.0748	16.7518	12.2905	13.4024	12.2379
	S_{ER}	15.7715	14.2536	15.7716	14.0722	11.2199	13.5408	15.7716	14.2536
	MPSD	25.6540	19.4293	25.6542	17.0906	31.0942	16.8014	25.6541	19.4293
	ERRSQ	442.4238	582.2053	442.4238	1300.6945	1498.6871	1543.6665	442.4238	582.2057
	HYBRID	158.6854	128.3756	158.6865	173.1108	288.1115	185.6277	158.6862	128.3756
	SNE	5.5486	**5.1353**	5.5486	6.0873	7.6217	6.3734	5.5486	**5.1353**
Dubinin-Radushkevich	q_m	117.8	140.0	122.2	96.5	116.4	92.5	120.7	111.8
	β	6.56E-07	9.46E-07	7.08E-07	3.66E-07	8.72E-07	3.46E-07	6.90E-07	5.31E-07
	R^2	0.8359	0.7972	0.8393	0.7420	0.8248	0.7159	0.8388	0.8207
	χ^2	67.7672	99.5769	71.0985	76.7266	79.6902	82.4296	69.7687	64.9611
	RMSE	22.9719	26.1549	22.6905	30.5775	23.8947	32.6648	22.7335	24.2379
	ARE	34.9205	38.4237	35.7761	29.3931	35.1175	29.5119	35.4951	32.7450
	S_{ER}	37.2654	49.7919	39.5649	31.2688	32.5669	30.8966	38.7739	35.1065
	MPSD	48.0383	56.6871	49.5161	43.7989	53.0714	43.7217	48.9828	45.4916
	ERRSQ	4221.6819	5472.6188	4118.8767	7479.8841	4567.6710	8535.8995	4134.4913	4699.8092
	HYBRID	847.0894	1244.7119	888.7313	959.0819	996.1273	1030.3694	872.1086	812.0138
	SNE	6.0596	7.3917	6.2044	6.4031	6.3542	6.6684	6.1476	**5.9350**
Redlich-Peterson	A_{RP}	74.6	87.1	74.6	125.8	91.8	107.1	74.6	87.1
	B_{RP}	1.13	1.45	1.13	2.53	1.85	2.02	1.13	1.45
	g	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.8
	R^2	0.9912	0.9907	0.9912	0.9867	0.9728	0.9883	0.9912	0.9907
	χ^2	3.1736	3.0294	3.1733	3.6392	7.1363	3.2968	3.1734	3.0294
	RMSE	5.2302	5.3699	5.2302	6.4298	9.2649	6.0204	5.2302	5.3697
	ARE	7.2913	6.9429	7.2909	6.2756	8.4886	6.6442	7.2910	6.9432
	S_{ER}	8.8408	8.4448	8.8409	7.7287	6.1630	8.2926	8.8410	8.4447
	MPSD	10.4383	9.6134	10.4372	9.4394	12.8737	9.2325	10.4374	9.6137
	ERRSQ	191.4831	201.8492	191.4831	289.3921	600.8730	253.7161	191.4831	201.8356
	HYBRID	45.3367	43.2766	45.3335	51.9884	101.9477	47.0967	45.3342	43.2766
	SNE	5.4424	**5.2839**	5.4422	5.5378	7.6786	5.4310	5.4422	**5.2839**
		R^2	χ^2	*RMSE*	*ARE*	S_{ER}	*MPSD*	*ERRSQ*	*HYBRID*
Koble-	A_{KC}	42.2	41.7	42.2	39.0	36.1	41.2	42.2	41.7
	B_{KC}	0.201	0.200	0.201	0.165	0.154	0.197	0.201	0.200
	p	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	R^2	0.9927	0.9926	0.9927	0.9903	0.9793	0.9925	0.9927	0.9926

	χ^2	2.6163	2.5928	2.6163	3.1585	6.2344	2.6100	2.6163	2.5928
	RMSE	4.7692	4.7824	4.7692	5.4848	8.0621	4.8173	4.7692	4.7824
	ARE	5.8432	5.5473	5.8432	5.3473	7.3629	5.4297	5.8431	5.5473
	S_{ER}	7.4624	6.9846	7.4625	6.1625	5.2789	6.6835	7.4623	6.9845
	MPSD	8.7072	8.5403	8.7072	9.0214	12.2601	8.4980	8.7071	8.5403
	ERRSQ	159.2184	160.1011	159.2184	210.5834	454.9819	162.4425	159.2184	160.1023
	HYBRID	37.3760	37.0406	37.3762	45.1214	89.0635	37.2861	37.3758	37.0406
	SNE	5.2846	5.1628	5.2846	5.4419	7.6939	**5.1179**	5.2846	5.1628
Fritz-Schülnder	A_{FS}	35.8	41.6	35.8	31.4	31.9	41.7	35.8	34.7
	B_{FS}	1.61E-03	1.98E-01	1.60E-03	1.95E-04	3.94E-03	2.11E-01	1.60E-03	1.78E-04
	α	0.4	0.6	0.4	0.4	0.5	0.6	0.4	0.4
	β	1.3	0.6	1.3	1.8	1.2	0.6	1.3	1.8
	R^2	0.9934	0.9926	0.993373	0.9876	0.9856	0.9925	0.9934	0.9926
	χ^2	3.1594	2.5928	3.159644	4.8453	4.8404	2.6104	3.1599	3.1779
	RMSE	4.8903	5.1647	4.890298	6.6973	7.2261	5.2135	4.8903	5.1713
	ARE	6.9262	5.5495	6.92633	5.1497	5.8567	5.4595	6.9266	6.4756
	S_{ER}	8.4188	6.9860	8.418946	5.8400	4.5776	6.7130	8.4193	7.7361
	MPSD	12.1255	9.2250	12.12644	12.4008	11.9672	9.1784	12.1276	11.3354
	ERRSQ	143.4901	160.0451	143.4901	269.1264	313.3028	163.0823	143.4901	160.4561
	HYBRID	52.6565	43.2140	52.66073	80.7544	80.6727	43.5068	52.6653	52.9651
	SNE	6.4165	5.6699	6.4167	7.2172	7.3445	5.6443	6.4170	6.3066

Fonte: A autora, 2020.

APÊNDICE I- Gráfico da absorvância no λ_{max} = 663 nm versus concentração (curva de calibração para o azul de metileno)



Fonte: A autora, 2020.

APÊNDICE J- Parâmetros cinéticos para a adsorção do azul de metileno no ^{AB}Fe.

		RMSE	*ARE*	S_{ER}	*MPSD*	*HYBRID*
Pseudo-first order	q_e	130.9540	131.5383	120.5852	129.1267	130.0420
	k_1	0.0902	0.0871	0.0786	0.1042	0.0971
	R^2	0.9356	0.9348	0.7033	0.9236	0.9323
	χ^2	6.0471	6.4858	33.4526	5.8240	5.6658
	RMSE	5.2334	5.2684	12.9536	5.7357	5.3723
	ARE	3.7511	3.6761	9.9225	3.9933	3.8741
	S_{ER}	6.1632	6.2040	4.5843	6.7220	6.3893
	MPSD	5.9432	6.2627	12.7898	5.2837	5.4457
	HYBRID	4.3138	4.2275	11.4109	4.5923	4.4552
	SE	25.4047	25.6386	51.6612	26.3270	25.5366
	SNE	**2.5417**	2.5603	4.6820	2.6608	2.5719
Pseudo-second order	q_e	142.1384	141.7367	141.5	142.2355	142.2022
	K_2	0.0010	1.03E-03	1.02E-03	0.0010	0.0010
	R^2	0.9978	0.9976	0.9965	0.9978	0.9978
	χ^2	0.1485	0.1619	0.2328	0.1480	0.1478
	RMSE	0.9394	0.9837	1.1894	0.9429	0.9409
	ARE	0.6117	0.5774	0.7016	0.6242	0.6199
	S_{ER}	1.1144	0.9831	0.9232	1.1124	1.1122
	MPSD	0.7996	0.8309	0.9891	0.7935	0.7942
	HYBRID	0.6729	0.6351	0.7718	0.6866	0.6819
	SE	4.2866	4.1720	4.8078	4.3076	4.2971
	SNE	4.3422	**4.1953**	4.8285	4.3726	4.3594
		RMSE	*ARE*	S_{ER}	*MPSD*	*HYBRID*
Intraparticle Difusion	k_c	4.3435	3.8184	4.3435	6.0957	5.1638
	C	85.4970	93.7938	71.6689	68.5837	77.4150
	R^2	0.7470	0.7179	0.5355	0.6824	0.7516
	χ^2	33.1140	42.6329	59.3922	33.5456	30.7327
	RMSE	11.6056	12.5015	18.5750	13.6062	12.0921
	ARE	8.5594	7.9042	13.8282	9.8902	9.0554
	S_{ER}	14.3188	16.7578	11.3259	14.9740	14.0945
	MPSD	15.0909	17.6982	16.5092	13.0119	13.6054
	HYBRID	9.4153	8.6946	15.2110	10.8793	9.9609
	SE	58.9900	63.5563	75.4492	62.3616	58.8083
	SNE	**3.5699**	3.8162	4.6087	3.7917	3.5705
Elovich	*a*	0.0548	0.0541	0.0548	0.0459	0.0548
	b	255.50	256.79	167.15	100.76	255.50
	R^2	0.8936	0.8900	0.7772	0.8682	0.8936
	χ^2	10.4218	10.9265	19.5084	10.2671	10.4212
	RMSE	6.8803	7.0118	10.6773	7.7714	6.8803
	ARE	5.0421	4.9996	7.8084	5.4093	5.0424
	S_{ER}	8.4747	9.2975	6.7295	9.0006	8.4726
	MPSD	8.0991	8.3465	9.3522	6.8630	8.0986
	HYBRID	5.5463	5.4995	8.5892	5.9502	5.5466
	SE	34.0424	35.1549	43.1566	34.9946	34.0404
	SNE	3.7133	3.8297	4.7238	3.8153	**3.7131**

Fonte: A autora, 2021.

APÊNDICE K - Parâmetros isotérmicos para a adsorção do azul de metileno no ^{AB}Fe.

