

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

VALESKA MARCOLIN SCURO

**SÍNTESE FITO-ASSISTIDA DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA UTILIZANDO
EXTRATO FOLHAR DE CAPIM-ANNONI (*Eragrostis plana* Nees) E SUA
APLICAÇÃO PARA REDUÇÃO CATALÍTICA DE CORANTES TÓXICOS**

**Bagé
2021**

VALESKA MARCOLIN SCURO

**SÍNTESE FITO-ASSISTIDA DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA UTILIZANDO
EXTRATO FOLHAR DE CAPIM-ANNONI (*Eragrostis plana* Nees) E SUA
APLICAÇÃO PARA REDUÇÃO CATALÍTICA DE CORANTES TÓXICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Flávio André Pavan

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

S436s Scuro, Valeska Marcolin

Síntese fito-assistida de nanopartículas de prata utilizando extrato folhar de capim-Annoni (*Eragrostis plana* Nees) e sua aplicação para redução catalítica de corantes tóxicos / Valeska Marcolin Scuro.

90 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Pampa, MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2021.

"Orientação: Flávio André Pavan".

1. *Eragrostis plana* Nees. 2. Capim-Annoni. 3. Síntese Verde. 4. AgNPs. 5. Nanocatálise. I. Título.

VALESKA MARCOLIN SCURO

SÍNTESE FITO-ASSISTIDA DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA UTILIZANDO EXTRATO FOLHAR DE CAPIM-ANNONI (*Eragrostis plana* Nees) E SUA APLICAÇÃO PARA REDUÇÃO CATALÍTICA DE CORANTES TÓXICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais

Dissertação defendida e aprovada em: 31 de Agosto de 2021.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Flávio André Pavan

Orientador

UNIPAMPA

Prof. Dr. Eduardo Ceretta Moreira

UNIPAMPA

Prof. Dr. Wladimir Hernandez Flores

UNIPAMPA

Prof. Dr. Marcos Alexandre Gelesky

FURG



Assinado eletronicamente por **FLAVIO ANDRE PAVAN, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 13/12/2021, às 14:14, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **WLADIMIR HERNANDEZ FLORES, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 13/12/2021, às 14:46, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **EDUARDO CERETTA MOREIRA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 13/12/2021, às 15:39, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0692699** e o código CRC **B885D5A5**.

Dedico este trabalho a memória do meu pai que sempre me incentivou e deu forças para que eu alcançasse meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar força interior e mostrar sempre o melhor caminho.

Aos meus pais e meu irmão pelo carinho, compreensão e incentivo sempre presente.

Em especial, ao meu orientador Prof. Dr. Flávio A. Pavan, a quem estimo e agradeço pela dedicação e pelos diversos ensinamentos.

Aos professores Wladimir H. Flores, Eduardo C. Moreira e Marcos Alexandre Gelesky pelas contribuições científicas importantes dadas ao meu trabalho.

Aos demais professores que tive nessa jornada, os quais colaboraram para o meu amadurecimento científico, profissional e pessoal.

A todos os amigos e colegas pelo apoio e experiências compartilhadas nesse período.

A todas as pessoas que em algum momento cruzaram pela minha vida e contribuíram de alguma forma, para que eu chegasse ao final desta jornada.

Ao Programa de Pós-graduação de Ciências e Engenharia de Materiais (PPCEM) pela oportunidade de qualificar-me.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), pelo apoio financeiro.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-Sul) pelas análises de MET.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito, não sou o que deveria ser, mas graças a Deus, não sou o que era antes”.

Charles Chaplin

RESUMO

No presente estudo apresentamos pela primeira vez o uso de capim-annoni (*Eragrostis plana* Nees), uma biomassa brasileira abundante, não tóxica e renovável para síntese verde de nanopartículas de prata. A fitossíntese de nanopartículas de prata (AgNPs) foi realizada por meio de uma rota de uma etapa utilizando o extrato aquoso de capim-annoni (CA) e nitrato de prata (AgNO_3) como precursor. A autenticidade das AgNPs fitossintetizadas foi confirmada por técnicas de Espectroscopia UV-Vis, Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR), Difração de raios X (DRX) e Microscopia eletrônica de transmissão (MET). A análise de espectroscopia de UV-Vis mostrou banda de absorção de ressonância plasmônica de superfície característica (SPR) com $\lambda_{\text{máx}}$ centrado em 410 nm, confirmando a formação satisfatória de AgNPs. As AgNPs fitossintetizadas permaneceram estáveis por até quatro meses. A análise de FTIR-ATR confirmou a existência de biomoléculas solúveis em água no conteúdo do extrato folhar de CA por grupos químicos como -OH, -NH, -CO, -COC e -OHCO que podem estar envolvidos na redução, cobertura e estabilização de AgNPs. As medidas de DRX confirmaram a fase policristalina de AgNPs. A análise de MET confirmou que os AgNPs apresentam formas esféricas, com diâmetros de partícula variando de cerca de 10 a 40 nm e uma distribuição de tamanho de partícula média de $23,06 \pm 8,0$ nm. As AgNPs exibem atividade catalítica na redução dos corantes Cristal violeta (CV) e Azul de toluidina (AT), ambos compostos orgânicos altamente poluentes. A redução de CV e AT com AgNPs na presença de NaBH_4 à temperatura ambiente, ocorreu com apenas 3 min e 5 min de reação, respectivamente. Os valores da constante de velocidade (k) foram calculados em $0,3560 \text{ min}^{-1}$ para CV e $0,2977 \text{ min}^{-1}$ para AT.

Palavras-Chave: *Eragrostis plana* Nees; Capim-Annoni; Síntese Verde; AgNPs; Nanocatálise; Cristal violeta; Azul de toluidina

ABSTRACT

In the current work, we presented the first report on the use of capim-annoni, (*Eragrostis plana* Nees), an abundant, non-toxic, and renewable Brazilian biomass for green synthesis of silver nanoparticles. The phytosynthesis of silver nanoparticles (AgNPs) was carried via one-step route using the aqueous extract of CA and silver nitrate (AgNO_3) as a precursor. The authenticity of phytosynthesized AgNPs was confirmed by UV-Vis spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR), X-ray diffraction (XRD), and transmission electron microscopy (TEM) techniques. The UV-Vis spectroscopy analysis showed characteristic surface plasmon resonance (SPR) absorption peak with λ_{max} centered at 410 nm, confirming the satisfactory formation of AgNPs. The phyto-synthesized AgNPs were stable over for four months. FTIR-ATR analysis confirmed the existence of water-soluble biomolecules in EpN leaves extract content by chemical groups such as -OH, -NH, -CO, -COC, and -OHCO can be involved in reduction, capping, and stabilization of AgNPs. XRD measurements confirmed the polycrystalline phase of AgNPs. TEM analysis confirmed that the AgNPs were quasi-spherical, with particle diameters ranging from about 10 to 40 nm and an average particle size distribution of (23.06 ± 4.0) nm. AgNPs exhibits excellent catalytic activity in the reduction of Crystal violet (CV) and Toluidine blue (AT) dyes, both highly polluting organic compounds. The reduction of CV and AT with AgNPs in the presence of NaBH_4 at room temperature, occurred with just 3 min and 5 min of reaction, respectively. The rate constant (k) values were calculated to be 0.3560 min^{-1} for CV and 0.2977 min^{-1} for AT.

Keywords: *Eragrostis plana* Nees, Tough Lovegrass, Green Synthesis, AgNPs, Nanocatalyst, Crystal Violet and Toluidine Blue

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Taça de Lycurgus, o cálice fica verde quando iluminado pela frente e vermelho quando iluminado por trás devido à nanopartículas de ouro e prata..... | 21 |
| Figura 2 – Etapas de formação das nanopartículas..... | 26 |
| Figura 3 – Esquema dos processos na síntese verde de nanopartículas de prata. | 29 |
| Figura 4 – Imagem do capim-annoni..... | 30 |
| Figura 5 – Estruturas químicas dos principais compostos encontrados por Fiorenza et.al., no extrato aquoso folhar do capim-annoni..... | 32 |
| Figura 6 – Fórmula estrutural do Cristal violeta..... | 35 |
| Figura 7 – Fórmula estrutural do Azul de toluidina..... | 36 |
| Figura 8 – Fluxograma das atividades desenvolvidas nesse trabalho. | 39 |
| Figura 9 – Imagem digital da biomassa seca e fragmentada utilizada na obtenção do extrato.. | 41 |
| Figura 10 – Extrato aquoso folhar obtido de capim-annoni. | 42 |
| Figura 11 – Obtenção das AgNPs utilizando extrato aquoso de capim-annoni a temperatura ambiente. | 44 |
| Figura 12 – Imagens das soluções (a) extrato aquoso CA, (b) 0,5 mM AgNO ₃ e (c) AgNPs..... | 49 |
| Figura 13 – Espectro de absorção no Uv-vis da solução coloidal de AgNPs. | 50 |
| Figura 14 – Espectros de Uv-Vis (a) AgNPs fitossintetizadas com diferentes concentrações de AgNO ₃ (da esquerda para direita), e (b) imagens das respectivas soluções..... | 52 |
| Figura 15 – Espectros no UV-Vis (a) AgNPs fitossintetizadas em diferentes pH e (b) imagens das respectivas soluções..... | 53 |
| Figura 16 – Espectros no UV-Vis (a) AgNPs fitossintetizadas em diferentes tempos de reação e (b) variação da intensidade da banda de absorção com o tempo de reação para formação das AgNPs. | 54 |
| Figura 17 – Espectros no Uv-Vis de AgNPs fitossintetizadas em pH=8, armazenadas sob refrigeração e na ausência de luminosidade..... | 55 |
| Figura 18 – Espectros de absorção no infravermelho com transformada de Fourier do (a) extrato de CA e (b) CAAgNPs..... | 57 |
| Figura 19 – Fitorredução e estabilização de AgNPs pelas biomoléculas do extrato. | 59 |

| | |
|--|----|
| Figura 20 – Difratoograma de raios X das AgNPs..... | 60 |
| Figura 21 – Micrografia das AgNPs fitossintetizadas. | 61 |
| Figura 22 – Histograma com distribuição de tamanho das AgNPs. | 61 |
| Figura 23 – Espectros no Uv-vis da redução catalítica do CV com NaBH ₄ e AgNPs em diferentes tempos..... | 63 |
| Figura 24 – Gráfico da regressão linear do logaritmo de absorvância (lnA) versus tempo da redução do CV na presença de NaBH ₄ e sem AgNPs. | 63 |
| Figura 25 – Soluções de corante CV (0,05M), (a) antes e (b) após a redução com NaBH ₄ e AgNPs. | 64 |
| Figura 26 – Espectros no Uv-vis da redução catalítica do AT com NaBH ₄ e AgNPs em diferentes tempos..... | 65 |
| Figura 27 – Gráfico da regressão linear do logaritmo de absorvância (lnA) versus tempo (t) da redução do AT na presença de NaBH ₄ e AgNPs..... | 65 |
| Figura 28 – Soluções de corante AT (0,05M), (a) antes e (b) após a redução com NaBH ₄ e AgNPs. | 66 |
| Figura 29 – Espectros no Uv-vis da redução catalítica do CV com NaBH ₄ e ausência AgNPs em diferentes tempos.. | 67 |
| Figura 30 – Gráfico da regressão linear do logaritmo de absorvância (lnA) versus tempo da redução do CV na presença de NaBH ₄ e sem AgNPs. | 68 |
| Figura 31 – Espectros no Uv-vis da redução catalítica do AT com NaBH ₄ e ausência AgNPs em diferentes tempos... .. | 69 |
| Figura 32 – Gráfico da regressão linear do logaritmo de absorvância (lnA) versus tempo (t) da redução do AT na presença de NaBH ₄ e AgNPs..... | 69 |
| Figura 33 – Esquema da redução catalítica dos corantes CV e AT na presença de NaBH ₄ (0,1M), AgNPs, e à temperatura ambiente. | 71 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Principais técnicas utilizadas na fabricação de nanomaterias..... | 25 |
| Tabela 2 – Principais bandas de absorção (cm^{-1}) nos espectros FTIR do extrato do CA e CAAgNPs. | 58 |
| Tabela 3 – Comparação na redução dos corantes CV e AT na presença de NaBH_4 , com e sem AgNPs..... | 70 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A₀ - Absorbância inicial de corantes no tempo zero

A_f - Absorbância aparente dos corantes no tempo "t"

Ag – Prata

Ag⁺ - Prata iônica

Ag⁰ – Prata reduzida

AgNPs - Nanopartículas de prata

AgNO₃ – Nitrato de prata

AlCl₃ - Cloreto de alumínio

AT - Azul de toluidina

CV - Cristal violeta

DRX - Difração de raios X

CA – capim-annoni (*Eragrostis plana* Nees)

FTIR-ATR - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada

k - Constante da taxa de pseudo-primeira ordem

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão (do inglês, *Transmission electron microscopy*)

NaBH₄ – Borohidreto de sódio

rpm – Rotações por minuto

SPR - Ressonância plasmônica de superfície (do inglês, *surface plasmon resonance*)