	Parameter	*RMSE*	*ARE*	S_{ER}	*MPSD*	*HYBRID*
Langmuir	q_m	192.1294	188.1348	180.5444	183.0718	188.1348
	K_L	1.1863	2.0976	0.9831	1.619644	2.0976
	R^2	0.9566	0.9148	0.8948	0.940508	0.9148
	χ^2	10.7265	18.0419	20.3185	11.5574	18.0419
	RMSE	11.6537	16.6900	**18.7491**	13.7555	16.6900
	ARE	8.3072	6.0787	**12.4123**	8.902111	6.0787
	S_{ER}	13.1679	**18.7752**	9.4165	13.76444	18.7752
	MPSD	16.2263	18.0405	**21.0169**	14.80579	18.0405
	HYBRID	11.0763	8.1049	**16.5497**	11.86948	8.1049
	SE	60.4314532	67.689359	78.1444690	63.09731478	67.6894
	SNE	**3.433518**	3.728024	4.50154	3.605655	3.72802
Freundlich	*n*	5.9367	4.4253	5.3867	4.4019	4.4257
	K_F	108.3303	89.3739	94.9979	90.5314	89.3795
	R^2	0.8387	0.7887	0.7849	0.7924	0.7887
	χ^2	30.4224	28.0463	31.0535	27.4518	28.0426
	RMSE	23.9891	28.3108	28.6272	**27.9904**	28.3085
	ARE	**16.0347**	11.7366	13.5784	12.2856	11.7362
	S_{ER}	**28.4973**	25.2763	22.7333	26.3470	25.2751
	MPSD	**24.2954**	16.8456	19.5211	16.7560	16.8454
	HYBRID	**21.3796**	15.6488	18.1045	16.3808	15.6483
	SE	114.1960	97.8182	102.5645	99.7598	97.8135
	SNE	4.8380	4.0332	4.2949	4.1244	**4.0330**
Tempkin	a_T	1.94E+07	1.28E+07	1.27E+07	1.19E+07	1.27E+07
	b_T	2.56E+04	2.48E+04	2.47E+04	2.03E+04	2.09E+04
	q_m	0.8307	0.8362	0.8368	0.7067	0.7067
	R^2	0.8978	0.8876	0.8882	0.8918	0.8882
	χ^2	0.0438	0.0424	0.0422	0.0408	0.0422
	RMSE	0.0632	0.0667	**0.0664**	0.0652	0.0665
	ARE	**10.6257**	8.1939	8.1848	8.5947	8.1939
	S_{ER}	**11.3594**	8.7429	8.7339	9.1794	8.7435
	MPSD	**14.9708**	12.9335	12.9061	12.7778	12.9061
	HYBRID	**17.0010**	13.1103	13.0956	13.7515	13.1102
	SE	54.0201	43.0473	42.9869	44.3686	43.0202
	SNE	4.9480	4.1759	4.1682	4.2580	4.1711
Redlich-Peterson	A_{RP}	205.5830	389.9784	97.8098	494.052	163.433
	B_{RP}	1.0056	2.1288	0.4018	3.7124	0.68403
	g	1.0185	0.9925	1.0995	0.8923	1.06185
	R^2	0.9572	0.9246	0.7901	0.9170	0.9532
	χ^2	11.5946	15.7215	45.2682	10.8624	14.4373
	RMSE	11.5592	15.6193	**28.1917**	16.4585	12.1140
	ARE	8.0937	6.0303	**19.9865**	8.4261	8.1898
	S_{ER}	12.7776	17.4312	7.7713	**16.2080**	13.4097
	MPSD	19.0631	18.4303	**33.9981**	12.6600	22.1875
	HYBRID	12.9499	9.6484	**31.9784**	13.4818	13.1036
	SE	64.4434	67.1595	121.9261	67.2344	69.0045
	SNE	**2.5136**	2.6995	4.4458	2.7291	2.6711

K O	A	225.3189	269.9434	177.7909	189.8393	216.8965

	B	1.1414	1.3762	0.9838	0.8775	1.0492
	p	0.8468	0.7749	0.9960	0.6189	0.6511
	R^2	0.9612	0.9524	0.8956	0.9439	0.9500
	χ^2	7.4051	8.7023	20.0947	7.1430	7.1297
	RMSE	10.9862	12.2229	18.6722	13.3328	12.5453
	ARE	7.3870	5.5624	12.3559	6.8684	5.9483
	S_{ER}	12.5746	13.4298	9.4163	13.3601	12.5182
	MPSD	13.2903	13.3121	22.8668	10.2684	10.9050
	HYBRID	11.8193	8.8998	19.7694	10.9895	9.5173
	SE	56.0575	53.4270	83.0805	54.8193	51.4341
	SNE	3.3016	3.1371	4.7011	3.2697	**3.0437**
Fritz-Schülnder	**A**	113.96	111.57	107.97	98.83	110.40
	B	0.151	0.111	0.193	0.0268	0.1031
	α	0.5007	0.4124	0.5764	0.3755	0.4076
	β	0.8058	0.7499	0.8328	1.0237	0.7585
	R^2	0.9809	0.9728	0.9549	0.9740	0.9726
	χ^2	3.3345	3.7772	7.6828	3.2263	3.7673
	RMSE	7.6411	**9.1383**	11.8934	8.9394	9.1881
	ARE	4.9943	3.7933	**7.6562**	4.4581	3.7949
	S_{ER}	8.7423	**8.7583**	6.8237	9.0844	8.7546
	MPSD	9.6674	8.8329	**15.3459**	7.7108	8.7546
	HYBRID	9.9885	7.5865	**15.3124**	8.9162	7.5897
	SE	41.0335	38.1093	57.0317	39.1090	38.0865
	SNE	3.5393	3.2989	4.7511	3.4186	**3.2983**

Fonte: A autora, 2021.

APÊNDICE L- Tabela com os resultados de DLS

As amostras foram analisadas em triplicata e todas diluídas na proporção 1:5. A seguir, um exemplo de tabela obtido pelo programa. A partir desses dados, foram montadas as tabelas para todas as nanopartículas analisadas.

Registro	Tipo	Nome	T	Z-Ave	PdI	Pk 1 Média Int	Pk 2 Média Int	Pk 3 Média Int	Pk 1 Area Int	Pk 2 Area Int	Pk 3 Area Int	Ângulo de dispersão
			°C	d.nm		d.nm	d.nm	d.nm	(%)	(%)	(%)	°
1	Size	r04_1 dia 1	25,1	73,64	0,231	84,53	22,12	0	62,3	37,7	0,0	90,0
2	Size	r04_1 dia 2	24,9	65,52	0,258	110,8	23,25	0	57,2	42,8	0,0	90,0
3	Size	r04_1 dia 3	25,0	77,30	0,242	113,1	25,45	1,433	49,7	44,0	3,4	90,0
Mean 1-3			25,0	72,15	0,244	102,8	23,61	0,4777	56,4	41,5	1,1	90,0
Std Dev			0,1	6,029	0,014	15,87	1,693	0,8273	6,3	3,3	2,0	0,00

Fonte: A autora, 2022.

APÊNDICE M - HPLC-DAD

Perfil dos cromatogramas de um padrao misto de 6 ppm contendo os 9 fenois preparado na fase movel (gradiente inicial) – (95% do solvente A + 5% do solvente B)

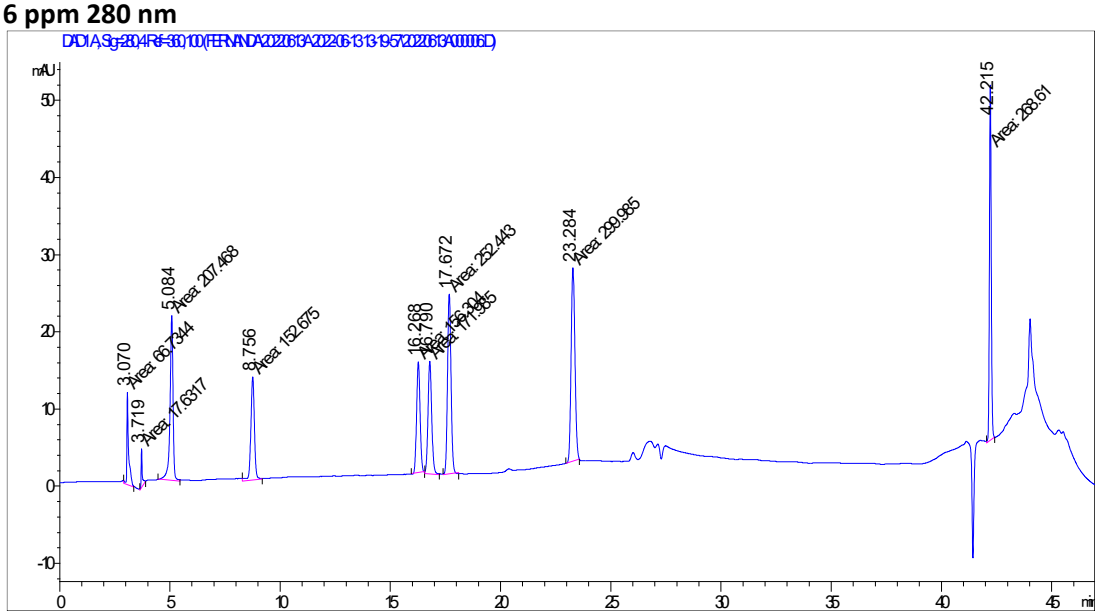
Tempo de retenção (tr) (min)

	galico	protocateico	vanilico	siringico	transcinamico	Ac cafeico	cumarico	rutina	quercetina
280 nm	5.115	8.813	16.328	17.732	42.231				
320 nm						16.87	23.369		
360 nm								27.346	41.46

Fonte: A autora, 2023.

O cafeico aparece em 280 nm também, porem com uma área menor, por isso foi escolhido usar 320 nm.

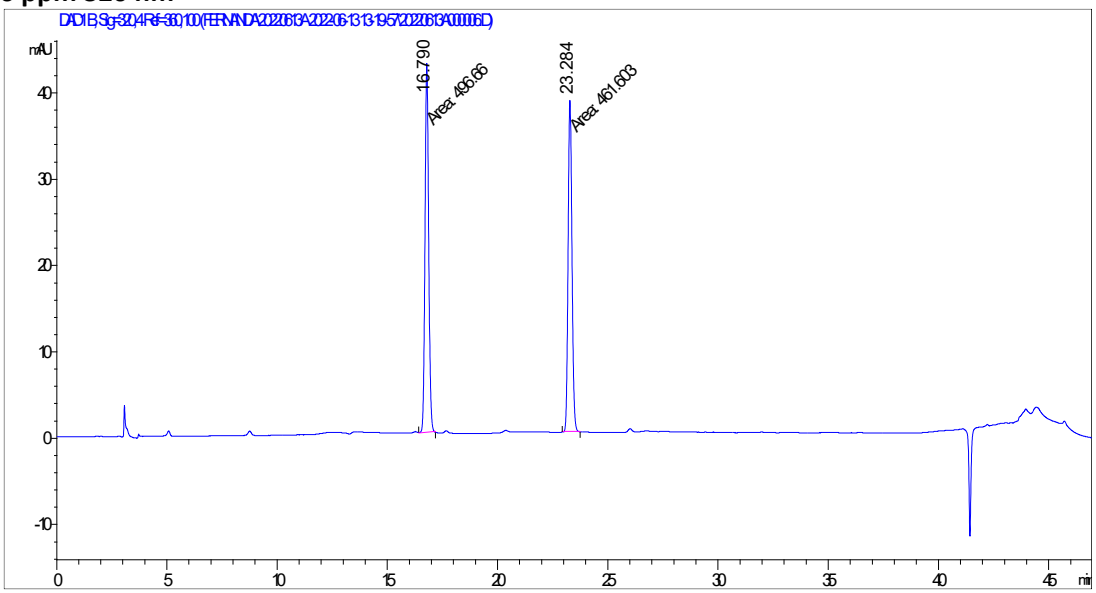
6 ppm 280 nm



#	Time	Area	Height	Width	Area%	Symmetry
1	3.07	66.7	12.1	0.0921	4.187	0.443
2	3.719	17.6	5.1	0.058	1.106	0.683
3	**5.084**	207.5	21.4	0.1618	13.017	1.311
4	**8.756**	152.7	13.4	0.1902	9.579	1.068
5	**16.268**	156.3	14.3	0.1818	9.807	0.934
6	16.79	172	14.6	0.196	10.791	0.905
7	**17.672**	252.4	23.3	0.1806	15.839	0.926
8	**23.284**	300	25.1	0.1992	18.822	0.913
9	**42.215**	268.6	46.1	0.0971	16.853	0.904

Fonte: A autora, 2023.