UV-Vis - Ultravioleta e visível

λ_{máx.} – Comprimento de onda de máxima absorbância

% R - redução percentual dos corantes

G- giros

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 17 |
| 2 | OBJETIVOS | 20 |
| 2.1 | Objetivo Geral | 20 |
| 2.2 | Objetivos Específicos | 20 |
| 3 | CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DE LITERATURA | 21 |
| 3.1 | Nanotecnologia | 21 |
| 3.1.1 | Nanopartículas Metálicas | 22 |
| 3.1.2 | Nanopartículas de Prata | 23 |
| 3.2 | Síntese de Nanopartículas | 24 |
| 3.2.1 | Síntese Verde | 27 |
| 3.3 | Capim-annoni (<i>Eragrostis plana</i> Nees) | 29 |
| 3.3.1 | Compostos bioativos no capim-annoni | 31 |
| 3.4 | Atividade Catalítica de Nanopartículas Metálicas | 33 |
| 3.5 | Corantes | 34 |
| 3.5.1 | Corante Cristal violeta (CV) | 35 |
| 3.5.2 | Corante Azul de toluidina (AT) | 36 |
| 4 | JUSTIFICATIVA E MOTIVAÇÃO | 37 |
| 5 | METODOLOGIA | 39 |
| 5.1 | Materiais | 40 |
| 5.2 | Preparo da Biomassa | 40 |
| 5.3 | Obtenção do extrato aquoso do capim-annoni | 41 |
| 5.4 | Determinação dos teores de fenóis, flavonóides e taninos | 42 |
| 5.4.1 | Teor de fenóis | 43 |
| 5.4.2 | Teor de flavonóides | 43 |
| 5.4.3 | Teor de taninos | 43 |

| | | |
|-------|---|----|
| 5.5 | Fitossíntese das AgNPs..... | 44 |
| 5.6 | Estudo da estabilidade da solução coloidal de AgNPs | 45 |
| 5.7 | Caracterização das AgNPs fitossintetizadas | 45 |
| 5.7.1 | Espectroscopia de Absorção no UV-Vis | 45 |
| 5.7.2 | Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier - (FTIR) . | 45 |
| 5.7.3 | Difração de raios X - (DRX)..... | 46 |
| 5.7.4 | Microscopia Eletrônica de Transmissão - (MET)..... | 46 |
| 5.8 | Aplicação catalítica das AgNPs | 46 |
| 6 | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 48 |
| 6.1 | Determinação do teor de fenóis, flavonoides e taninos no extrato | 48 |
| 6.2 | Confirmação da capacidade fitorredutora do extrato | 48 |
| 6.3 | Determinação da banda de absorção de ressonância plasmônica de superfície (SPR) das AgNPs | 49 |
| 6.4 | Estudo da influência de parâmetros de fitossíntese..... | 50 |
| 6.4.1 | Influência da concentração de AgNO ₃ | 50 |
| 6.4.2 | Influência do pH do extrato | 52 |
| 6.4.3 | Influência do tempo de reação..... | 53 |
| 6.5 | Estabilidade da solução coloidal de AgNPS | 55 |
| 6.6 | Caracterização das AgNPs fitossintetizadas | 56 |
| 6.6.1 | Análise de Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier - (FTIR)..... | 56 |
| 6.6.2 | Análise de Difração de raios X - (DRX)..... | 59 |
| 6.6.3 | Análise de Microscopia eletrônica de transmissão - (MET) | 60 |
| 6.7 | Aplicação catalítica das AgNPs | 62 |
| 7 | CONCLUSÕES | 72 |
| 8 | PERSPECTIVAS DE ESTUDOS | 73 |

| | |
|------------------|----|
| REFERÊNCIAS..... | 74 |
|------------------|----|

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é uma das áreas da ciência mais promissora no desenvolvimento de novas tecnologias. Com a combinação de novas informações referentes a várias áreas da ciência como a química, ciência dos materiais entre outras, as nanopartículas acabam tendo um grande e significativo número de aplicações, como por exemplo, em biomedicina, óptica e catálise (SONG; KIM, 2009). Entre os nanomateriais atuais, há um interesse considerável na fabricação de nanopartículas metálicas (ALGHUTHAYMI et. al., 2016; BHATTE et. al., 2012).

Os catalisadores metálicos, por converterem vários compostos químicos, são de grande importância na maioria das indústrias químicas. A utilização das nanopartículas metálicas como catalisadores tem chamado atenção por serem extremamente ativos e isto ocorre devido as diferentes propriedades que as mesmas têm em relação às partículas de tamanho real, como por exemplo, uma maior área superficial e exclusivas propriedades eletrônicas (BINDHU e UMADEVI, 2015). Um exemplo de nanopartículas metálicas que tem amplas aplicações industriais, inclusive para atividade catalítica é a prata (JOSEPH e MATHEW, 2015). Elas se tornam atrativas nessa aplicação, devido a sua elevada relação entre a área superficial e o volume e podem ser utilizadas especialmente na redução de corantes orgânicos (VIJAYARAGHAVAN e ASHOKKUMAR, 2017). Essas características das nanopartículas como a área superficial, podem ser ajustadas através dos parâmetros de síntese, justamente por estarem relacionadas ao formato, estado de agregação, tamanho e concentração (KHAN et al., 2017).

Tradicionalmente as nanopartículas metálicas são fabricadas com sucesso por rotas químicas e físicas de síntese (SHANMUGANATHAN et. al., 2017; THAKKAR et. al., 2010). Usando essas abordagens de síntese, as nanopartículas metálicas são comumente produzidas usando solventes e produtos químicos sintéticos que podem ter toxicidade específica capaz de gerar resíduos perigosos durante o processo de síntese ou usam grandes quantidades de energia (ANJU et. al., 2015; GAN et. al., 2012). Com a intenção de reduzir o uso de substâncias tóxicas perigosas durante a síntese de nanopartículas metálicas que podem causar danos aos humanos e ao meio ambiente, alguns pesquisadores agora preferem a síntese ecologicamente correta (SHAMAILA et. al., 2016; SENAPATI et. al., 2005; BANSAL et. al., 2014).

A síntese de nanopartículas baseadas em plantas (fitossíntese) está ganhando atenção entre os métodos existentes para produzir nanopartículas metálicas (DAS et. al., 2014; SALAM et. al., 2014). Este fato pode ser comprovado pelo crescente número de publicações na literatura envolvendo a síntese de nanopartículas metálicas utilizando plantas como biorecursos (SOOD e CHOPRA 2018). A síntese de nanopartículas com base em plantas é considerada mais segura, barata e ecológica do que as estratégias de síntese química (SALAM et. al., 2012; MITTAL et. al., 2014). Na síntese de nanopartículas à base de plantas, todo o organismo ou, mais comumente, extratos aquosos são usados como redutores e agentes de cobertura para produzir nanopartículas de formas e tamanhos modulados (GANGULA et. al., 2011). A natureza química de um extrato biológico é fundamental para seu uso na fitossíntese de nanopartículas metálicas. Os extratos vegetais contêm fitoquímicos solúveis em água, como fenóis, flavonóides, taninos, aminas, amidas, biopigmentos e outros que são responsáveis por conduzir com sucesso o processo de fitossíntese (síntese mediada por plantas) de nanopartículas (SALAM et. al., 2012; MITTAL et. al., 2014).

Na literatura, existem vários relatos de pesquisadores que utilizaram diferentes extratos de plantas para a produção de nanopartículas metálicas formadas por Ag, Au, Cd, Ni, entre outros (MITTAL et. al., 2014; KARTHIK et. al., 2017; CHEN et. al., 2014). O Brasil é um país de dimensões continentais com rica biodiversidade endêmica de plantas com potencial de aplicação na fabricação de nanopartículas metálicas. Mesmo assim, muitas dessas plantas ainda não foram exploradas para esse fim, como é o caso da capim-annoni (*Eragrostis plana* Nees, Poaceae). Até onde sabemos, não há relato sobre a utilização do extrato folhar de *E. plana* Nees para a síntese de nanopartículas metálicas (por exemplo, nanopartículas de prata - AgNPs) para aplicação catalítica.

O capim-annoni (*Eragrostis plana* Nees) é uma planta perene e estival introduzida no Brasil em 1950, proveniente da África-do-Sul e considerada uma planta invasora agressiva, de difícil controle no sul do Brasil (REIS, 1993). Estudos fitoquímicos anteriores mostraram que o extrato aquoso folhar de capim-annoni contém compostos fenólicos (ácido elágico, ácido cafeico, ácido clorogênico, ácido gálico), flavonóides (rutina, quercetina) e taninos (epicatequina e catequina), que são

tipicamente relacionados para desencadear o processo de fitossíntese de nanopartículas metálicas (FIORENZA et. al., 2016).

Nesse sentido, o presente estudo propôs uma rota de fitossíntese simples de uma etapa, para a produção de AgNPs usando extrato aquoso folhar de capim-annoni (*Eragrostis plana* Nees). As AgNPs fitossintetizadas, foram utilizadas na redução catalítica dos corantes catiônicos Cristal violeta (CV), e Azul de toluidina (AT), na presença de borohidreto e sódio (NaBH_4), em meio aquoso e à temperatura ambiente.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente estudo tem como objetivo geral sintetizar nanopartículas de prata (AgNPs) a partir de soluções do sal de nitrato de prata (AgNO_3) e extrato aquoso de capim-annoni (CA), utilizando os fundamentos de química verde e síntese verde.

2.2 Objetivos Específicos

No contexto do objetivo geral, fazem parte os seguintes dos objetivos específicos:

- Obter o extrato aquoso folhar de capim-annoni;
- Caracterizar o extrato aquoso de capim-annoni quanto aos teores de fenóis, flavonoides e taninos;
- Estudar a influência de parâmetros de síntese como concentração de AgNO_3 , pH do extrato e tempo de reação;
- Avaliar a estabilidade da solução coloidal de AgNPs através da espectroscopia no UV-Vis;
- Caracterizar as AgNPs através das seguintes técnicas analíticas: Espectroscopia de Absorção no UV-Vis; Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR); Difração de raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).
- Avaliar a atividade catalítica das AgNPs na redução dos corantes Cristal violeta (CV) e Azul de toluidina (AT) na presença de NaBH_4 , em meio aquoso, e à temperatura ambiente.

3 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Nanotecnologia

A nanotecnologia tem enfoque na produção, caracterização, projeto e aplicação de componentes e sistemas em nanoescala (10^{-9} m = 1 nm), onde para serem considerados nanos, os mesmos, tem que possuir comprimentos típicos que não ultrapassem 100 nm de comprimento em pelo menos uma dimensão (USKOKOVI, 2007).

É possível identificar a presença da nanotecnologia em diversos períodos da história da humanidade, como na produção de tinta nanquim, com a aplicação de carvão em solução aquosa, na China; na formulação de vidro com nanopartículas de ouro, utilizado para o colorido dos vitrais de igrejas medievais na Europa, e até mesmo por alquimistas egípcios quando utilizavam o elixir de ouro, ou elixir da longa vida, em aproximadamente 4000 a.C., que nada mais era que partículas de ouro em suspensão com tamanho entre 1-100 nm (ALVES, 2004). Um dos exemplos mais conhecidos, que se tornou famoso na ciência dos nanomateriais, é o cálice de Lycurgus (século 4 d.C), que em sua composição possui nanopartículas de ouro, como se pode observar na Figura 1 (WAGNER et al., 2000).

Figura 1: Taça de Lycurgus, o cálice fica verde quando iluminado pela frente e vermelho quando iluminado por trás devido à nanopartículas de ouro e prata.



Fonte: The Trustees of the British Museum/Art Resource, NY/Divulgação.

Atualmente, o interesse nas nanopartículas tem aumentado muito devido ao fato de que suas propriedades químicas, físicas e/ou biológicas são únicas quando comparado às partículas macroestruturadas. Em nanoescala são partículas muito mais reativas e isso ocorre justamente devido ao seu tamanho, pois a razão entre área de superfície e o volume é muito grande (GRASSIAN, 2008). Assim, se tem diversas aplicações para materiais nanoestruturados, como em catálise, eletrônicos, óptica, meio ambiente, agricultura, biomedicina, entre outros (RAI, 2013).

As nanopartículas podem ser sintéticas ou naturais. Naturalmente podem ocorrer como enzimas, proteínas, DNA e/ou na atmosfera, como em erupções vulcânicas (ALBRECHT et al., 2006). Também podem ser sintetizadas em laboratório, tais como as nanopartículas metálicas, semicondutoras, cerâmicas, poliméricas, de base lipídica e de carbono (KHAN et al., 2017).

3.1.1 Nanopartículas Metálicas

Devido suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, provenientes do fenômeno de ressonância plasmônica de superfície (SPR, do inglês *surface plasmon resonance*), as nanopartículas metálicas têm chamado à atenção de vários pesquisadores. Este fenômeno de SPR é associado à absorção nas regiões do visível e do ultravioleta do espectro eletromagnético, que ocorre devido à oscilação coletiva dos elétrons da superfície do metal em fase com a radiação eletromagnética incidida. Esta interação varia conforme o tamanho, o solvente do meio, o metal e como as partículas estão distribuídas (BARBOSA, 2018).

As nanopartículas também possuem características diferentes em relação às macroestruturadas, como a alta funcionalidade, biocompatibilidade, maior superfície de reatividade tendo um tamanho menor e uma ampla disponibilidade, permitindo, então, a interação com outras moléculas de interesse (PARVEEN et al., 2012; KUMARI e SOBHA, 2013). Estas propriedades das nanopartículas metálicas existem devido a dois fatores fundamentais que estão nelas presentes, que são o confinamento quântico e a grande razão superfície/volume (CAVALCANTE, 2014).

De acordo com a teoria quântica, os elétrons podem se comportar como ondas e quando o material tem dimensões nanométricas isto se manifesta de forma mais clara. Por exemplo, em amostras que tem um pequeno número de átomos, o

comportamento dos elétrons ocorre como o observado nas vibrações de cordas de violão, que só são bem definidas em certos valores de frequências. Esta limitação sobre o movimento dos elétrons é chamada de confinamento quântico, e o efeito direto nas propriedades físicas das nanopartículas pode ser, por exemplo, na sua cor e condutividade elétrica (MELO e PIMENTA, 2004).

Já a razão superfície/volume se refere à combinação da grande área superficial com o baixo volume presente nas nanopartículas, proporcionando que se tenha uma elevada área de contato juntamente com uma quantidade reduzida de massa (MANSUR, 2010). Ou seja, isto ocorre devido ao aumento da razão entre o número de átomos que estão na superfície dos nanomateriais relativamente a aqueles átomos que estão dispersos por todo seu volume. Por exemplo, quando se tem um material nanoscópico a maior parte dos seus átomos estará na superfície, enquanto um macroscópico a fração de átomos que estão na superfície é insignificante em relação ao número total de átomos da amostra e ocorre que estes átomos presentes na superfície podem fazer interações químicas e físicas com o meio no qual o material está inserido, como processos de oxidação, troca de calor, etc (MELO e PIMENTA, 2004).

Essas características das nanopartículas podem ser ajustadas através dos parâmetros de síntese, justamente por estarem relacionadas à forma, estado de agregação das nanopartículas, tamanho e concentração (KHAN et al., 2017). Também podem ser utilizados diferentes metais, já tendo várias pesquisas com eles, onde os mais utilizados costumam ser a prata (BAGHIZADEH et al., 2015; SALUNKE et al., 2014), o ouro (ANKAMWAR, 2010; ZHOU et al., 2010), o cobre (WANG et al., 2015) e o ferro (KHARISSOVA et al., 2013).

3.1.2 Nanopartículas de Prata

Um dos metais de transição mais estudados na literatura é a prata, onde, além de ser um material importante tecnologicamente também tem sido alvo de estudos para preparação de nanopartículas desenvolvendo novas metodologias (FRATTINI et al., 2005). As nanopartículas de prata (AgNPs) tem conquistado grande interesse por poderem ser aplicadas em diversas áreas como filtros, sensores, circuitos integrados, fibras, agentes antimicrobianos, eletrodos, entre

outros (IRAVANI, 2011). As AgNPs também mostraram um potencial uso para aplicações ambientais, como em processos de biorremediação (YADAV, S. K. et al., 2017) e em tratamento de águas residuais (MOUSTAFA, 2017).

Este grande interesse nas AgNPs acontece devido a suas características de estabilidade química, condutividade elétrica e as atividades catalíticas e antibióticas das AgNPs (KUMAR, 2014). Estas características das AgNPs podem ser controladas dependendo, do formato, do tamanho da partículas e da distribuição de tamanho, com um custo aceitável de produção. Com isso, tem ocorrido um interesse notável no desenvolvimento de processos para se obter, em larga escala, dispersões de AgNPs (FRATTINI et al., 2005).

Devido a SPR, as AgNPs possuem particularmente, uma intensa banda de absorção de radiação eletromagnética nos comprimentos de onda entre 400-500 nm. Por este fato, em uma dispersão de AgNPs, observa-se uma variação de cor característica de castanho avermelhado a castanho escuro, dependendo do tamanho das nanopartículas e da composição do meio que as mesmas estão dispersas (ALBERNAZ, 2014).

3.2 Síntese de Nanopartículas

As nanopartículas foram sintetizadas de forma intencional pela primeira vez no ano de 1857, quando Michael Faraday que era físico e químico, produziu nanopartículas de ouro dispersas em solução coloidal (FARADAY, 1857). Desde aquela época até os dias atuais o interesse nas nanopartículas aumentou e tem-se desenvolvido novos métodos de síntese (KECSKES et al., 2007).

No conceito tecnológico, os nanomateriais podem ser preparados por meio de duas abordagens: uma delas é conhecida como top-down ("de cima para baixo") e a outra é conhecida como bottom-up ("de baixo para cima"). A primeira é realizada a partir da desconstrução ou ruptura de uma estrutura maior até que se atinja a nanoescala, e na segunda os nanomateriais são então construídos a partir de átomos ou moléculas individuais, no qual são exploradas as propriedades químicas dos mesmos para fazer com que estes se organizem e formem uma estrutura em nanoescala (MIZUTA e ODA, 2008). Os principais métodos que são utilizados nestas abordagens podem ser visualizados na Tabela 1.

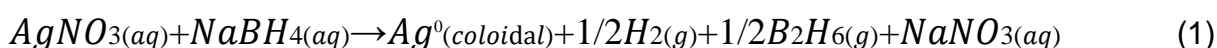
Tabela 1: Principais técnicas utilizadas na fabricação de nanomaterias.

| Métodos <i>top-down</i> | Métodos <i>bottom-up</i> |
|---------------------------------------|----------------------------------|
| Pulverização catódica | Redução química |
| Nanolitografia | Deposição química em fase vapor |
| Abrasão (i.e. moagem de alta energia) | Condensação atômica ou molecular |
| Ablação a laser | Processo Sol-gel |
| Cauterização química | Condensação atômica ou molecular |

Fonte: Adaptado de Albernaz (2014).

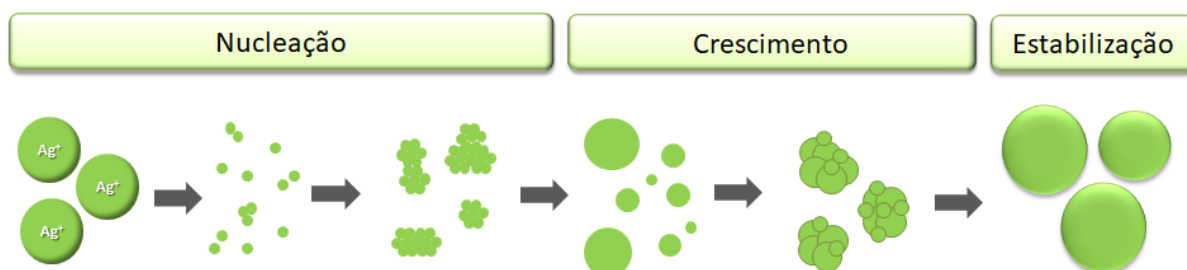
Para síntese e estabilização de nanopartículas metálicas, diferentes métodos químicos e físicos podem ser empregados, como a redução química, a redução fotoquímica e os eletroquímicos (KRUTYAKOV et al., 2008). A mais utilizada atualmente é a via química por conta de seu alto rendimento, baixo custo, simplicidade e reprodutibilidade, inclusive sendo aplicada nos métodos industriais de produção de nanopartículas (BANACH e PULIT-PROCIAK, 2016). Outras vantagens dos métodos químicos são o fato de terem uma rápida implementação da metodologia e não necessitarem de equipamento especializado (TAO et al., 2008).

Geralmente essas nanopartículas de materiais metálicos como a prata são obtidas por meio de reações químicas em meio aquosos, nas quais os átomos de prata que estão dissolvidos na solução se unem para formar agregados de tamanho nanométrico (MELO e PIMENTA, 2004). Este processo tem como base a redução dos íons metálicos ao estado de oxidação zero e para isto é necessário tanto o precursor metálico quanto os agentes redutores, além de agentes surfactantes que interrompam a reação e estabilizem as nanopartículas em suspensão coloidal (PRADO, 2014). Por exemplo, na síntese das AgNPs, pode ser utilizado o sal de nitrato de prata, o agente redutor borohidreto de sódio e o estabilizantes PVP, ocorrendo a reação como na Equação 1 (MAVANI e SHAH, 2013),



Utilizando este método de redução química na produção das nanopartículas vão ocorrer três fases principais, que são: nucleação, crescimento e estabilização, como pode ser visto na Figura 2.

Figura 2: Etapas de formação das nanopartículas.



Fonte: Autora, 2021

Na fase de nucleação, o precursor, no caso o sal do metal, é reduzido para formar os átomos metálicos zero-valentes, considerando-se então a etapa lenta da reação (BÖNNEMANN e NAGABHUSHANA, 2008). Nessa fase vai ocorrer a aglomeração oligomérica das recém-formadas partículas metálicas, constituindo de forma definida e periódica um núcleo organizado, chamado de “nanocluster” (EL-NOUR et al., 2010). O crescimento consiste na aglomeração dos “nanoclusters”, deposição de mais partículas sobre os núcleos já existentes, formando maiores partículas, denominadas de nanopartículas de metais (BÖNNEMANN e NAGABHUSHANA, 2008).

Por fim, para evitar a agregação indesejada das nanopartículas é necessária a presença de um agente estabilizante (JU-NAM e LEAD, 2008). E a mesma também ocorre devido à elevada relação entre o volume e a área das nanopartículas. Ou seja, com a finalidade de evitar essa aglomeração, podem ser utilizadas as abordagens estérica e eletrostática onde, a primeira consiste na utilização de moléculas aderidas às superfícies para impedir que ocorra a agregação com nanopartículas vizinhas e a segunda se baseia na repulsão elétrica causada pelas cargas de sinais iguais que circundam as partículas (CAMARGO et al., 2015).

Assim o comportamento das nanopartículas está relacionado ao ambiente em que se encontram como a composição química, morfologia, tamanho, estabilidade e grau de agregação (MOGHIMI, HUNTER e MURRAY, 2005). O diâmetro das nanopartículas pode ser influenciado pela força do agente redutor bem como pelo pH do meio reacional, quanto mais forte o agente redutor menores elas serão e o meio ácido tem tendência de formar aglomerados, enquanto o meio mais alcalino tem tendência a formação de menores partículas (SHARMA et al., 2008; ALBERNAZ, 2014).

Os métodos químicos, porém, geralmente utilizam solventes tóxicos, como o borohidreto de sódio, o etilenoglicol, a dimetilformamida, entre outros, que inclusive, podem ser adsorvidos na superfície das nanopartículas. Além disso, pode ocorrer também a formação de subprodutos perigosos e envolver um consumo alto de energia. Por esses fatores, necessita-se desenvolver procedimentos não agressivos e não tóxicos ao meio ambiente que tenham em contrapartida um baixo custo e bom rendimento, assim rotas de sínteses como a biossíntese e a síntese verde têm-se tornado bem relevantes (IRAVANI, 2011; TAKKAR, 2010). Para a síntese de nanopartículas metálicas as abordagens de síntese verde usando extratos de plantas têm sido sugeridas como uma ferramenta alternativa valiosa aos métodos tradicionais (SHANKAR, 2016).

3.2.1 Síntese Verde

A síntese verde surge como uma alternativa sustentável, promovendo a redução do metal usando agentes redutores de baixa ou nula toxicidade (ALBERNAZ, 2014). Estes agentes redutores podem ser encontrados nas folhas, talos, sementes e na mistura destes em diversos tipos de plantas e são eles metabólitos hidrossolúveis (como compostos fenólicos e alcaloides), proteínas, flavonoides, ácido tânico, enzimas, ácido cítrico, grupos funcionais (aminas, aldeídos e álcoois), aminoácidos e polissacarídeos. A vantagem desse método ao tradicional é que as plantas produzem biomoléculas funcionais que além de fazer a redução dos íons metálicos elas também aderem à superfície das nanopartículas, concedendo características diferenciadas como estabilidade e proteção, possuindo também um baixo custo e alto rendimento (ALBERNAZ, 2014; MITTAL et al., 2013; SILVA, 2014).

Vários estudos já foram realizados, usando variados tipos de extratos, como o de sementes de uva (PING et al., 2018), folhas de feno-grego (*Trigonella foenum-graecum*) (SENTHIL et al., 2017), camomila (*Matricaria recutita*) (PARLINSKA-WOJTAN et al., 2016), amoreira-do-campo (*Brosimum gaudichaudii*) (ALBERNAZ, 2014), erva mate (*Ilex paraguariensis*) (BAVARESCO, et al., 2020), *Stevia rebaudiana* Bertoni, a árvore *Handroanthus impetiginosus* e a raiz Kaloba (*Pelargonium sidoides*) (TORMENA, 2020).

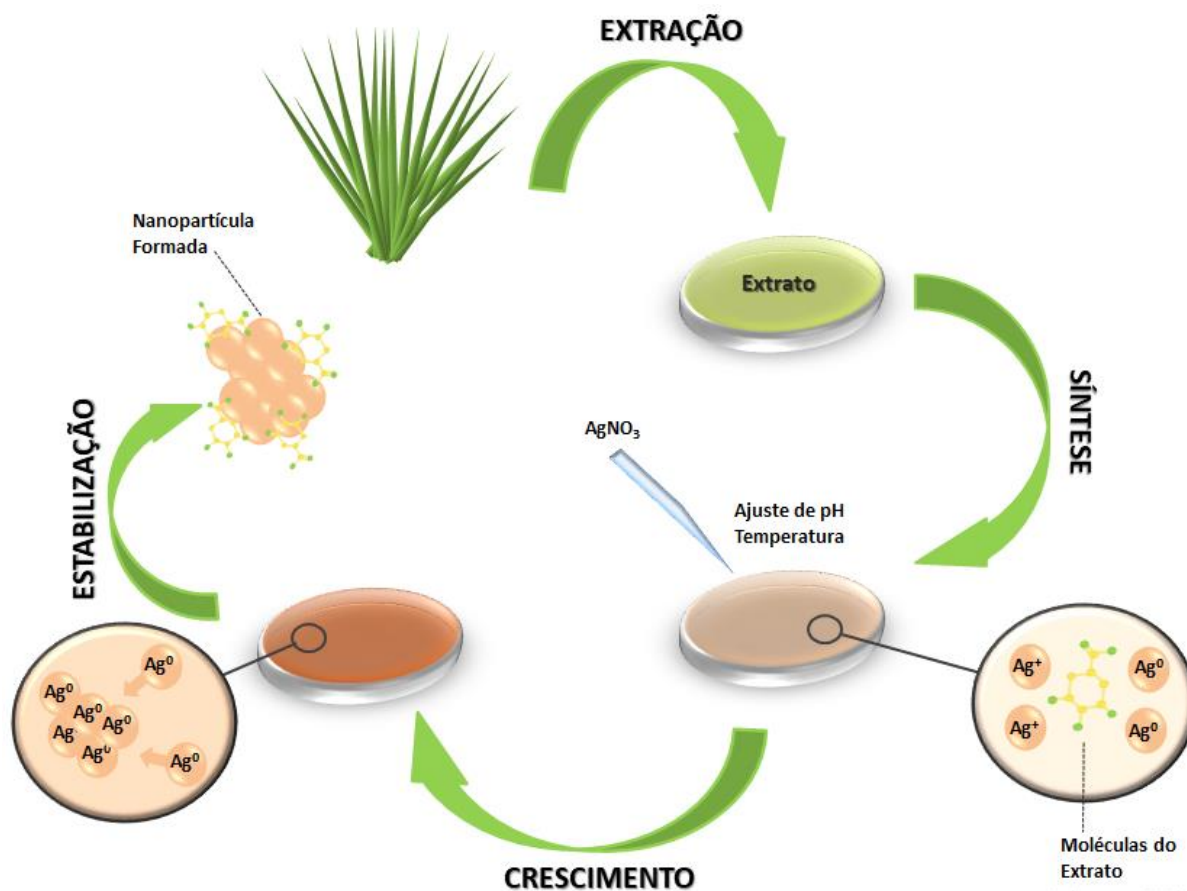
Dependendo da parte da planta que compõe o extrato, as características do produto formado e a eficiência da reação podem ser alteradas. Comparando a composição dos extratos de *Syzygium cumini* provenientes das sementes e das folhas da planta, Kumar et. al. (2010) observaram que houve diferença na taxa de formação das nanopartículas, que foram esféricas, e nos diâmetros das mesmas, fato este atribuído a composição de polifenóis presentes nos extratos.