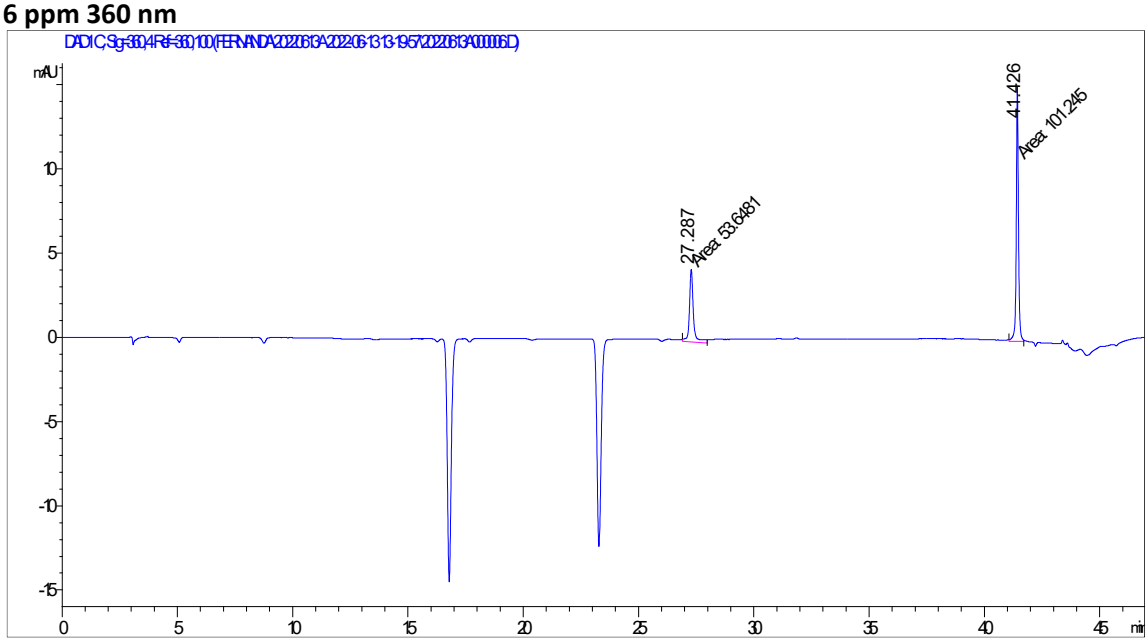
6 ppm 320 nm



#	Time	Area	Height	Width	Area%	Symmetry
1	**16.79**	496.7	42.7	0.1937	51.829	0.933
2	**23.284**	461.6	38.4	0.2006	48.171	0.894

Fonte: A autora, 2023.

6 ppm 360 nm



#	Time	Area	Height	Width	Area%	Symmetry
1	**27.287**	53.6	4.3	0.2064	34.636	0.79
2	**41.426**	101.2	15.1	0.1117	65.364	0.9

Fonte: A autora, 2023.

Resultados (mg/L) ja considerando a diluicao

	galico	protocateico	vanilico	siringico	transcinamico	cafeico	cumarico	rutina	quercetina
cha preto	351	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	6,6	150	<LD
cha verde	321	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	10,1	76.7	<LD
cha branco	163	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	5,6	101	<LD
colonia	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	5,8	<LD
acai	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Fonte: A autora, 2023.

OBS- diluicoes

Cha preto- galico (80x), cumarico (2x), rutina (40x)
Cha verde - galico (80x), cumarico (2x), rutina (20x)
Cha branco - galico (25x), cumarico (2x), rutina (25x)

Limite de Deteccao e quantificacao

	galico	protocateico	vanilico	siringico	transcinamico	cafeico	cumarico	rutina	quercetina
LD (mg/L)	1.07	0.39	1.09	0.83	0.81	1.05	0.85	1.26	1.1
LQ (mg/L)	1.91	0.73	1.89	1.46	1.43	1.81	1.5	2.2	1.92

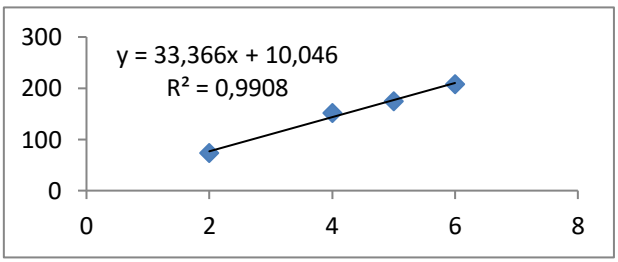
Fonte: A autora, 2023.

Curvas mg/L

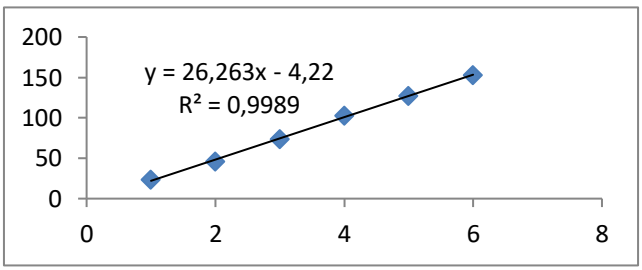
	galico	protocateico	vanilico	siringico	transcinamico	cafeico	cumarico	rutina	quercetina
280 nm	2 a 6	1 a 6	2 a 7	2 a 7	2 a 7				
320 nm						2 a 7	2 a 7		
360 nm								2 a 6	3 a 7

Fonte: A autora, 2023.

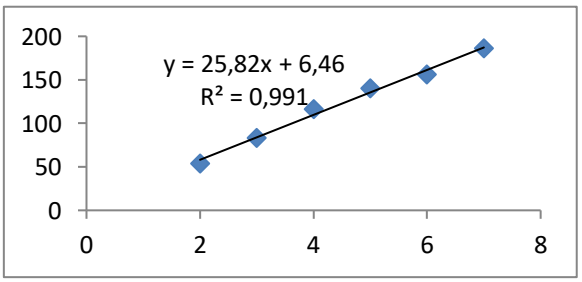
280 nm galico



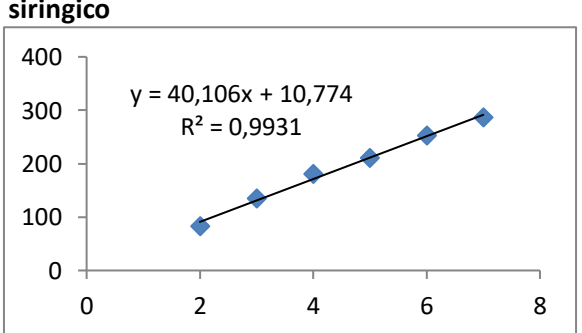
protocateico



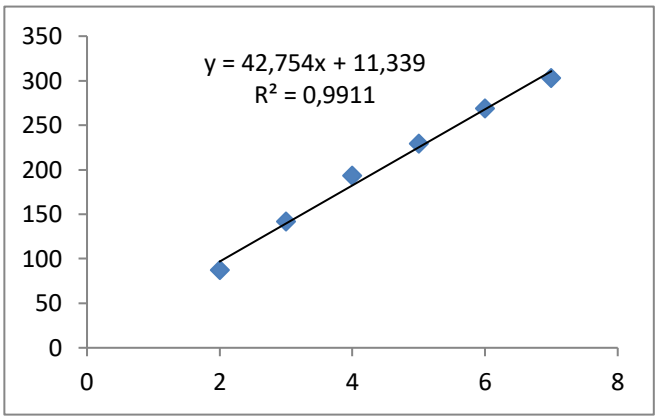
vanilico



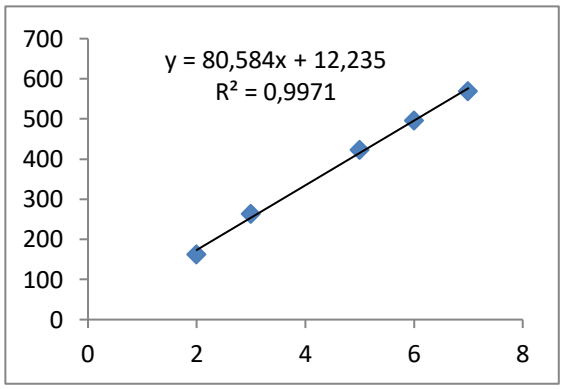
siringico



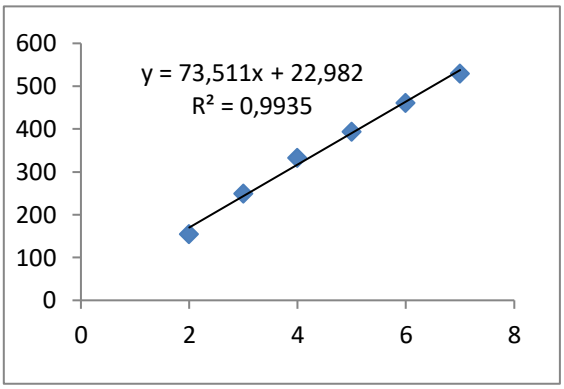
transcinamico



Cafeico

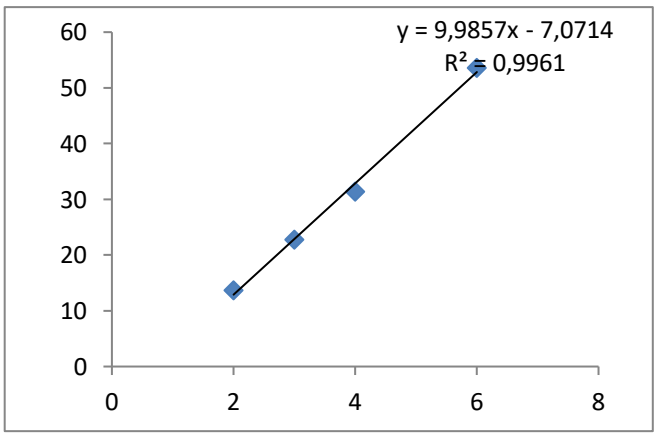


cumarico

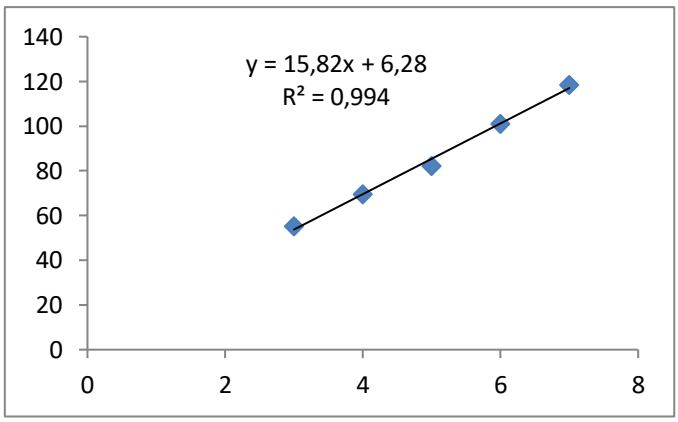


360 nm

Rutina



quercetina

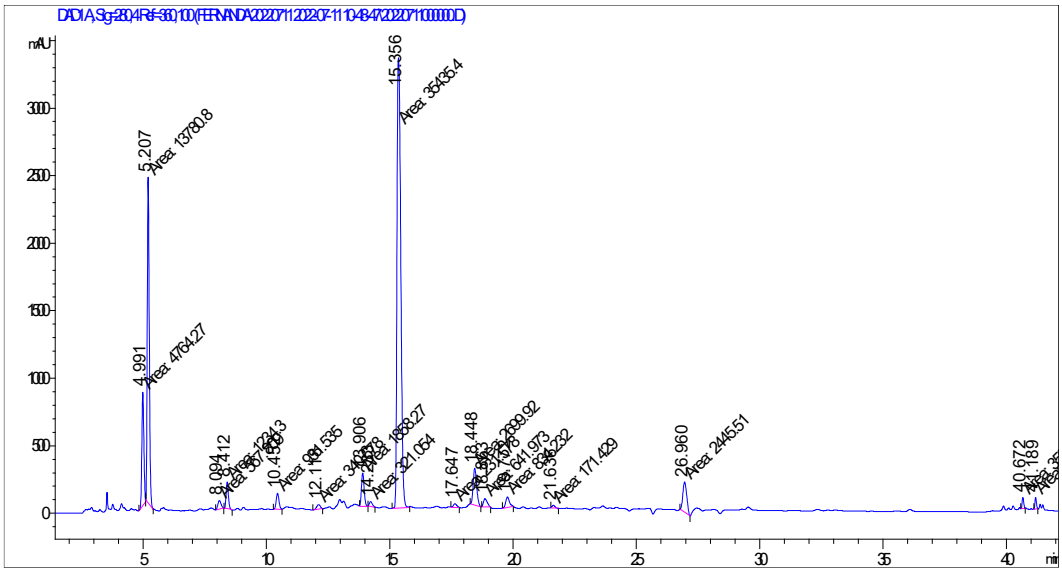


Fonte: A autora, 2023.