Além dessas variações ocorridas por diferença nos extratos, também se pode variar as condições de síntese, como o pH, temperatura, tempo de reação e concentração dos reagentes a fim de melhorar a velocidade e rendimento da reação para que ela esteja no nível das sínteses realizadas pelas rotas convencionais. Estas alterações podem levar ainda a síntese das nanopartículas com morfologias diferentes (AKHTAR et al., 2013).

Na Figura 3 está apresentado um esquema simplificado dos processos utilizados na síntese verde de nanopartículas de prata. De forma geral, para a produção das nanopartículas fazendo a utilização de extratos de plantas é misturado a uma solução aquosa de sal metálico no extrato que foi obtido a partir das folhas, cascas e/ou sementes e então vai ocorrer a biorredução ou redução química (MITTAL et al., 2013). Após ocorrer a nucleação, as nanopartículas vão crescer e posteriormente ser estabilizadas por substâncias presentes no próprio extrato (ERENO, 2014).

A solução coloidal contendo as nanopartículas pode então ser utilizada nas mais diversas aplicações. Assim, avaliar a eficiência do processo de síntese é essencial, bem como a capacidade do extrato em atuar como agente redutor do sal metálico e conjuntamente fazer o recobrimento da partícula tornando-se uma possibilidade interessante (ALBERNAZ, 2014).

Figura 3: Esquema dos processos na síntese verde de nanopartículas de prata.



Fonte: Autora, 2021

3.3 Capim-anonni (*Eragrostis plana* Nees)

Capim-anonni (*Eragrostis plana* Nees), surgiu no Rio Grande do Sul na década de 50. A versão mais provável, segundo Reis (1993) é de que o mesmo foi introduzido acidentalmente como contaminante em outras sementes forrageiras como de capim Rhodes (*Chloris gayana* Kenth) e de capim Chorão [*Eragrostis curvula* (Schrader) Nees] importadas da África do Sul, teoria esta citada por Nascimento (1976). Também é constatado que o produtor rural Ernesto José Annoni, recolheu no acostamento da ferrovia adjacente à Estação Experimental Zootécnica de Tupanciretã, mudas de *Eragrostis plana* e transportado para sua propriedade em Sarandi-RS, daí em diante, o capim-anonni-2 teria sido difundido pelo Grupo Rural Annoni como uma forrageira revolucionária e excelente (REIS, 1993).

É uma planta perene, cespitosa, formando touceiras tenazmente enraizadas, como mostrado na Figura 4, atualmente considerada a invasora de mais difícil

controle e mais agressiva nos campos do Rio Grande do Sul (REIS, 1993). Essa espécie apresenta deficiente palatabilidade e qualidade, segundo estudos qualitativos, de desempenho e consumo voluntário de ovinos (NASCIMENTO, 1976). Assim, com características indesejáveis para utilização como forrageira, a disseminação e utilização dessa espécie foram desaprovadas, considerando-a como planta invasora, de difícil erradicação e manejo, sendo dominante e agressiva (REIS e OLIVEIRA, 1978).

Figura 4: Imagem do capim-annoni.



Fonte: Autora, 2020.

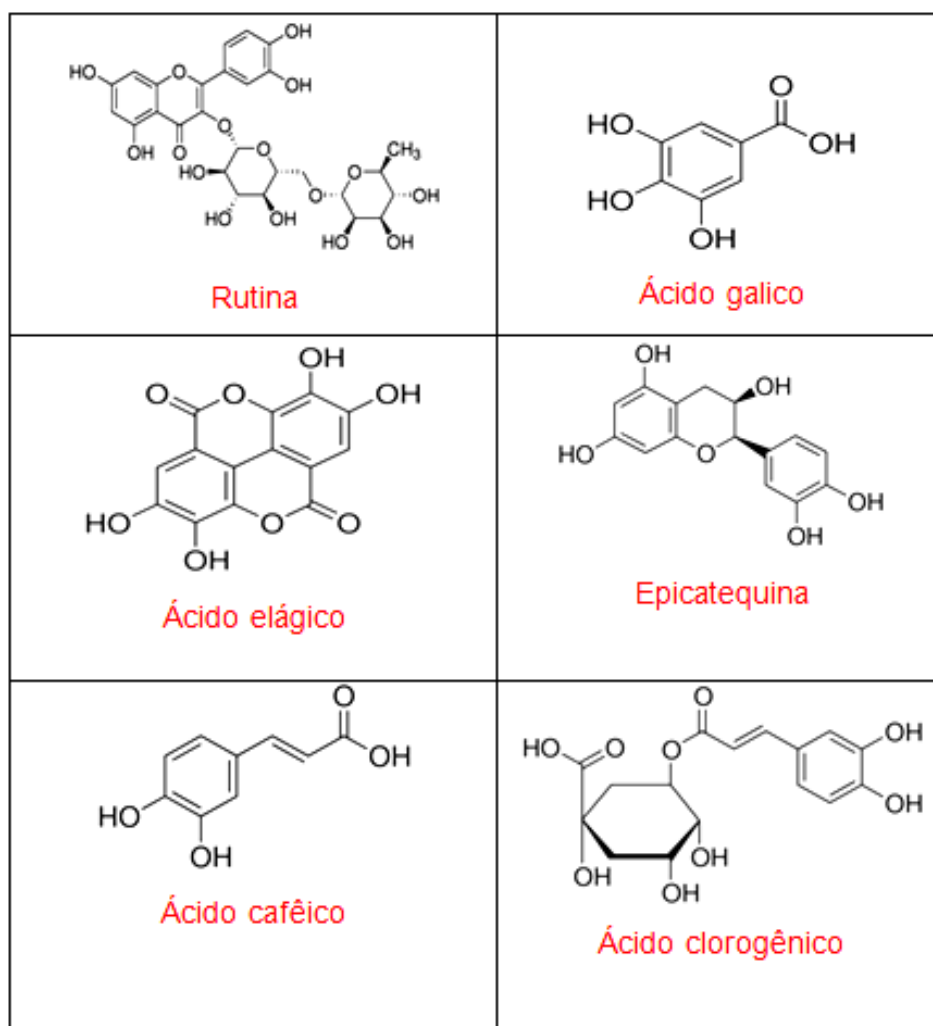
A presença de plantas invasoras pode afetar tanto a produção como as taxas de germinação e mortalidade de sementes de plantas nativas pela alteração na vegetação acima do solo e produção de sementes viáveis pela invasora (GLORIA et al., 2012). Assim, a presença do capim-annoni tende a ocasionar também alterações na biodiversidade dos campos sulinos e se tornar espécie dominante, como já ocorre em diferentes regiões do Rio Grande do Sul e Uruguai (GUIDO et al., 2019). A expansão desta planta acaba trazendo tanto danos ambientais como econômicos nos campos de pecuária de corte (MEDEIROS et al., 2004). Segundo Medeiros & Focht (2007) é necessário o desenvolvimento de um conjunto de práticas de manejo visando à utilização racional dos campos, devido à extensa área já invadida pelo capim, além da situação econômica que se encontra uma parcela dos pecuaristas do estado.

3.3.1 Compostos bioativos no capim-annoni

Um dos possíveis contribuintes para a expansão do capim-annoni sobre os campos nativos do RS é devido ao seu efeito alelopático que acaba prejudicando a germinação das sementes de várias espécies (Ferreira et al., 2008). O efeito alelopático do capim-annoni está associado à presença de metabólitos secundários como compostos fenólicos, flavonoides e taninos. Esses compostos estão presentes em toda planta, sendo encontrado em maiores quantidades nas folhas e raízes (TAIZ e ZEIGER 2013).

Em estudo recente, Fiorenza et. al. (2016), através da análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), identificaram a presença de ácido gálico, ácido elágico, ácido caféico, ácido clorogênico, rutina, catequina e epicatequina no extrato aquoso de folhas de capim-annoni. Os ácidos gálico, elágico, caféico e clorogênico são pertencentes aos fenóis, rutina pertencentes aos flavonoides enquanto que epicatequina e catequina pertencem a taninos. Segundo os autores, as quantidades encontradas de fenóis totais, flavonoides totais e taninos totais no extrato aquoso foram $97,99 \text{ mg g}^{-1}$, $24,35 \text{ mg g}^{-1}$ e $35,54 \text{ mg g}^{-1}$ respectivamente, ou seja, compostos fenólicos são predominantes. Dentre os compostos fenólicos existentes, o ácido caféico é o composto majoritário ($33,15 \text{ mg g}^{-1}$), a rutina ($16,93 \text{ mg g}^{-1}$) dentre os flavonoide, e a epicatequina ($20,71 \text{ mg g}^{-1}$) dentre os taninos.

Figura 5: Estruturas químicas dos principais compostos encontrados por Fiorenza et.al., no extrato aquoso folhar do capim-annoni.



Fonte: Autora, 2020.

Os compostos metabólicos secundários combinados com biomoléculas como aminoácidos, polissacarídeos e proteínas podem ser utilizados para a realização de biossíntese de nanopartículas metálicas (AKTAR, 2013). Segundo Shanmugavadiu e Kuppusamy (2017) estes fitoquímicos naturais como fenóis, flavonóides e taninos presentes em extratos aquosos são compostos essenciais para desencadear a fitossíntese de nanopartículas metálicas, incluindo AgNPs. Nesse sentido, esses compostos desempenham um papel influente na redução dos íons de prata e na estabilização das AgNPs produzidas (MOHAMMADLOU et al., 2016).

3.4 Atividade Catalítica de Nanopartículas Metálicas

Os catalisadores são materiais que em uma reação química promovem um caminho alternativo que tenha menor energia de ativação dos reagentes até os produtos sem que ele seja consumido durante a reação, ou seja, tem a capacidade de acelerar certas reações químicas entre dois outros compostos (ELIAS, 2012). Essa aceleração ocorre devido à superfície do catalisador que se apresenta como um meio adequado para favorecer a interação inicial entre esses compostos. Assim, quanto maior a superfície específica do catalisador, ou seja, sua razão superfície/volume, maior será sua eficiência no processo de catálise, é por essa razão que historicamente os catalisadores são normalmente empregados na forma de pequenas partículas dispersas no meio da reação (MELO e PIMENTA, 2004).

Os catalisadores metálicos, por realizar a conversão de vários compostos químicos, são de grande importância na maioria das indústrias químicas, e a utilização das nanopartículas metálicas como catalisadores tem chamado atenção por serem extremamente ativos (BINDHU e UMADEVI, 2015). Com a combinação das catálises heterogênea e homogênea, os nanocatalisadores coloidais apresentam vantagens, contornando alguns inconvenientes como o pobre potencial de reciclagem e a contaminação dos produtos pelo catalisador na catálise homogênea e a inferioridade da catálise heterogênea com relação à homogênea, nas frequências de rotação (TOF), devido ao baixo número de sítios ativos por volume de material (TABOR et al., 2009).

Na catálise de fase sólida utilizando nanopartículas, dois tipos de reações são empregadas, as reações de ligação carbono-carbono e as reações redox. A redução catalítica de compostos orgânicos tem sido uma das mais estudadas dentre as reações redox. Inclusive essas reações podem ser acompanhadas facilmente por espectrofotometria (TABOR et al., 2009). Para a catálise de reação redox, vários metais são utilizados, como a prata (SIGNORI et al., 2010; TABOR et al., 2009). Inclusive para atividade catalítica a prata surge como um exemplo de nanopartículas metálicas que tem amplas aplicações industriais (JOSEPH; MATHEW, 2015). O que torna as AgNps atrativas em aplicações catalíticas é justamente o fato de que a relação entre o volume e área superficial é elevada, inclusive podem ser aplicadas para redução de corantes como, o azul de metileno, metilorange e eosina Y

(VIJAYARAGHAVAN; ASHOKKUMAR, 2017). Por exemplo, AgNPs sintetizadas com extrato de sementes de uva já foram utilizadas para remoção catalítica do corante Direct Orange 26, na presença de NaBH_4 , que eliminou totalmente o corante em 18 min de reação (PING et al., 2017).

3.5 Corantes

Os corantes são substâncias orgânicas que podem ser naturais ou sintéticos e possuem como característica o fato de serem fluorescentes ou coloridos, tendo como propriedade alterar a cor de vários materiais a partir da absorção seletiva de luz (BAZZO, 2015). São muito utilizados nas indústrias têxteis, cosméticas, alimentícia e para fabricação de papel (PEIXOTO, et al., 2013).

A classificação dos corantes pode ser feita quanto a sua estrutura química, como por exemplo, o corante nitro, diazo, azóico, ftalocianina, entre outros ou pode ser caracterizado quanto à forma como ocorre a fixação do corante na fibra em meio aquoso, tendo como exemplo os corantes aniônicos, catiônicos, reativos, dispersos e diretos (KHARAT, 2015). Como estrutura principal das moléculas dos corantes se tem os grupos cromóforos (nitro, nitroso, azo e carbonila), no qual é responsável pela absorção da radiação visível e exposição da cor, já a cor desses compostos pode ser modificada e/ou intensificada pela outra parte das moléculas composta pelo grupo auxocromo (etila, amino, nitro, etóxi, metoxi, sulfônico, hidroxila, bromo e cloro) (VANDEVIVERE, et al., 1998; CARVALHO, 2010). A molécula do corante tem sua estabilidade relacionada à força de ligação química dos átomos presentes nesses grupos auxocromos e cromóforos (CARVALHO, 2010).

São considerados poluentes orgânicos quando liberados em corpos de água, pois causam a redução da penetração da luz, inibindo a fotossíntese e interferindo na cadeia alimentar, além de terem natureza tóxica, mutagênica e cancerígena em seus produtos de degradação. Sendo assim, a descarga de efluentes contendo corantes é proibida em corpos hídricos e busca-se a utilização de métodos de redução adequados, para que muitos corantes não fiquem no sistema aquático por um longo período de tempo, podendo ser de até mais de 40 anos (BAZZO, 2015).

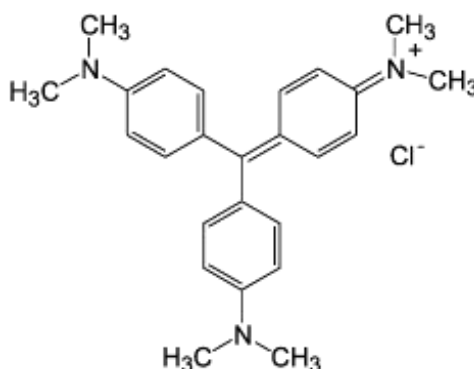
3.5.1 Corante Cristal violeta (CV)

O Cristal violeta é um corante roxo, sintetizado em 1861 e também conhecido como violeta genciana, cloreto de hexametilpararosnilina ou metil violeta 10B (MALEY; ARBISER, 2013). Pertencente ao grupo dos triarilmetanos é utilizado como indicador de pH, pela área médica como um agente bacteriostático e ingrediente ativo na coloração de Gram para identificação de bactérias, usado externamente como desinfetante, para queimaduras e outras lesões da pele em animais e seres humanos e também amplamente utilizado como corante roxo para têxteis como seda, algodão e couro e em tintas de impressão (AU, S et al., 1978; MITTAL et al., 2010; MORI; CASSELLA, 2009).

Por mais que este corante seja amplamente utilizado ele é nocivo, sendo responsável por causar irritação moderada nos olhos e absorvido em quantidades nocivas pela pele causando irritação na mesma e no trato digestivo. Em casos mais graves pode levar a cegueira permanente e até mesmo à insuficiência renal e respiratória (MITTAL et al., 2010). Este corante também, quando em ambientes aquáticos, pode causar efeitos em longo prazo, além de ser carcinogênico (GÓES, 2013).

Quimicamente é um corante catiônico do grupo triarilmetanos, apresentando-se como cristais azuis esverdeados lustrosos e tem sua fórmula química representada por $C_{25}H_{30}N_3Cl$ (BORTOLUZZI, 2015). É uma molécula simétrica, tendo em cada grupo amino dois grupos metila, estabilizados por ressonância (MALEY; ARBISER, 2013). Sua fórmula estrutural pode ser vista na Figura 6.

Figura 6: Fórmula estrutural do Cristal violeta.



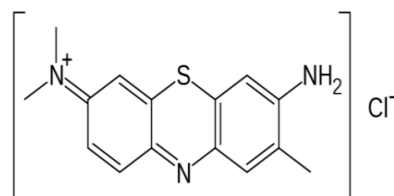
Fonte: SANTOS et al., 2005.

3.5.2 Corante Azul de toluidina (AT)

O corante Azul de toluidina ou também chamado cloreto de tolônio é um corante aromático heterocíclico solúvel em álcool ou água, que, na região espectroscópica do UV-Vis, possui uma alta intensidade de absorção (WAINWRIGHT, 1997; MARCOLAN, 2008). É amplamente utilizado em histologia e em análises de detecção de lesões suspeitas de malignidade (WAINWRIGHT, 2003). Além de ser um agente fotossensibilizante que age muito eficazmente na inativação de vírus e bactérias, organismos patogênicos (WAINWRIGHT, 1997). A solução de azul de toluidina também é usada no teste para identificação da presença de lignina, mudando sua coloração de azul para rosa.

Quimicamente este corante possui sua estrutura muito semelhante à do corante azul de metileno, onde ambos apresentam características fotofísicas similares, estando na classe das tiazinas (MARCOLAN, 2008). Sua fórmula molecular é $C_{15}H_{16}ClN_3S$ e sua fórmula estrutural pode ser vista na Figura 7.

Figura 7: Fórmula estrutural do Azul de toluidina.



Fonte: SILVEIRA, 2013.

4 JUSTIFICATIVA E MOTIVAÇÃO

A nanotecnologia caracteriza-se como a ferramenta indispensável para o desenvolvimento científico e tecnológico, podendo através dela abrir um vasto horizonte de possibilidades e oportunidades no desenvolvimento de novos materiais. Dentre esses materiais, podemos incluir as nanopartículas metálicas.

As nanopartículas de prata (AgNPs), devido a suas características (solubilidade em meio aquoso, boa estabilidade e propriedades antissépticas) tem se popularizado nas últimas décadas sendo utilizadas em produtos hospitalares e alimentícios, têxteis, no tratamento de águas contaminadas dentre outras.

Existem diferentes maneiras exitosas de preparo de AgNPs. Comumente, as AgNPs são preparadas em meio aquoso através de síntese química na presença de agentes redutores como a hidrazina, borohidreto de sódio, e de estabilizantes como surfactantes, citrato de sódio e outros. Sabe-se, contudo que essas substâncias redutoras e estabilizadoras são potencialmente tóxicas ao ser humano e ao meio ambiente. Portanto, substituir essas substâncias redutoras e estabilizadoras por substâncias “verdes” de origem natural, atóxicas é algo interessante.

O processo denominado de “síntese verde” ou “síntese ecologicamente amigável” utiliza-se de substâncias de origem biológica para produzir nanopartículas metálicas. Comparado aos métodos tradicionais de síntese de nanopartículas (físico e químico), a síntese verde é menos nociva e de menor custo de operacional.

Dentre as substâncias de origem biológica (biocompostos) utilizadas em síntese verde estão taninos, flavonoides, ácidos hidroxibenzoicos, e antocianina que são comumente encontrados no reino vegetal inclusive, em gramíneas como é o caso do capim-annoni.

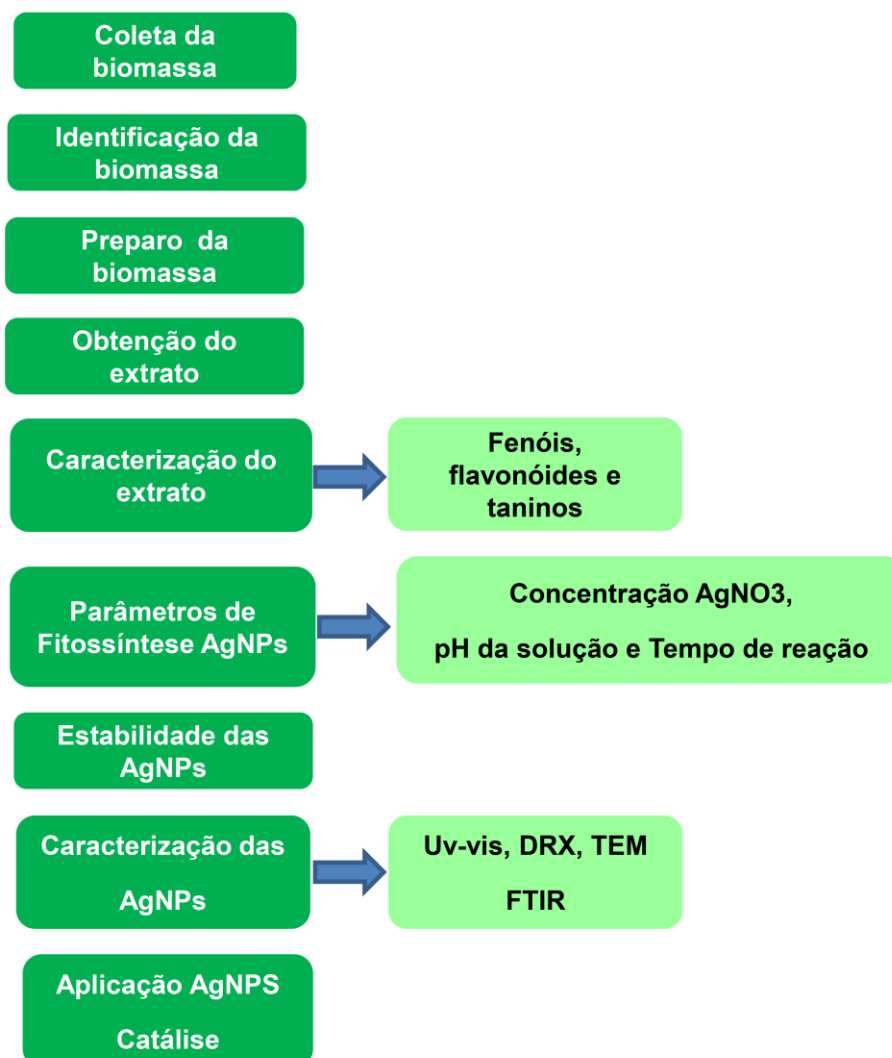
Capim-annoni, gramínea presente em abundância nos campos do estado do Rio Grande do Sul, considerada planta daninha causadora de grandes prejuízos à agricultura, pecuária e a flora nativa o que a torna pouco utilizável e de baixo valor comercial. Relatos na literatura da utilização de biomassa de capim-annoni em estudos envolvendo nanotecnologia em particular na obtenção de nanopartículas metálicas são raros, fato esse que tem nos motivado e encorajados a realização desse trabalho.

A viabilidade de aplicação do capim-annoni em processos envolvendo nanobiotecnologia é uma maneira de darmos a essa biomassa outra utilidade e um novo olhar científico e tecnológico. Neste contexto, o presente trabalho mostra de forma pioneira a viabilidade da utilização de capim-annoni para obtenção de nanopartículas de prata via síntese verde.

5. METODOLOGIA

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Materiais e Meio Ambiente (LMM), *Campus Bagé*, UNIPAMPA. A metodologia utilizada para o desenvolvimento do mesmo encontra-se no fluxograma da Figura 8, onde estão especificadas as ações realizadas em cada uma das etapas, que serão abordadas e discutidas no transcorrer do texto.

Figura 8: Fluxograma das atividades desenvolvidas nesse trabalho.



Fonte: Autora, 2021.

5.1 Materiais

O nitrato de prata (AgNO_3 - Sigma Aldrich), Cristal violeta (C.I. 42555 - Sigma Aldrich), Azul de toluidina (C.I. 52040 - Sigma Aldrich), ácido clorídrico grau 37% (Merk), hidróxido de sódio em lentilhas (Merck), ácido gálico (Merck), catequina (Merck), vanilina (Merck), AlCl_3 (Sigma- Aldrich) Água Utrapura (grau *HPLC*).

As amostras de capim-annoni foram coletas no *Campus* da Universidade Unipampa, zona urbana do município de Bagé, RS, no período de verão, no mês de março de 2019. Foram coletas cerca de 500 g de biomassa. As amostras coletadas e identificadas com a colaboração da botânica e pesquisadora da Embrapa Pecuária Sul (CPPSul, unidade de Bagé, RS), Ana Cristina Mazzocato, foram encaminhadas ao Laboratório de Química de Materiais e Meio Ambiente (LMM- Unipampa) para então serem preparadas.

5.2 Preparo da Biomassa

No laboratório, as folhas de capim-annoni foram separadas manualmente das demais partes da planta, lavadas com água ultrapura (várias vezes) para eliminação de particulados indesejáveis, fragmentadas em partes menores com auxílio de tesoura e secas em estufa a 60 °C por 48 h. A biomassa desidrata (Figura 9), foi então acondicionada em frasco plástico apropriado e mantida na ausência de luminosidade até o seu uso.

Figura 9: Imagem digital da biomassa seca e fragmentada utilizada na obtenção do extrato.

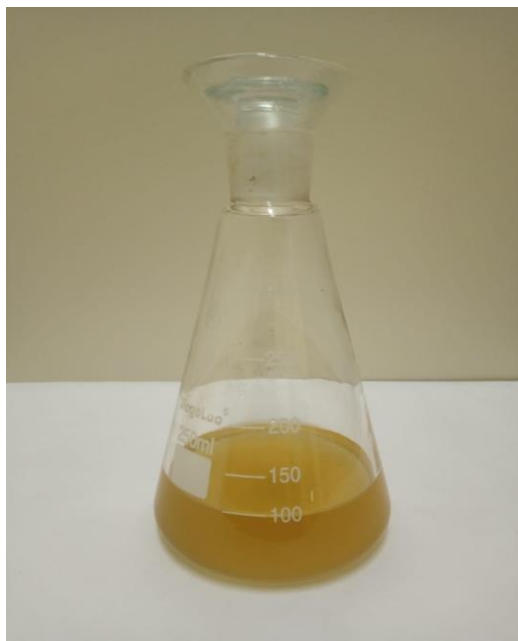


Fonte: Autora, 2019.