Cromatogramas dos extratros concentrados – 280, 320 e 360 nm

Cha preto (sem diluir) Ana Paula 11.7- Fenois

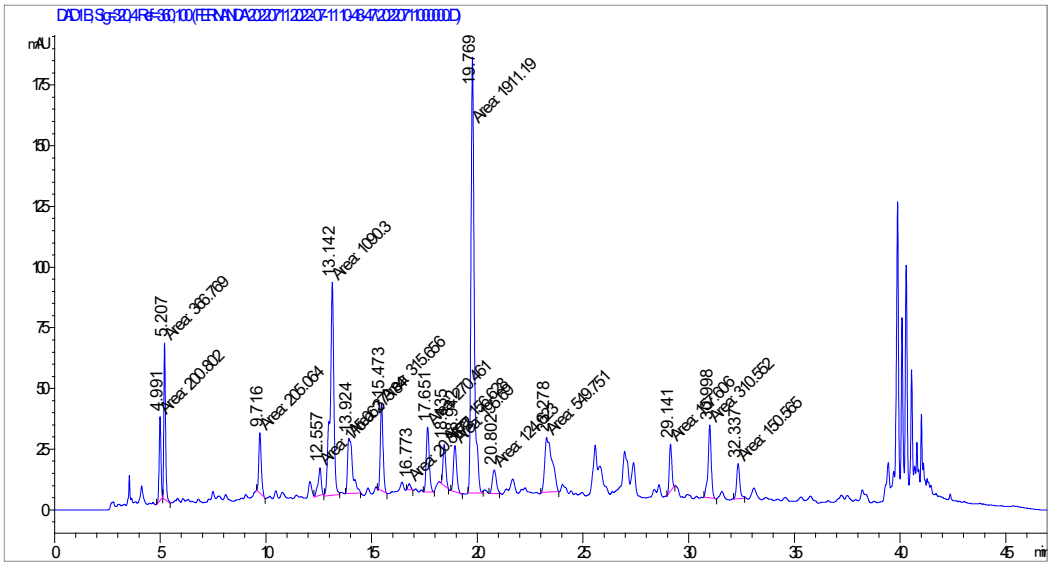
280 nm



#	Time	Area	Height	Width	Area%	Symmetry
1	4.991	4764.3	843.1	0.0942	7.113	0.925
2	5.207	13780.8	2416.2	0.0951	20.575	0.766
3	8.094	567.8	64.2	0.1474	0.848	0.921
4	8.412	1234.3	197	0.1044	1.843	0.85
5	10.452	931.5	117.6	0.1321	1.391	0.857
6	12.118	340.7	33.4	0.1701	0.509	1.156
7	13.906	1858.3	246.5	0.1257	2.774	0.857
8	14.233	321.1	37.6	0.1424	0.479	0.676
9	15.356	35435.4	3334.5	0.1771	52.905	0.616
10	17.647	231.6	25.1	0.1538	0.346	0.893
11	18.448	2699.9	270.8	0.1662	4.031	0.775
12	18.863	642	60.4	0.1772	0.958	0.666
13	19.772	834.2	78.6	0.1769	1.245	0.807
14	21.636	171.4	21.3	0.1341	0.256	0.929
15	26.96	2445.5	223.7	0.1822	3.651	0.799
16	40.672	359.1	83.7	0.0715	0.536	0.846
17	41.189	362	87.6	0.0689	0.540	0.933

Fonte: A autora, 2023.

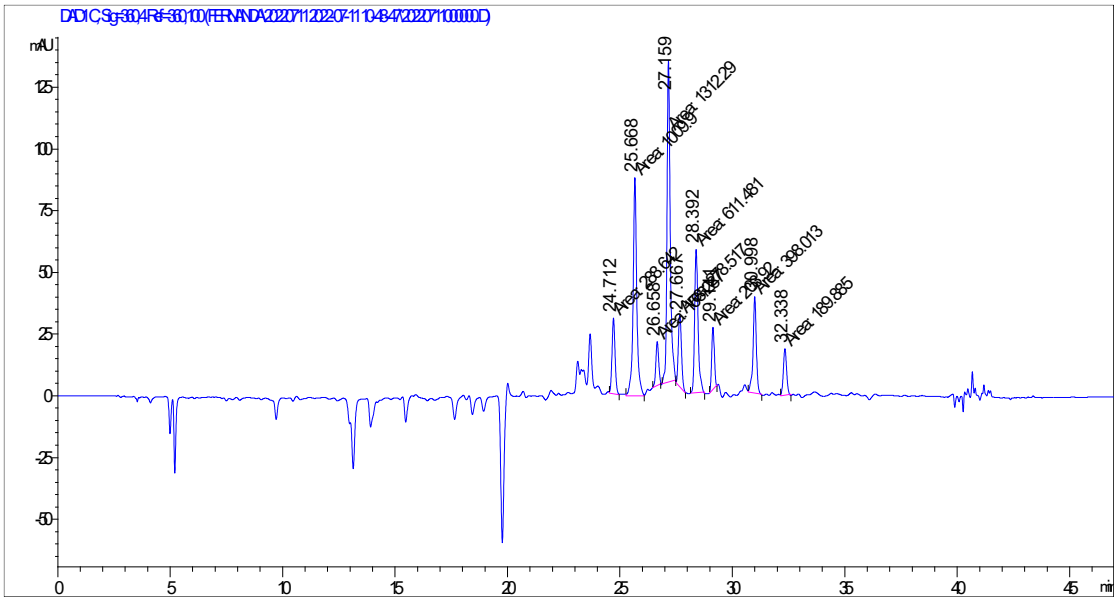
320nm



#	Time	Area	Height	Width	Area%	Symmetry
1	4.991	200.8	34.6	0.0968	3.082	0.955
2	5.207	366.8	64.5	0.0948	5.630	0.747
3	9.716	205.1	24.9	0.1374	3.148	0.765
4	12.557	115.1	11.2	0.1706	1.766	1.529
5	13.142	1090.3	87.8	0.207	16.735	1.424
6	13.924	373.8	22.7	0.2739	5.738	0.351
7	15.473	315.7	35.9	0.1466	4.845	0.841
8	16.773	20.4	2.4	0.1435	0.313	0.791
9	17.651	270.5	26.8	0.168	4.151	0.852
10	18.435	156.6	16.9	0.1545	2.404	0.783
11	18.942	195.7	19	0.1713	3.004	0.839
12	19.769	1911.2	179.7	0.1772	29.336	0.742
13	20.802	124.6	9.7	0.2146	1.913	0.894
14	23.278	549.8	22.6	0.4054	8.438	0.349
15	29.141	157.6	19.5	0.1347	2.419	0.965
16	30.998	310.6	30.1	0.1722	4.767	1.151
17	32.337	150.6	14.5	0.1731	2.311	0.854

Fonte: A autora, 2023.

360 nm

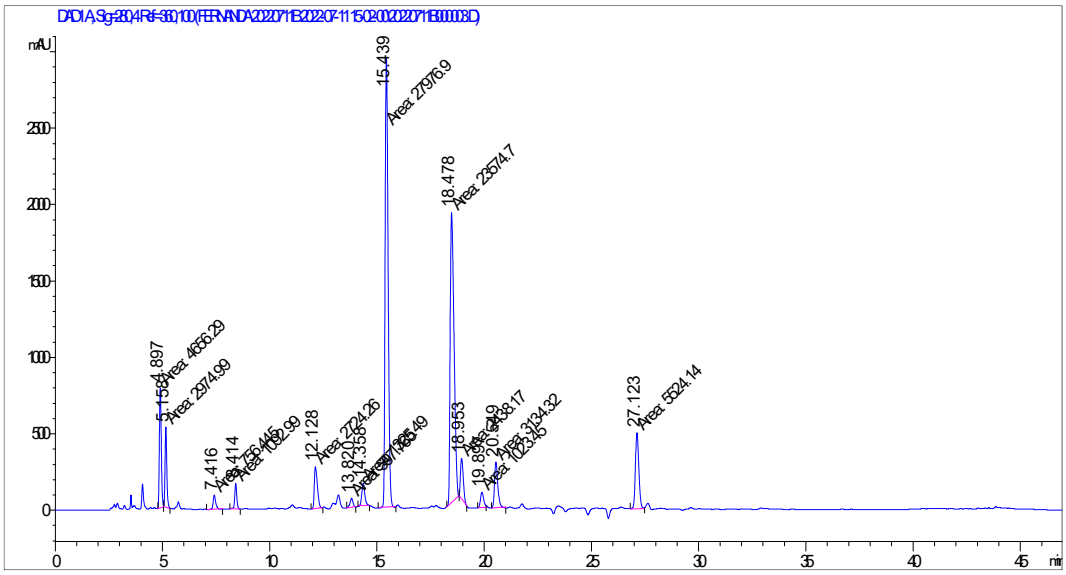


#	Time	Area	Height	Width	Area%	Symmetry
1	24.712	288.6	30.6	0.1572	6.485	0.862
2	25.668	1009.9	88.3	0.1907	22.690	0.952
3	26.658	158.3	17.7	0.1487	3.556	0.937
4	27.159	1312.3	130.2	0.1679	29.484	0.792
5	27.667	278.5	29	0.1603	6.258	0.827
6	28.392	611.5	58.1	0.1753	13.738	0.791
7	29.141	203.9	25.1	0.1352	4.582	0.991
8	30.998	398	39.2	0.1694	8.942	1.092
9	32.338	189.9	18.8	0.1681	4.266	0.928

Fonte: A autora, 2023.