5.3 Obtenção do extrato aquoso do capim-annoni

Para a obtenção do extrato aquoso de capim-annoni (CA), pesou-se em balança analítica (Gehaka 200, Brasil) 4 g de biomassa seca fragmentada que adicionada a 100 ml de água ultrapura a temperatura de 80°C foi mantida sob agitação em um agitador orbital rotatório (Quimis, G225M, Brasil) a 150 rpm por 20 minutos. Após esse intervalo de tempo, a mistura foi submetida ao processo de filtração com papel filtro (Watman n°1) o filtrado obtido (extrato bruto), líquido de coloração em tom amarelo (Figura 10) foi empregado na etapa de fitorredução do íon Ag^+ a Ag^0 metálica e, conseqüentemente a formação de AgNPs.

Figura 10: Extrato aquoso folhar obtido de capim-annoni.



Fonte: Autora, 2020.

5.4 Determinação dos teores de fenóis, flavonoides e taninos

Embora tenham já relatos na literatura demonstrando a existência de compostos fenólicos, flavonoides e taninos no extrato aquoso folhar do capim-annoni, acreditamos ser importante quantificarmos os teores dessas moléculas bioativas em nossas amostras de biomassa por se tratarem de amostras coletadas em locais diferentes de outros autores, considerando que questões sazonais e ambientais podem influenciar nas quantidades desses compostos na planta. Os teores de fenóis, flavonoides e taninos foram calculados através dos métodos espectroscópicos (Uv-Vis) de Folin-Ciocalteu, colorimétrico com cloreto de alumínio e da vanilina. Para tal, foram construídas curvas analíticas de soluções diluídas de concentrações conhecidas de ácido gálico, catequina e vanilina para as quantificações de fenóis, flavonoides e taninos respectivamente. As medições foram feitas em replicatas (triplicata, $n=3$) e os resultados expressos com seus respectivos desvios-padrão. A seguir, são descritos os procedimentos analíticos utilizados.

5.4.1 Teor de fenóis

Para determinação do teor de fenóis misturou-se 500 μL de extrato aquoso a 5 mL de água ultrapura, 1 mL de carbonato de sódio (20%) e 1 mL do reagente Folin-Ciocalteu. A solução foi homogeneizada, mantida em repouso em banho de água durante 30 min a 40 °C, resfriada a temperatura ambiente e a absorvância média a 765 nm usando um espectrofotômetro UV-Vis (Agilent, Cary 50 Bio, EUA). O teor de compostos fenólicos totais foi expresso em miligrama (mg) de equivalentes de ácido gálico por grama (g) de matéria seca.

5.4.2 Teor de flavonóides

Para a determinação do teor de flavonoides adicionou-se 125 μL de extrato aquoso a 75 μL de uma solução de NaNO_2 a 5%. A solução foi mantida em repouso por 6 min, então 150 μL de uma solução de AlCl_3 (10%) foram adicionados e incubados por 5 min, seguido pela adição de 750 μL de NaOH (1M). O volume final da solução foi ajustado para 2500 μL com água ultrapura. Após 15 min de incubação, a solução tornou-se de coloração rósea e a absorvância medida a 510 nm. O conteúdo total de flavonóides foi expresso como g de equivalentes de catequina por 100g^{-1} de matéria seca.

5.4.3 Teor de taninos

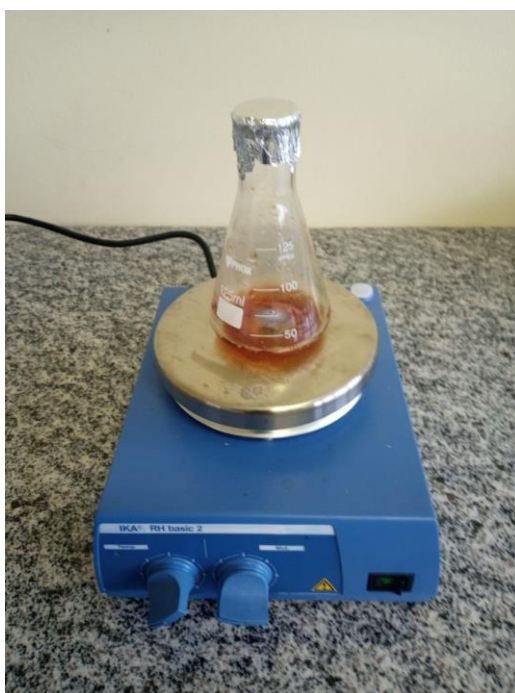
Na determinação do teor de taninos, 400 μL de extrato aquoso folhar de CA foi adicionado a 3 mL de uma solução de vanilina (4% em metanol) e 1,5 mL de ácido clorídrico concentrado. Após 15 min de incubação, a absorvância foi medida a 500 nm. Os taninos condensados foram expressos como g de equivalentes de vanilina por 100 g de matéria seca.

5.5 Fitossíntese das AgNPs

A fitossíntese de AgNPs foi realizada em uma única etapa utilizando-se solução diluída de nitrato de prata (AgNO_3) como substrato e, extrato aquoso folhar de CA como agente bio redutor do íon metálico, conforme descrito a seguir.

Num experimento, 50 mL de solução de AgNO_3 foram colocadas em Erlenmeyer de 125 mL em um agitador magnético (IKA, Germany). Em seguida, foi adicionado a essa solução 10 mL de extrato aquoso fresco, a solução foi mantida sob agitação constante (150 rpm) a temperatura de 25°C por determinado período de tempo até formação de AgNPs, confirmada pela coloração de tom marrom da solução (Figura 11). A solução coloidal de AgNPs, foi centrifugada 8.000 G por 20 minutos (esse ciclo repetiu-se por várias vezes), as AgNPs separadas, lavadas com água ultrapura e secas em estufa a 100°C , foram posteriormente utilizadas para caracterização e estudos catalíticos. Durante a fitossíntese das AgNPs, a influência de parâmetros de síntese como concentração AgNO_3 , pH do extrato e tempo de reação na formação das AgNPs foi investigada.

Figura 11: Obtenção das AgNPs utilizando extrato aquoso de capim-annoni a temperatura ambiente.



Fonte: Autora, 2020

5.6 Estudo da estabilidade da solução coloidal de AgNPs

Neste experimento, foi investigado a estabilidade da solução coloidal de AgNPs. Para esse estudo, a solução coloidal de AgNPs foi armazenada sob refrigeração a 5 °C e na ausência de luminosidade, a estabilidade foi monitorada utilizando a espectroscopia no Uv-Vis, tendo como base a variação de intensidade da banda de absorção da SPR das AgNPs.

5.7 Caracterização das AgNPs fitossintetizadas

As AgNPs fitossintetizadas foram caracterizadas pelas técnicas de Espectrofotometria ultravioleta-visível (UV-Vis), Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR), Difração de raios X (DRX) e Microscopia eletrônica de transmissão (MET).

5.7.1 Espectroscopia de Absorção no UV-Vis

Espectroscopia de Absorção no UV-Vis foi utilizada para autenticar a fitorredução de íons Ag^+ a Ag^0 , e a formação AgNPs pelo extrato aquoso de CA. Para tal, alíquotas (3 ml) das soluções o coloidais AgNPs foram submetidas a análise espectroscópica no UV-Vis entre comprimentos de onda de 300-750 nm usando um espectrofotômetro UV-Vis (Agilent, Cary 50 Bio, EUA) com a resolução de 1 nm. A confirmação das AgNPs deu-se considerando a banda SPR característica das AgNPs. Os dados obtidos foram coletados e posteriormente replotados usando o software Origin 8.0.

5.7.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier - (FTIR)

A Espectroscopia no infravermelho foi utilizada para a identificação molecular dos metabólitos secundários existentes no extrato aquoso de CA que possivelmente possam estar envolvidos na fitorredução e estabilização do íon metálico. As análises foram realizadas usando um espectrofotômetro Spectrum-Two FTIR (PerkinElmer,

EUA), combinado com o acessório ATR. Os espectros de FTIR foram obtidos na região de número de onda de 400–4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} , acumulando 32 varreduras. O preparo das amostras foi efetuado pipetando-se 3 mL da solução a ser analisada em uma placa de petri e colocadas em estufa a 70 °C. Após 60 minutos na estufa, a solução foi evaporada, uma pequena quantidade da amostra seca foi obtida e utilizada para a análise.

5.7.3 Difração de raios X - (DRX)

A técnica de Difração de raios X foi utilizada para caracterizar as AgNPs quanto a natureza cristalina. As análises de difração de raios X foram realizadas usando um difratômetro de raios X Rigaku (Modelo ULTIMA IV) fornecido com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e geometria Bragg-Brentano operando a uma tensão de 40 kV, corrente de 20 mA. Os ângulos 2θ foram registrados na faixa de 20° - 80° em temperatura ambiente, com tempo de integração de 5 segundos.

5.7.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão - (MET)

A Microscopia eletrônica de transmissão (MET), foi utilizada para através de imagens obter a forma, tamanho e a dispersão das AgNPs. As medições de MET foram realizadas usando um instrumento JEOL JEM 1400 pertencente ao CEME-Sul (FURG), operado a uma tensão de aceleração de 100 kV. Os diâmetros das AgNPs foram medidos usando o software Sigma Pro Scan.

5.8 Aplicação catalítica das AgNPs

Neste experimento investigou-se a atividade catalítica das AgNPs fitossintetizadas. Estudos de redução catalítica dos corantes Cristal violeta (CV) e Azul de toluidina (AT) na presença de borohidreto e sódio (NaBH_4), e AgNPs, à temperatura ambiente foram realizados. Em uma cubeta de quartzo, colocou-se 3 mL de solução do corante (0,05M), 100 μL de uma solução recentemente preparada de NaBH_4 (0,1M) e 15 mg AgNPs. Para fins de comparação, o mesmo procedimento foi repetido exceto com a presença das AgNPs. A redução dos corantes pelas

AgNPs foi monitorada através de espectros de UV-visível na faixa de comprimento de onda entre 300 - 750 nm.

A redução percentual dos corantes (% R) CV e AT foi calculada usando a Equação 2 (BISWAS et. al., 2017). A redução da cinética dos corantes CV e AT foi calculada usando o modelo de pseudo-primeira ordem expresso na Equação 3 (BISWAS et. al., 2017).

$$R\% = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} 100 \quad (2)$$

$$\ln \frac{A_f}{A_0} = -kt \quad (3)$$

A_0 corresponde à absorvância inicial de corantes no tempo zero, enquanto A_t é a absorvância aparente dos corantes no tempo "t" em λ máx = 580 nm para CV e λ máx = 620 nm para AT, k é a constante da taxa de pseudo-primeira ordem e t é o tempo em minutos.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Determinação do teor de fenóis, flavonoides e taninos no extrato

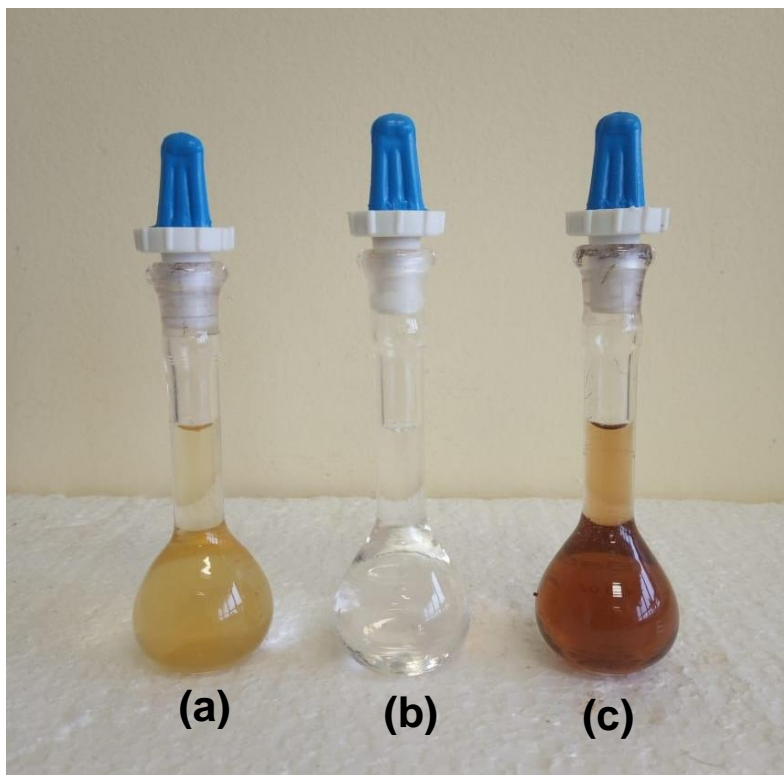
A análise quantitativa de fenóis, flavonoides e taninos existentes no extrato aquoso folhar de CA foi realizada com base nos métodos de Folin-Ciocalteu (fenóis), método colorimétrico de cloreto de alumínio (flavonoides) e vanilina (taninos), com propósito de obter a abundância desses compostos bioativos que possivelmente atuam na fitorredução do íon metálico. As concentrações calculadas para fenóis, flavonoides e taninos no extrato aquoso de CA foram de $(102,30 \pm 5,02)$ mg g⁻¹, $(38,71 \pm 3,10)$ mg g⁻¹ e $(4,10 \pm 0,52)$ mg g⁻¹ respectivamente. Esses resultados obtidos são concordantes com aqueles previamente encontrados por Fiorenza et. al., 2016 para extrato de CA, e algumas pequenas diferenças podem ser facilmente associadas a variações sazonais, ambientais e / ou genéticas.

6.2 Confirmação da capacidade fitorreduzidora do extrato

A capacidade do extrato aquoso folhar de CA em reduzir íons de prata e, conseqüentemente, em formar AgNPs foi investigada. A primeira confirmação deu-se através da visualização considerando a mudança de coloração da solução do extrato, da solução de AgNO₃ e da solução do extrato contendo as AgNPs. Conforme a literatura, a mudança de cor das soluções é uma forte evidência da formação de AgNPs (SINGH et. al., 2018). A Figura 12 (a - b - c) mostra as imagens das soluções de extrato aquoso folhar de CA, solução AgNO₃ (0,5 mM) e de AgNPs com suas colorações características. Conforme mostra a Figura 12 a solução do extrato apresenta coloração de tom amarelo e a solução AgNO₃ (0.5mM) é incolor. Ao adicionarmos a solução do extrato à solução contendo íons prata (Figura 12 (b)) inicia-se a formação das primeiras AgNPs e a solução manteve-se num primeiro momento com coloração tons de amarelo claro, passando para tons amarelo escuro e por fim, tornou-se marrom sem que houvesse a formação de precipitados depositados conforme a Figura 12 (c). Esses resultados confirmam a fitorredução do ion Ag⁺ a Ag⁰ metálica e a formação de AgNPs (SINGH et. al., 2018; JOHN et. al., 2019). Os fitoquímicos do extrato de CA, fenóis, flavonoides e taninos atuaram como

agentes redutores de íons de prata, e estabilizantes nas nanopartículas, evitando a aglomeração e precipitação das mesmas em solução (MITTAL et. al., 2014).

Figura 12: Imagens das soluções (a) extrato aquoso CA, (b) 0,5 mM AgNO₃ e (c) AgNPs.



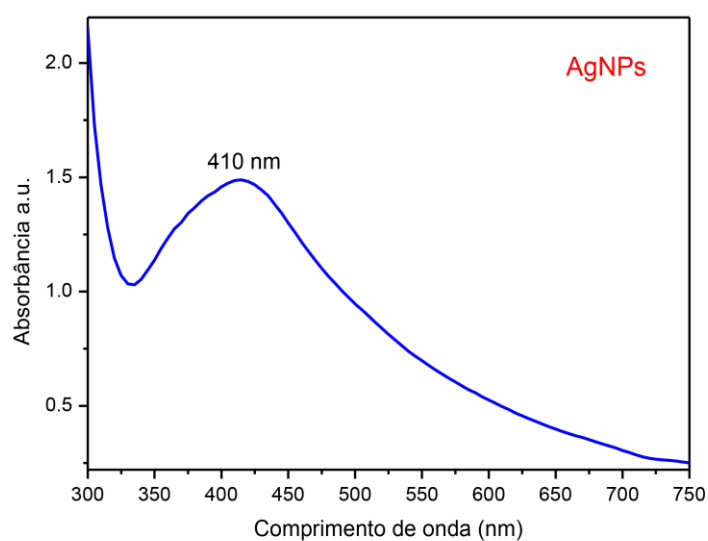
Fonte: Autora, 2019.

6.3 Determinação da banda de absorção de ressonância plasmônica de superfície (SPR) das AgNPs

Após a inspeção visual da formação de AgNPs pelo extrato aquoso folhar de CA, a suspensão coloidal de AgNPs foi submetida a análise de espectroscopia no Uv-Vis para determinar a banda de absorção de ressonância plasmônica de superfície (SPR). O resultado desse estudo está demonstrado na Figura 13. Conforme mostrado na Figura 13, a suspensão coloidal AgNPs exibe uma intensa banda de absorção de SPR entre 350 nm e 450 nm com comprimento de onda (valor λ máx.) centrado em 410 nm. Conforme a literatura, AgNPs apresentam banda característica de absorção SPR na faixa entre 320-460 nm (SINGH et. al., 2018),

portanto, os resultados obtidos na análise do Uv-Vs, confirmam a ocorrência de AgNPs pelo extrato de CA. O perfil da banda de SPR, indica que as AgNPs são possivelmente esféricas (KHALIL et. al., 2014). Esse resultado foi corroborado pela análise de MET, apresentada posteriormente na Seção 6.6.3.

Figura 13: Espectro de absorção no Uv-vis da solução coloidal de AgNPs.



Fonte: Autora, 2020.

6.4 Estudo da influência de parâmetros de fitossíntese

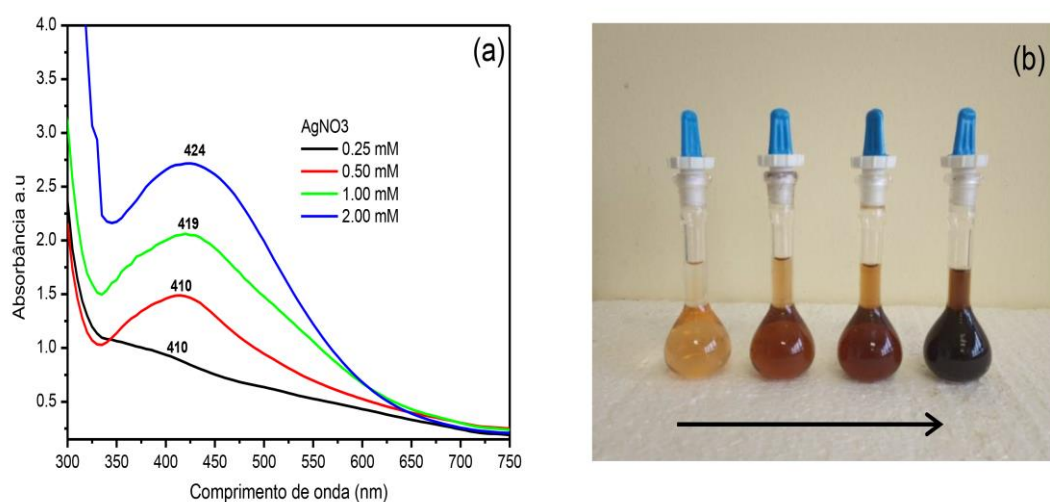
Após a confirmação da capacidade de fitorredução do extrato e da caracterização da banda de SPR das AgNPs, foram conduzidos experimentos para verificar a influência dos parâmetros de síntese com concentração de AgNO_3 , pH do extrato e tempo de reação, na formação das AgNPs, no propósito de se otimizar seu preparo. Os experimentos são descritos a seguir.

6.4.1 Influência da concentração de AgNO_3

A influência da concentração de AgNO_3 na formação de AgNPs foi avaliada. A concentração de AgNO_3 foi variada de 0,25 mM a 2 mM, e mantendo-se o pH

natural (pH~5) do extrato. Na Figura 14 estão demonstrados os resultados desses estudos. A Figura 14 (a) mostra os perfis dos espectros de absorção das soluções de AgNPs fitossintetizadas com diferentes concentrações de AgNO_3 . Analisando a Figura 14 pode-se verificar a dependência da concentração de AgNO_3 na formação de AgNPs. Analisando os perfis das bandas de absorção de SPR das AgNPs verifica-se que quando a concentração de AgNO_3 aumenta de 0,25 mM para 2 mM, suas bandas de absorção de SPR aumentaram de intensidade, provavelmente indicando que mais AgNPs são produzidas (BAGHIZADEH et. al., 2015). Além disso, com o aumento da concentração de AgNO_3 de 0,25 mM para 2 mM, observa-se deslocamento (*redshift*) das bandas de absorção de SPR característicos de 410 nm para 430 nm sugerindo a hipótese de aumento do tamanho das AgNPs com o aumento da concentração de AgNO_3 . Estes resultados obtidos estão em boa concordância com aqueles previamente observados por outros na síntese verde de AgNPs usando *Passiflora edulis f. flavicarpa* (THOMAS et. al., 2019) e usando *Cannabis sativa* (SINGH et. al., 2018). Conclui-se com esses resultados que 0,50 mM de AgNO_3 é considerado a concentração adequada para uma conversão do precursor em nanopartículas. Na Figura 14 (b) estão demonstradas as imagens das soluções de AgNPs fitossintetizadas com diferentes concentrações de AgNO_3 . Conforme mostrado na Figura 14, as colorações das soluções de AgNPs variaram com a concentração de AgNO_3 utilizada. Quanto maior o incremento de AgNO_3 , mais intensas são as colorações da soluções sugerindo maior quantidade de AgNPs formada.

Figura 14: Espectros de Uv-Vis (a) AgNPs fitossintetizadas com diferentes concentrações de AgNO_3 (da esquerda para direita), e (b) imagens das respectivas soluções.



Fonte: Autora, 2021.

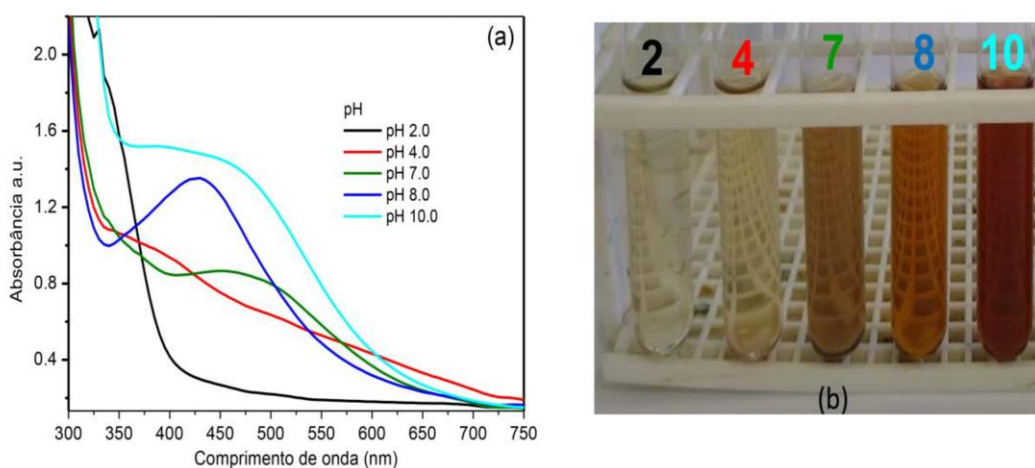
6.4.2 Influência do pH do extrato

A influência do pH do extrato do CA na formação de AgNPs foi estudada em pH 2 e 4 (solução acidificada), pH 7 (neutralidade), e em pH 8 e 10 (solução basicada). Os valores de pH do extrato foram ajustados com soluções de HCl 0,1 M e NaOH 0,1M, com auxílio de pHmetro digital (Quimis, Brasil). O resultados desses estudos estão demonstrados na Figura 15 (a – b).

A Figura 15 (a) mostra que um sinal de SPR mais intenso foi obtido para a reação em pH 8 (meio levemente básico), provavelmente indicando que mais AgNPs são formados, enquanto em pH 2 (valor de pH muito ácido), AgNPs não foram formados (ausência de banda de SPR). Esses resultados podem ser explicados considerando a mudança de cargas dos fitoquímicos do extrato do CA com uma mudança no pH do extrato (SANGEETHA et. al., 2012). Uma hipótese presumível para esse comportamento é que em pH 8 (valor de pH ligeiramente básico), o extrato folhar de CA pode conter mais grupos funcionais carregados negativamente capazes de reduzir Ag^+ de forma eficiente do que em pH 2, 4 e 7. Em pH 2,0 (muito ácido), o extrato folhar de CA contém principalmente grupos funcionais carregados

positivamente com baixa capacidade de ligação e de reduzir Ag^+ , por esta razão as AgNPs não se formam. Outra possibilidade alternativa é que a base química usada para ajustar o pH do extrato para valores mais altos poderia aumentar diretamente a redução de Ag^+ e influenciar positivamente o rendimento da síntese. No caso contrário, o ácido usado para baixar o pH poderia até mesmo dissolver alguns AgNPs ou impedir o encontro de Ag^0 e a ionização desses átomos neutros. Além disso, a Figura 15 (a) revela que quando a fitossíntese de AgNPs é realizada em pH 10, há uma diminuição significativa na banda de absorção de SPR em 410 nm devido a alguma tendência a uma aglomeração de AgNPs. Efeitos semelhantes do pH na fitossíntese de AgNPs foram relatados por outros autores (SANGEETHA et. al., 2012; HE et. al., 2017; LATEEF et. al., 2016). Com base nesses resultados obtidos, conclui-se que a condição ideal para a fitossíntese de AgNPs é em pH 8. A Figura 15 (b) mostra as imagens das soluções de AgNPs fitossintetizadas em diferentes pH do extrato.

Figura 15: Espectros no UV-Vis (a) AgNPs fitossintetizadas em diferentes pH e (b) imagens das respectivas soluções.



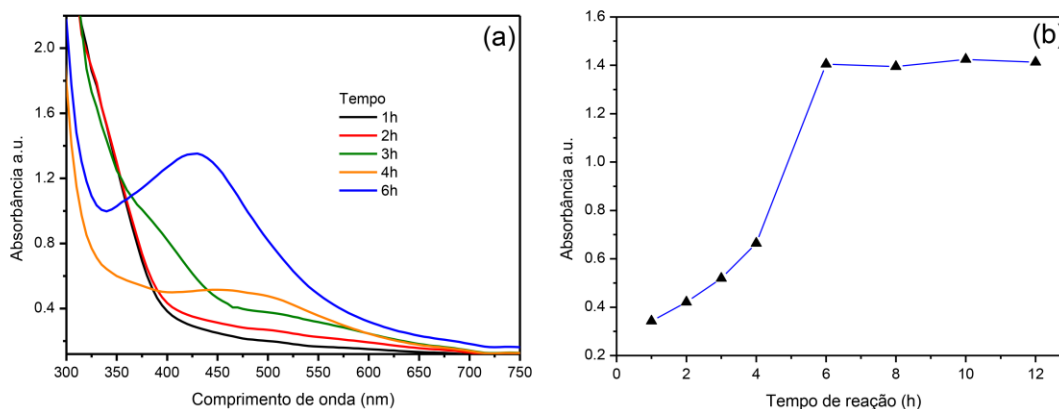
Fonte: Autora, 2021.