Cha verde (sem diluir) Ana Paula 11.7- Fenois

280 nm

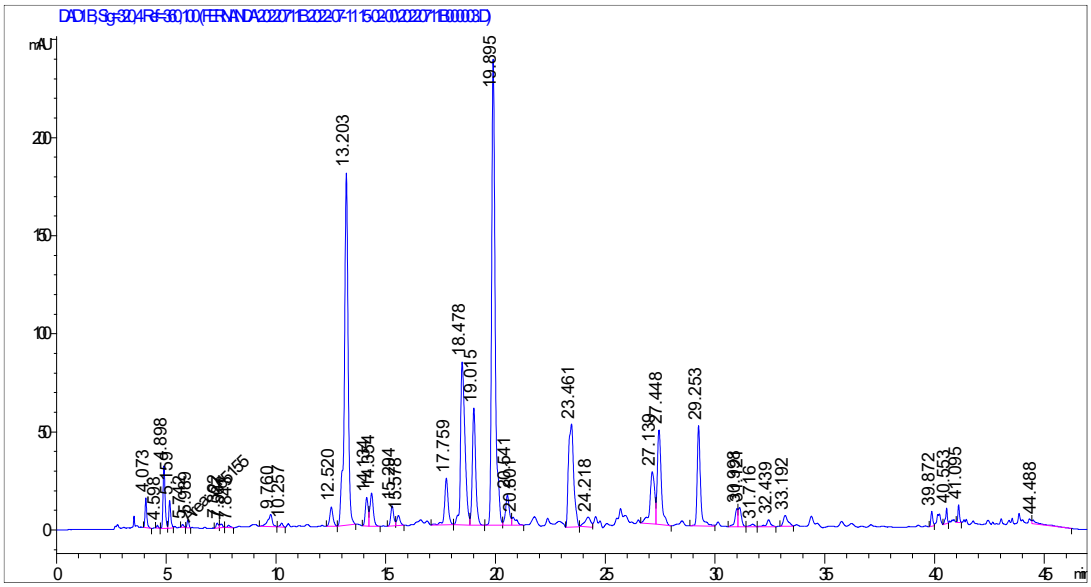


#	Time	Area	Height	Width	Area%	Symmetry
1	4.897	4656.3	786.7	0.0986	5.985	0.837
2	5.158	2975	525.7	0.0943	3.824	0.801
3	7.416	756.4	92.7	0.136	0.972	0.813

4	8.414	1093	166.6	0.1093	1.405	0.89
5	12.128	2724.3	272.6	0.1666	3.502	0.532
6	13.82	597.8	60.1	0.1659	0.768	1.285
7	14.358	1325.5	141.7	0.1559	1.704	0.816
8	15.439	27976.9	2935.6	0.1588	35.960	0.669
9	18.478	23574.7	1898.3	0.207	30.302	0.52
10	18.953	2438.2	265.5	0.153	3.134	0.646
11	19.897	1023.4	99.7	0.1711	1.315	0.775
12	20.549	3134.3	299.2	0.1746	4.029	0.739
13	27.123	5524.1	499	0.1845	7.100	0.79

Fonte: A autora, 2023.

320 nm

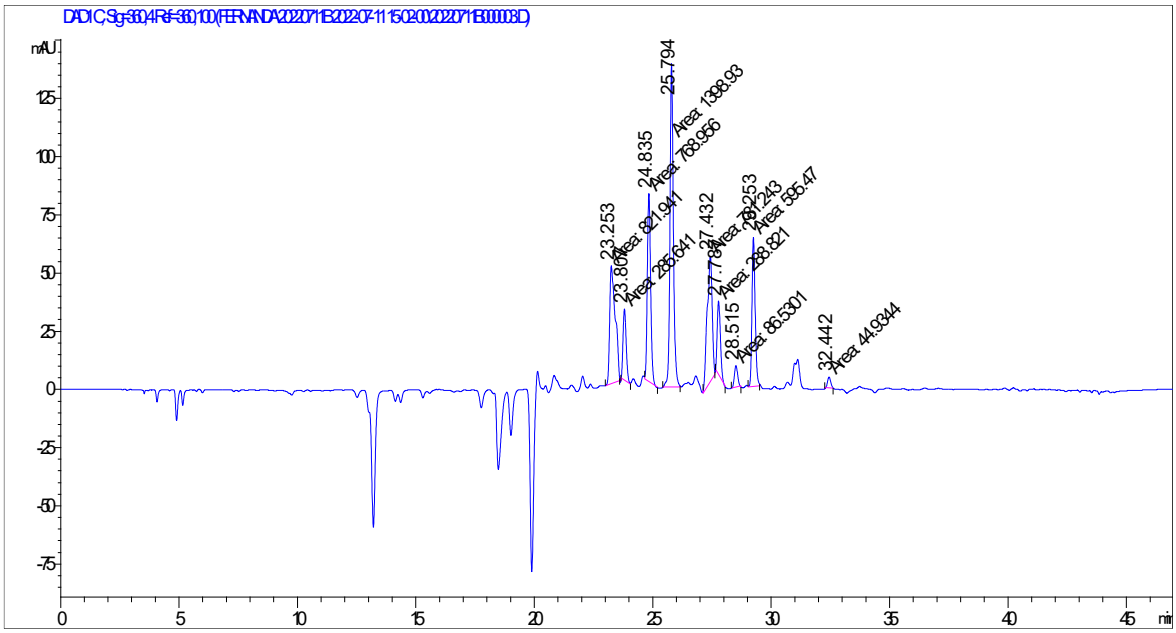


#	Time	Area	Height	Width	Area%	Symmetry
1	4.073	82	15	0.0837	0.742	0.77
2	4.598	7.1	1.4	0.078	0.064	0.759
3	4.898	198.5	31.8	0.0969	1.795	0.754
4	5.159	86.6	14.1	0.0914	0.783	0.732
5	5.742	9.7	1.5	0.1052	0.087	0.721
6	5.989	23.9	4.2	0.0881	0.216	0.911
7	7.322	18.4	2.4	0.115	0.166	0.78
8	7.507	15.7	1.9	0.1226	0.142	1.096
9	7.843	10.1	1.1	0.1286	0.091	0.668
10	9.76	87.2	6.2	0.1916	0.789	1.882
11	10.257	16	1.9	0.129	0.145	1.142
12	12.52	100.5	9.8	0.1533	0.909	0.87
13	13.203	2093.4	179.7	0.1739	18.935	1.084
14	14.134	133.1	14.5	0.1409	1.204	0.946
15	14.354	175.1	16.9	0.1548	1.583	0.842
16	15.294	96.3	10.2	0.1439	0.871	0.873
17	15.578	54.9	5.2	0.1574	0.497	0.909
18	17.759	269.3	23.7	0.1704	2.436	0.976
19	18.478	1146	83.1	0.2129	10.366	0.541
20	19.015	638.9	59.7	0.1628	5.779	0.812
21	19.895	2586.4	237.5	0.1651	23.394	0.724

22	20.541	184.7	15.5	0.1772	1.671	0.94
23	20.801	58.5	4	0.1962	0.529	0.323
24	23.461	863.6	52.5	0.2217	7.811	1.196
25	24.218	94.9	5	0.2756	0.859	1.304
26	27.139	391.8	26.6	0.2295	3.544	1.018
27	27.448	595	48.3	0.1858	5.381	0.68
28	29.253	525.6	51.2	0.1537	4.754	0.69
29	30.998	85.1	9.1	0.1393	0.770	2.335
30	31.121	94.1	9.8	0.1423	0.851	0.682
31	31.716	15	1.2	0.1894	0.136	1.433
32	32.439	45.9	3.5	0.1895	0.415	1.051
33	33.192	81.7	5.6	0.2144	0.739	0.577
34	39.872	43.4	7.6	0.0863	0.392	0.788
35	40.553	41.6	7.9	0.0777	0.376	1.684
36	41.095	44.6	9.1	0.0771	0.404	0.82
37	44.488	41.3	1.9	0.2724	0.374	0.148

Fonte: A autora, 2023.

360 nm

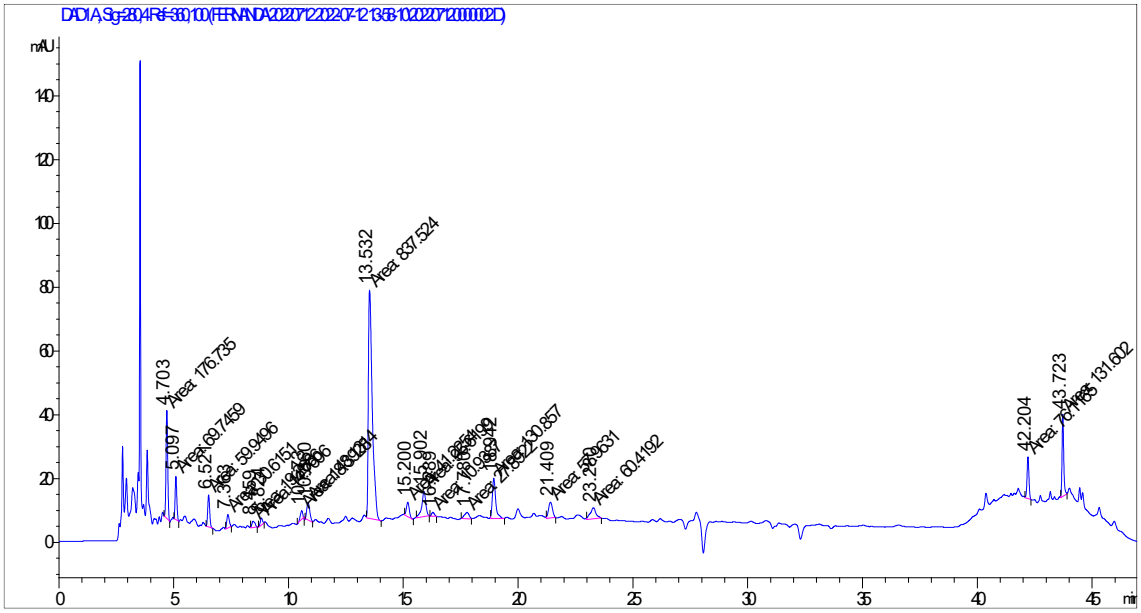


#	Time	Area	Height	Width	Area%	Symmetry
1	23.253	821.9	50.7	0.2703	16.204	0.425
2	23.807	285.6	30.6	0.1557	5.631	0.795
3	24.835	769	80.7	0.1587	15.159	0.809
4	25.794	1398.9	138.9	0.1679	27.579	0.835
5	27.432	781.2	54	0.2413	15.402	1.682
6	27.787	288.8	31.5	0.1527	5.694	0.756
7	28.515	86.5	9.2	0.1561	1.706	0.94
8	29.253	595.5	64.2	0.1545	11.739	0.833
9	32.442	44.9	4.7	0.1577	0.886	0.826

Fonte: A autora, 2023.

Colonia (sem diluir) Ana Paula 12.7- Fenois

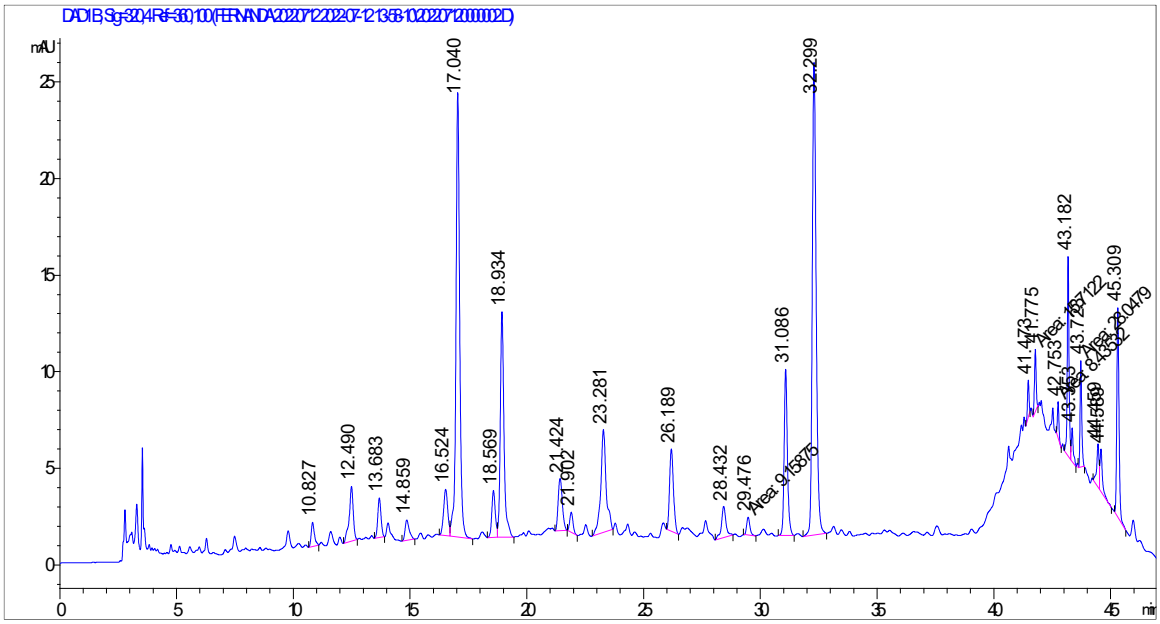
280 nm



#	Time	Area	Height	Width	Area%	Symmetry
1	4.703	176.7	34	0.0868	9.264	0.902
2	5.097	69.7	13.7	0.0848	3.656	0.814
3	6.521	59.9	10.1	0.0987	3.142	0.871
4	7.363	30.6	4.2	0.1225	1.605	0.851
5	8.459	19.3	2	0.1596	1.010	0.696
6	8.824	14.8	2.1	0.1152	0.774	1.255
7	10.573	18.4	2.7	0.1142	0.964	1.443
8	10.86	48.1	5.4	0.1481	2.523	0.728
9	13.532	837.5	71.6	0.195	43.901	0.435
10	15.2	41.2	4.6	0.1508	2.161	0.866
11	15.902	95.6	7.9	0.2008	5.012	1.231
12	16.289	10.9	1.3	0.1432	0.573	0.897
13	17.78	27.9	2	0.237	1.462	1.258
14	18.942	130.9	12.7	0.1723	6.859	0.73
15	21.409	58	4.9	0.1955	3.038	0.988
16	23.28	60.4	3.5	0.2845	3.167	1.252
17	42.204	76.1	13	0.0972	3.990	0.917
18	43.723	131.6	25.8	0.0851	6.898	0.817

Fonte: A autora, 2023.

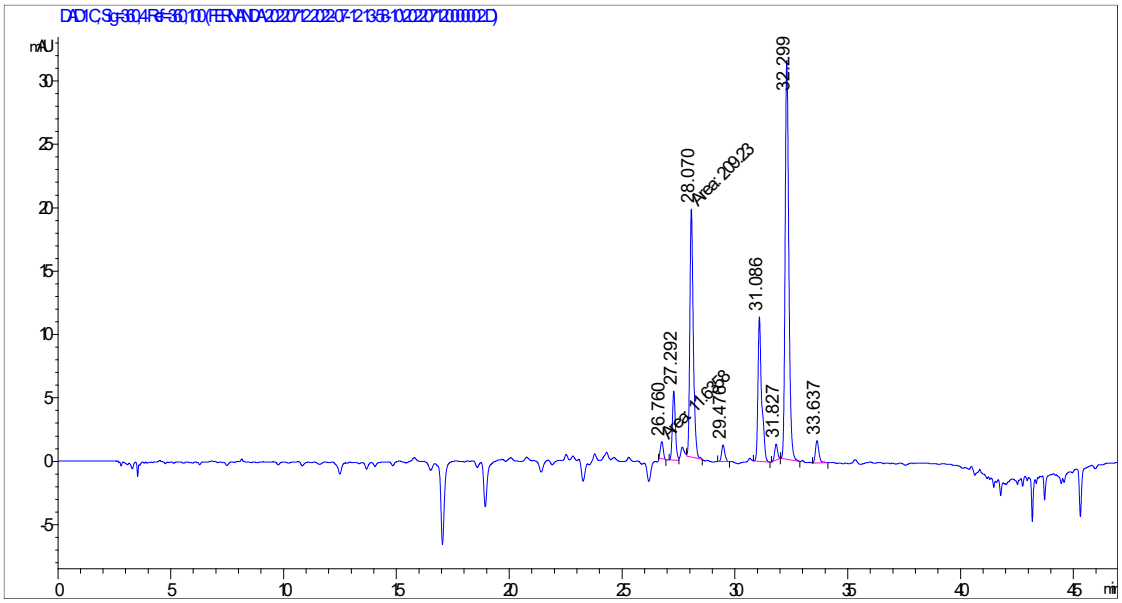
320 nm



#	Time	Area	Height	Width	Area%	Symmetry
1	10.827	11.9	1.2	0.1463	0.897	0.741
2	12.49	34.7	2.8	0.1807	2.624	1.354
3	13.683	20.2	2.1	0.1505	1.525	0.897
4	14.859	13	1.1	0.186	0.981	0.65
5	16.524	29.7	2.4	0.186	2.243	0.965
6	17.04	257.4	23	0.1686	19.457	0.884
7	18.569	25.7	2.4	0.1611	1.939	0.873
8	18.934	130.1	11.7	0.1681	9.835	0.758
9	21.424	33.4	2.7	0.1921	2.521	0.807
10	21.902	10.1	1	0.1531	0.764	0.838
11	23.281	84.4	5.3	0.2295	6.379	0.962
12	26.189	49.8	4.3	0.1819	3.760	0.811
13	28.432	21.6	1.6	0.2007	1.635	1.018
14	29.476	9.2	9.3E-1	0.1646	0.692	0.786
15	31.086	84.2	8.6	0.1482	6.363	0.84
16	32.299	279.4	24.4	0.1735	21.118	0.778
17	41.473	8.8	1.9	0.0707	0.663	1.121
18	41.775	15.7	3.2	0.081	1.187	0.995
19	42.753	8.4	1.9	0.0755	0.638	0.813
20	43.182	54.2	10.4	0.079	4.096	0.912
21	43.353	9.7	1.7	0.0817	0.736	0.651
22	43.723	28	5.5	0.0845	2.120	0.793
23	44.459	15.7	2.2	0.1023	1.186	1.311
24	44.589	15.8	2.2	0.1053	1.191	0.611
25	45.309	72.1	10.8	0.1016	5.450	0.809

Fonte: A autora, 2023.

360 nm

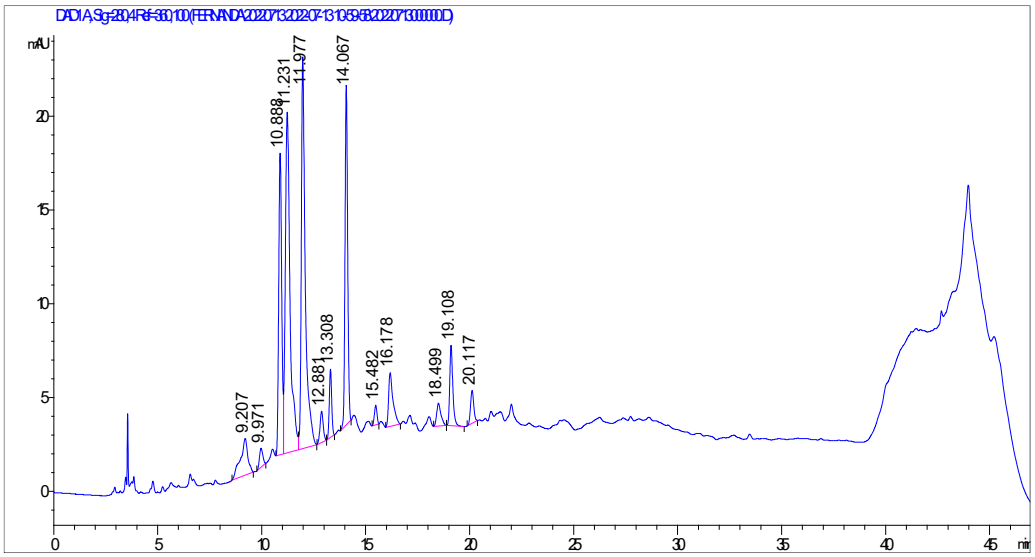


#	Time	Area	Height	Width	Area%	Symmetry
1	26.76	11.6	1.4	0.1424	1.461	0.925
2	27.292	51.1	5.5	0.1454	6.418	0.847
3	28.07	209.2	19.6	0.1779	26.265	0.749
4	29.476	13.3	1.3	0.1569	1.666	0.833
5	31.086	129.5	11.4	0.1648	16.250	0.597
6	31.827	11.5	1.3	0.1423	1.444	0.997
7	32.299	351.3	31.4	0.1704	44.099	0.768
8	33.637	19.1	1.8	0.1669	2.397	0.752

Fonte: A autora, 2023.

Acai (sem diluir) Ana Paula 13.7- Fenois

280 nm

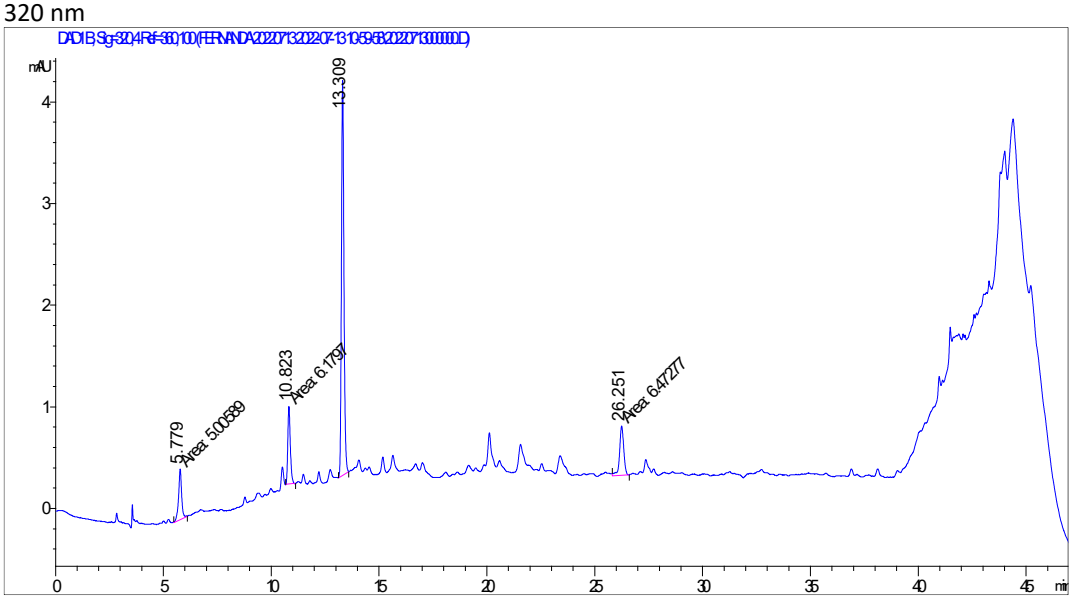


#	Time	Area	Height	Width	Area%	Symmetry
1	9.207	48.7	2	0.3423	4.329	1.847
2	9.971	11.6	1	0.1838	1.027	0.918
3	10.888	157.7	16.1	0.1523	14.018	0.869
4	11.231	290.1	18.2	0.2385	25.791	0.635

5	11.977	276.4	20.9	0.1924	24.573	0.52
6	12.881	17.7	1.7	0.1647	1.577	0.938
7	13.308	29.4	3.6	0.1241	2.617	0.944
8	14.067	162.1	18.1	0.1384	14.407	0.873
9	15.482	9	1	0.1362	0.796	1.001
10	16.178	41.6	2.9	0.2057	3.700	0.493
11	18.499	17.4	1.2	0.2086	1.549	0.649
12	19.108	44.1	4.3	0.1538	3.918	0.738
13	20.117	19.1	1.8	0.1685	1.699	0.936

Fonte: A autora, 2023.

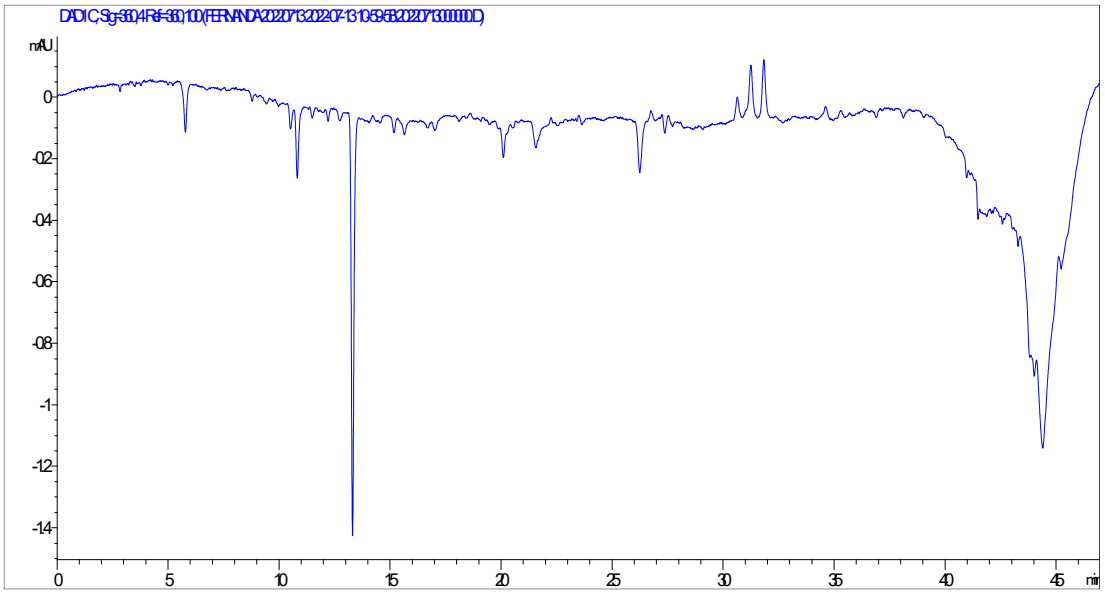
320 nm



#	Time	Area	Height	Width	Area%	Symmetry
1	5.779	5	5E-1	0.1666	10.112	1.075
2	10.823	6.2	7.6E-1	0.1354	12.483	0.82
3	13.309	31.8	3.9	0.1256	64.329	0.833
4	26.251	6.5	4.9E-1	0.222	13.075	1.046

Fonte: A autora, 2023.

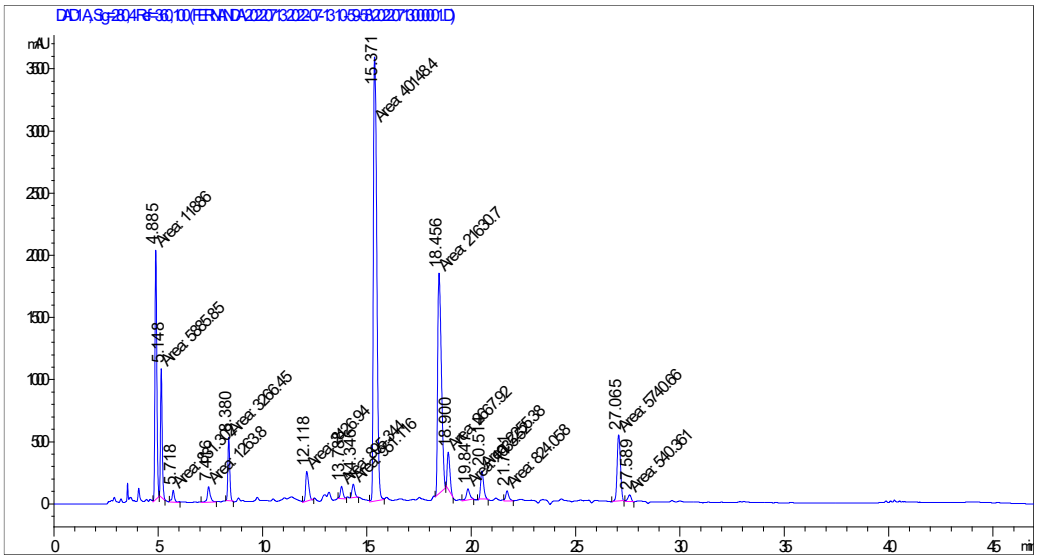
360 nm



Fonte: A autora, 2023.

Cha branco (sem diluir) Ana Paula 13.7- Fenois

280 nm

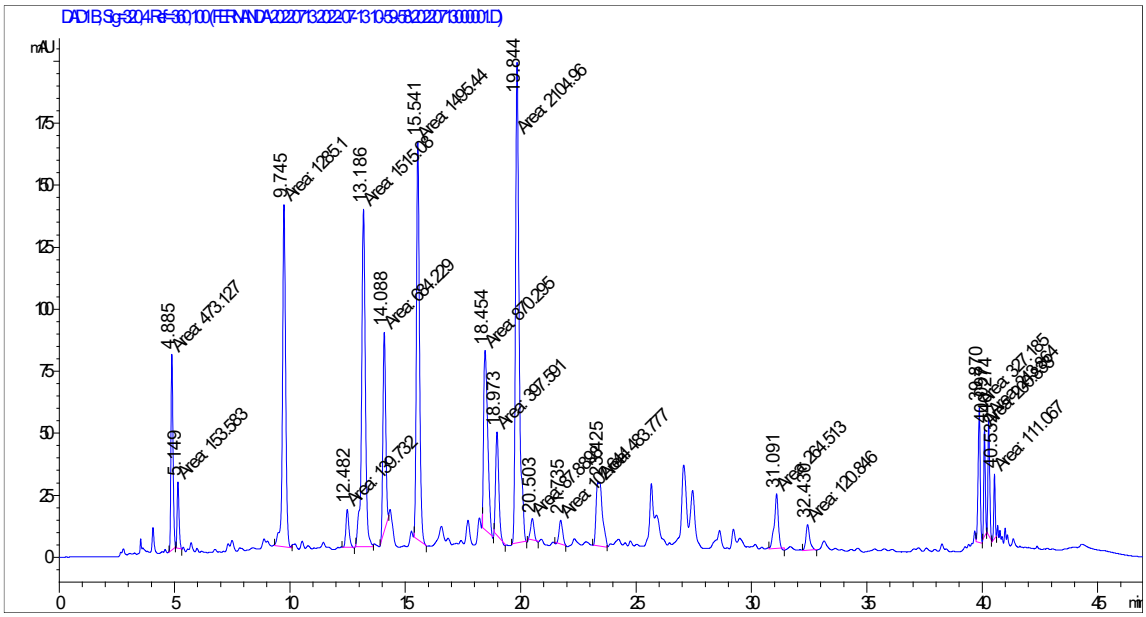


#	Time	Area	Height	Width	Area%	Symmetry
1	4.885	11886	2009.9	0.0986	11.624	0.81
2	5.148	5885.8	1033.8	0.0949	5.756	0.765
3	5.718	831.3	96.4	0.1437	0.813	0.888
4	7.416	1263.8	126.1	0.1671	1.236	0.789
5	8.38	3266.5	512.3	0.1063	3.195	0.844
6	12.118	2426.9	238.8	0.1694	2.374	0.605
7	13.788	895.3	97.5	0.1531	0.876	0.827
8	14.346	951.1	107	0.1481	0.930	0.84
9	15.371	40148.4	3571.6	0.1874	39.265	0.584
10	18.456	21630.7	1774.2	0.2032	21.155	0.538
11	18.9	2667.9	295.4	0.1505	2.609	0.6
12	19.847	1035.5	87.8	0.1966	1.013	0.947
13	20.514	2255.4	224.5	0.1674	2.206	0.754

14	21.721	824.1	79.9	0.172	0.806	0.822
15	27.065	5740.7	530.3	0.1804	5.614	0.838
16	27.589	540.4	50.6	0.1781	0.528	1.216

Fonte: A autora, 2023.

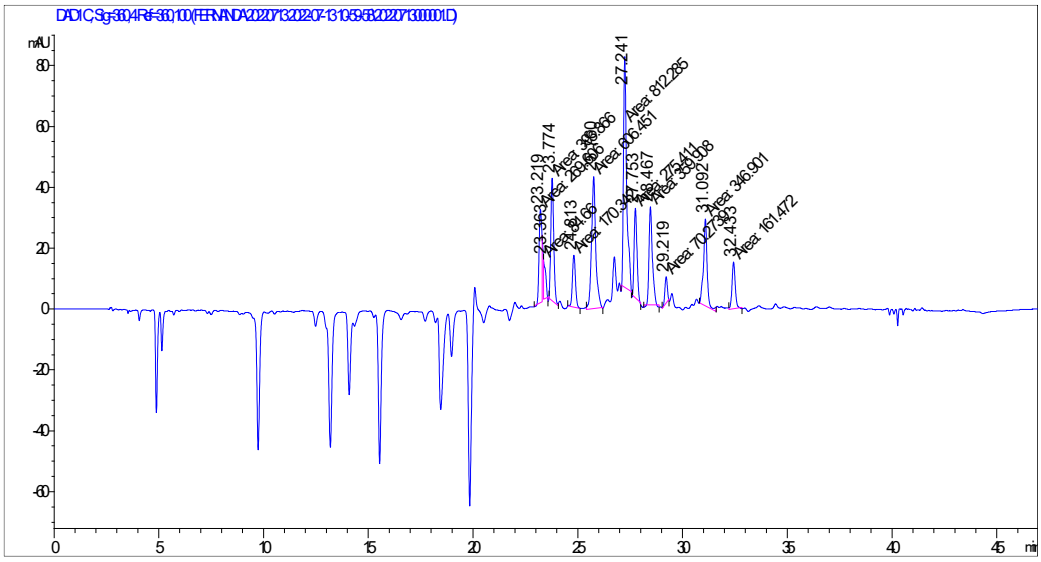
320 nm



#	Time	Area	Height	Width	Area%	Symmetry
1	4.885	473.1	79	0.0998	4.277	0.796
2	5.149	153.6	26.8	0.0955	1.388	0.747
3	9.745	1285.1	138.2	0.155	11.617	0.982
4	12.482	139.7	15.3	0.1524	1.263	0.749
5	13.186	1515.1	136.1	0.1855	13.697	0.982
6	14.088	684.2	80.4	0.1418	6.186	0.927
7	15.541	1495.4	160.2	0.1556	13.519	0.806
8	18.454	870.3	72.3	0.2005	7.868	0.497
9	18.973	397.6	41.7	0.1589	3.594	0.778
10	19.844	2105	193.8	0.181	19.029	0.734
11	20.503	87.9	8.7	0.1688	0.795	0.998
12	21.735	102.6	9.7	0.1767	0.928	0.837
13	23.425	483.8	25.8	0.3131	4.373	1.157
14	31.091	264.5	22	0.2006	2.391	1.383
15	32.43	120.8	10.5	0.1927	1.092	0.766
16	39.87	327.2	54.5	0.1	2.958	1.153
17	40.097	200.8	43.5	0.077	1.816	0.898
18	40.274	243.9	47	0.0864	2.205	0.645
19	40.532	111.1	26.1	0.0709	1.004	1.021

Fonte: A autora, 2023.

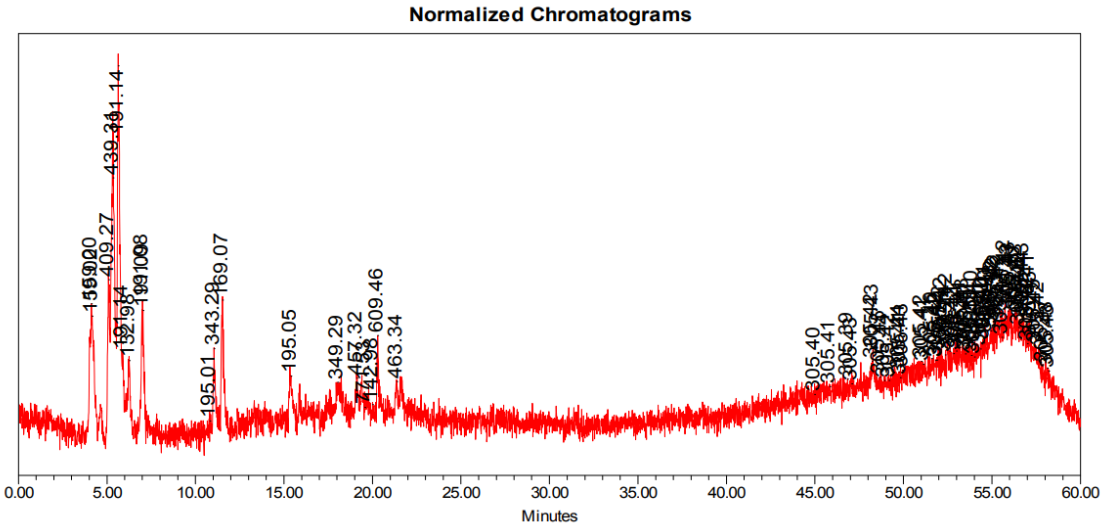
360 nm

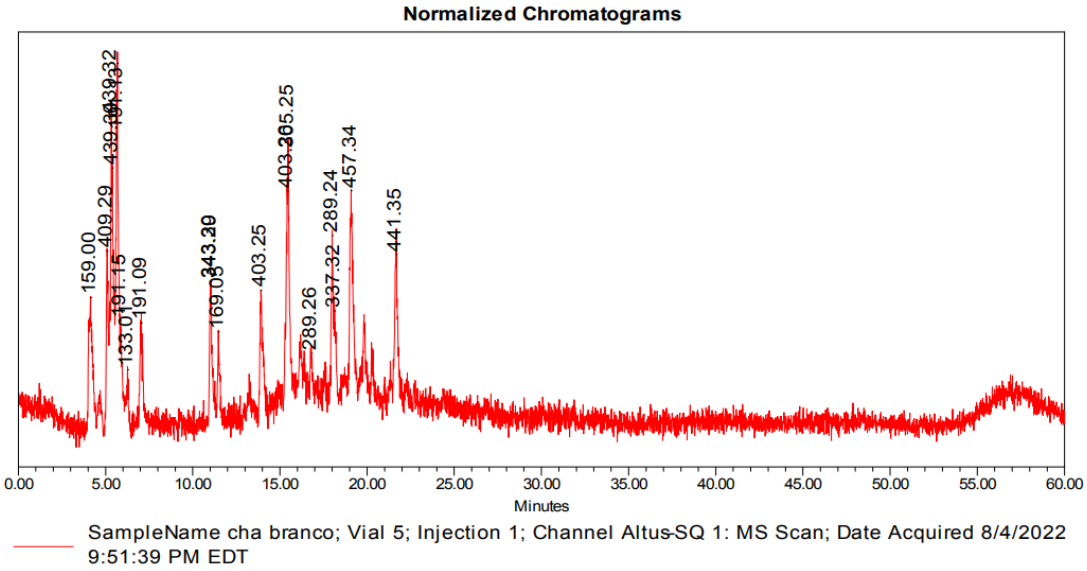


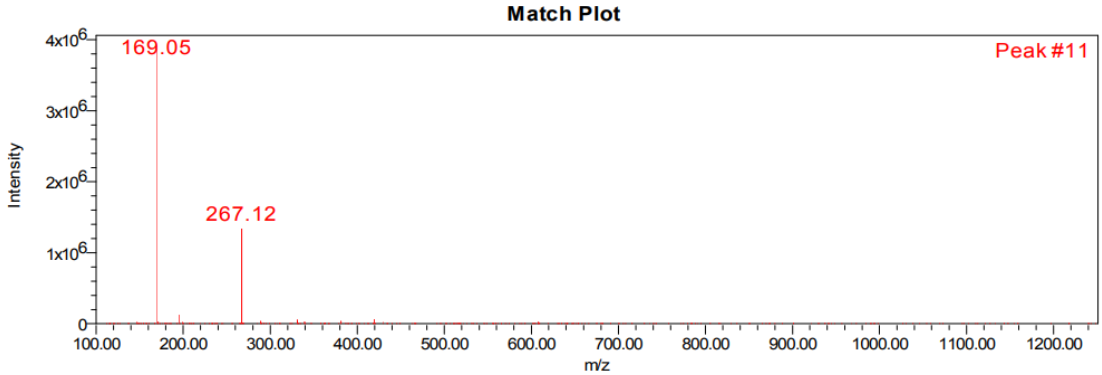
#	Time	Area	Height	Width	Area%	Symmetry
1	23.219	269.6	30.7	0.1465	7.592	1.108
2	23.363	84.7	13.1	0.0891	2.384	0
3	23.774	393.9	40.4	0.1627	11.091	0.787
4	24.813	170.3	17.1	0.1658	4.797	0.916
5	25.76	606.5	43.3	0.2334	17.077	1.013
6	27.241	812.3	75.8	0.1787	22.874	0.635
7	27.753	275.4	29.4	0.1562	7.755	0.804
8	28.467	359.9	32.2	0.186	10.135	0.71
9	29.219	70.3	8.7	0.1347	1.979	1.122
10	31.092	346.9	28.6	0.2019	9.769	1.082
11	32.433	161.5	15.3	0.1759	4.547	0.907

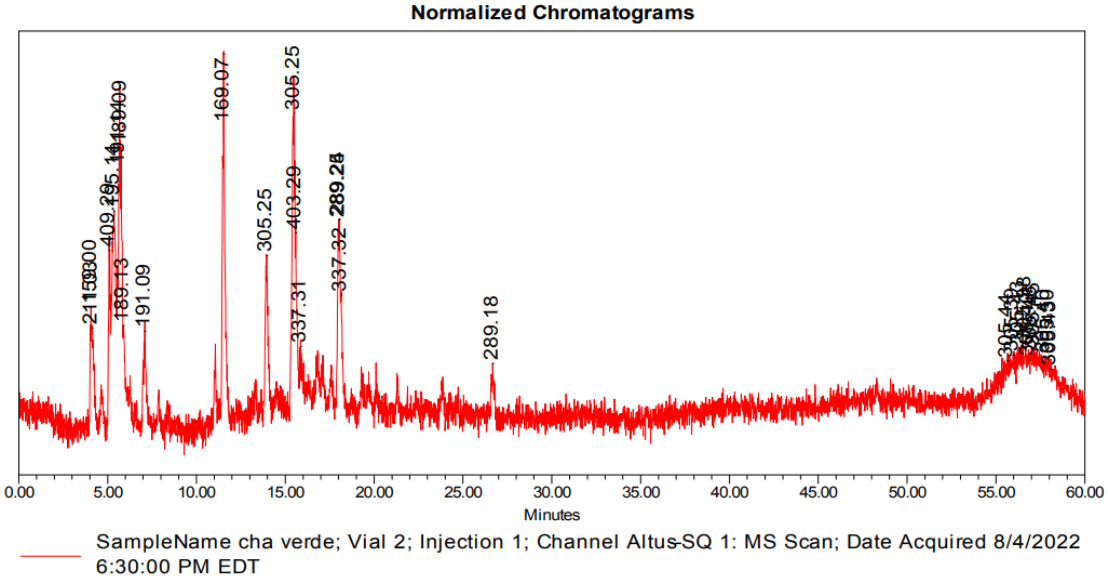
Fonte: A autora, 2023.

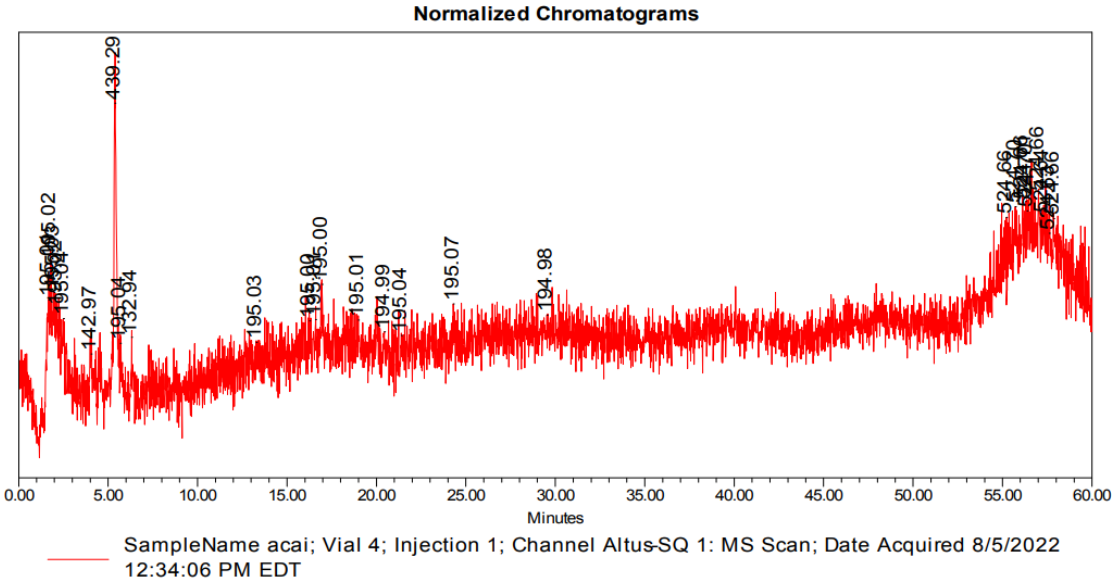
APÊNDICE N - HPLC-MS











Fonte: A autora, 2023.