6.4.3 Influência do tempo de reação

A influência do tempo de reação na fitossíntese de AgNPs foi estudada. Os tempos de reação foram variados de 1h a 12 h, usando-se 0,50 mM de AgNO_3 e pH do extrato ajustado em 8. Os resultados desses estudos estão demonstrados na

Figura 16 (a - b). De acordo com os perfis espectrais obtidos, o tempo de reação interfere na etapa do processo de formação das AgNPs. Conforme o tempo de reação aumenta de 1h para 6 h, a intensidade da banda de absorção de SPR em 410 nm também aumenta, sugerindo que maiores quantidades de AgNPs são produzidas (SANGEETHA et. al., 2012; IRAVANI e ZOLFAGHARI, 2013; HE et. al. , 2017). Estes resultados mostraram que o tempo de reação necessário para a formação completa de AgNPs a partir de AgNO_3 é de 6h . Para fitossínteses realizadas com tempos superiores a 6h, não observou-se variação significativa na intensidade da banda de absorção de SPR em 410 nm conforme mostrado na Figura 16 (b), confirmando a completa formação das AgNPs com 6h. Assim, o tempo de reação de 6h foi adotado como a melhor condição para a fitossíntese de AgNPs.

Figura 16: Espectros no UV-Vis (a) AgNPs fitossintetizadas em diferentes tempos de reação e (b) variação da intensidade da banda de absorção com o tempo de reação para formação das AgNPs.



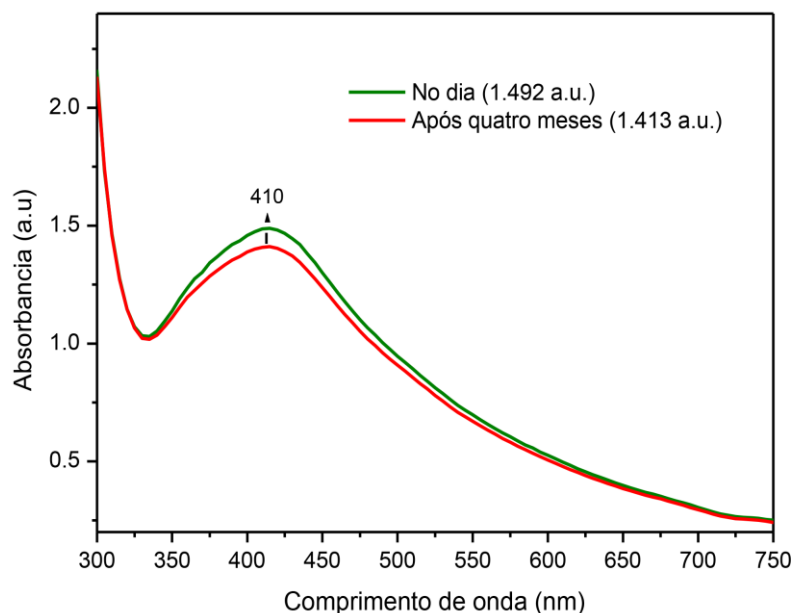
Fonte: Autora, 2021.

Considerando as influências da concentração de AgNO_3 , pH do extrato e tempo de reação, as condições otimizadas para a fitossíntese de AgNPs pelo extrato do CA foram selecionadas como sendo: AgNO_3 0,5 mM, pH do extrato 8 e tempo de reação de 6 h. Para os estudos subsequentes de estabilidade, caracterização e aplicação, foram utilizadas AgNPs fitossintetizadas nas condições otimizadas.

6.5 Estabilidade da solução coloidal de AgNPs

A estabilidade da solução coloidal de AgNPs fitossintetizadas foi estudada através da espectroscopia no UV-Vis. Os perfis dos espectros de SPR de AgNPs fitossintetizadas no dia e após um período de tempo, foram comparados. Estes resultados estão demonstrados na Figura 17. Conforme mostrado na Figura 17, o SPR com $\lambda_{\text{máx}}$ centrado em 410 nm permaneceu praticamente inalterado após quatro meses, sugerindo que não houve variação notável nas propriedades ópticas e provavelmente nas características estruturais das AgNPs. Além disso, apenas uma ligeira diferença na intensidade de absorção (de 1.492 a.u. para 1.413 a.u) da banda de SPR foi observada, sugerindo que os fitoquímicos (fenóis, flavonoides e taninos) do extrato aquoso folhar de CA formam uma camada estabilizadora na superfície de AgNPs, evitando sua aglomeração (YALLAPPA et. al., 2015). AgNPs fitossintetizadas permaneceram estáveis no armazenamento de quatro meses, o que pode ser considerado um fator positivo para torna-las de uso prolongado.

Figura 17: Espectros no Uv-Vis de AgNPs fittossintetizadas em pH=8, armazenadas sob refrigeração e na ausência de luminosidade.



Fonte: Autora, 2021.

6.6 Caracterização das AgNPs fittossintetizadas

6.6.1 Análise de Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier - (FTIR)

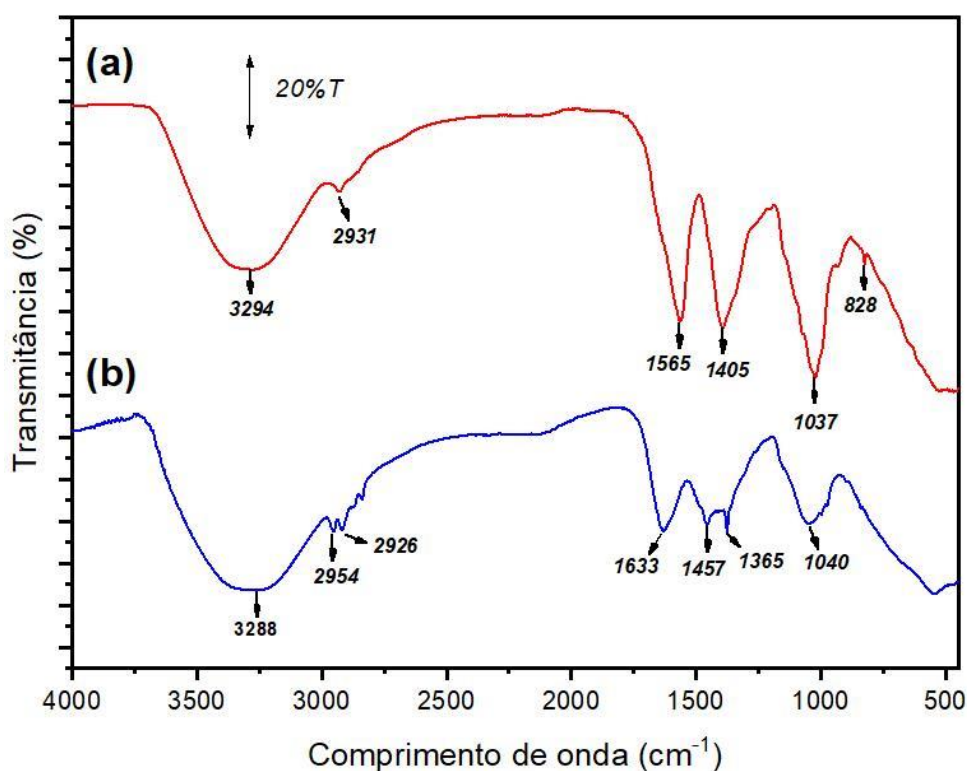
A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) foi utilizada para identificar os grupos químicos de moléculas bioativas do extrato do CA que possivelmente estão envolvidas na fitorredução do íon metálico e estabilização das AgNPs. Foram realizadas medições de FTIR-ATR do extrato de CA e de CAAgNPs obtidas após o processo de centrifugação e secagem. Os resultados espectroscópicos desses estudos estão demonstrados na Figura 18.

A Figura 18 (a) refere-se ao espectro do extrato de CA e mostra bandas de absorção entre 828 cm^{-1} e 3294 cm^{-1} referentes a grupos químicos associados a fenóis, flavonoides, taninos e proteínas. A banda intensa em 3294 cm^{-1} no espectro foi atribuída aos grupos álcool e fenol (-OH) (CIMIRRO et. al., 2020). A banda menor na região de 2926 cm^{-1} indica compostos alcano (-CH) (CIMIRRO et. al., 2020). A

banda intensa em 1565 cm^{-1} é uma característica da amida I (-NHCO) (KARTHIK et. al., 2017). A banda de absorção em 1400 cm^{-1} pode ser devido ao alongamento assimétrico e simétrico dos íons carboxilato (-COO-) (RAMAKRISHNAL et. al., 2016). A banda intensa em 1037 cm^{-1} denota a vibração de alongamento dos grupos éteres (-COC), éster (-COO) e carboxílico (-COOH) (YOUNUS, 2018). A menor banda de absorção em 828 cm^{-1} foi atribuído a grupos de alcenos e anéis aromáticos (-CH) (KARTHIK et. al., 2017; YOUNUS, 2018).

O espectro de FTIR-ATR do CAAgNPs (Figura 18 (b)) mostra grande similaridade com o espectro do extrato CA. Ao compararmos o espectro do extrato de CA com o espectro do CAAgNPs, pode-se observar algumas mudanças nas bandas de absorção. A interação das AgNPs com as moléculas dos fitoquímicos do extrato resulta na mudança no espectro do CAAgNPs. Essas mudanças são uma diminuição na intensidade, alargamento e desaparecimento da banda. A banda em 3294 cm^{-1} observada no extrato de CA em relação aos grupos fenol (-OH) foi mais ampla e deslocada para 3288 cm^{-1} . A banda em 2931 cm^{-1} foi deslocada para 2926 cm^{-1} , e uma nova banda em 2954 cm^{-1} foi observada. A intensidade da banda de absorção em 1565 cm^{-1} em relação à amida I (-NHCO) foi diminuída, e a banda foi deslocada para 1633 cm^{-1} . A banda intensa em 1405 cm^{-1} correspondente ao alongamento (-COO-) foi dividida em duas bandas em 1457 cm^{-1} e 1365 cm^{-1} . A banda em 1037 cm^{-1} correspondente aos grupos éteres (-COC), éster (-COO) e/ou carboxílico (-COOH) diminuiu em intensidade e foi deslocada para 1040 cm^{-1} . A banda em 828 cm^{-1} correspondente aos alcenos, e os grupos de anéis aromáticos (-CH) desapareceu. Na Tabela 2 estão apresentadas as principais bandas de absorção do CA e CAAgNPs. Com base nesses resultados de FTIR obtidos, é possível concluir que biomoléculas com grupos funcionais como -OH, -NHCO, -CO, -COC e -COOH estão envolvidas na redução das AgNPs fitossintetizadas.

Figura 18: Espectros de absorção no infravermelho com transformada de Fourier do (a) extrato de CA e (b) CAAgNPs.



Fonte: Autora, 2021.

Tabela 2 - Principais bandas de absorção (cm^{-1}) nos espectros FTIR do extrato do CA e CAAgNPs.

| CA | CA-AgNPs | Modo |
|------|----------|------------------|
| 3294 | 3288 | OH |
| 2926 | 2926 | CH |
| * | 2951 | CH |
| 1565 | * | NHCO |
| * | 1633 | |
| 1405 | 1457 | COO ⁻ |
| 1037 | 1040 | COC; COO; COOH |
| 828 | * | CH |

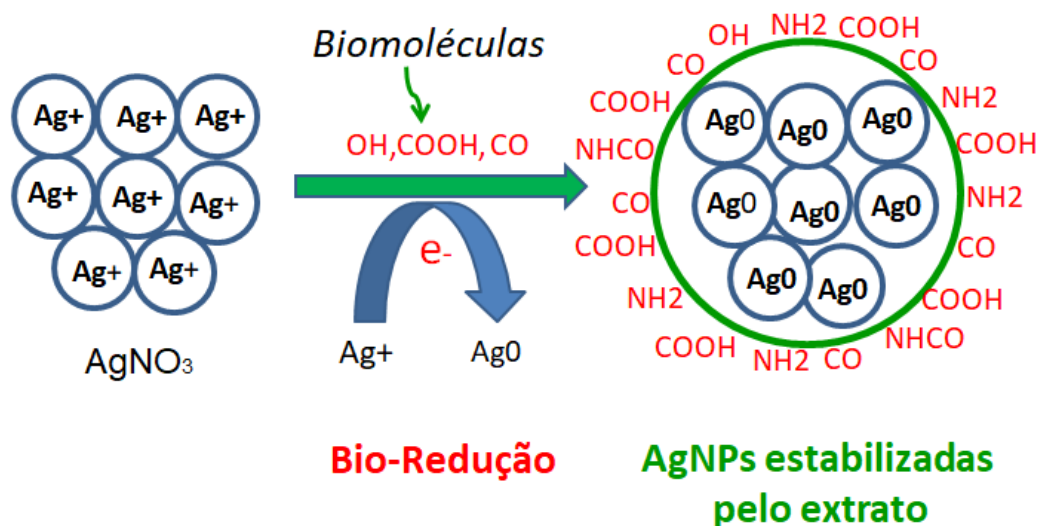
- * Modo não observado

Fonte: Autora, 2021.

Com base nos resultados obtidos na análise de FTIR um esquema hipotético simplificado envolvendo a fitorredução e estabilização de AgNPs pelas moléculas bioativas do extrato aquoso do CA é proposto na Figura 19. Nesta hipótese proposta, os compostos flavonoides do extrato do CA estariam atuando como

agentes oxidantes sendo oxidado pelo AgNO_3 e conseqüentemente resultando na formação de AgNPs. Compostos fenólicos contendo cetonas e hidroxilas podem se ligar aos íons metálicos e reduzir o AgNO_3 , as proteínas podem interagir com as AgNPs e vir a recobri-las.

Figura 19: Fitorredução e estabilização de AgNPs pelas biomoléculas do extrato.

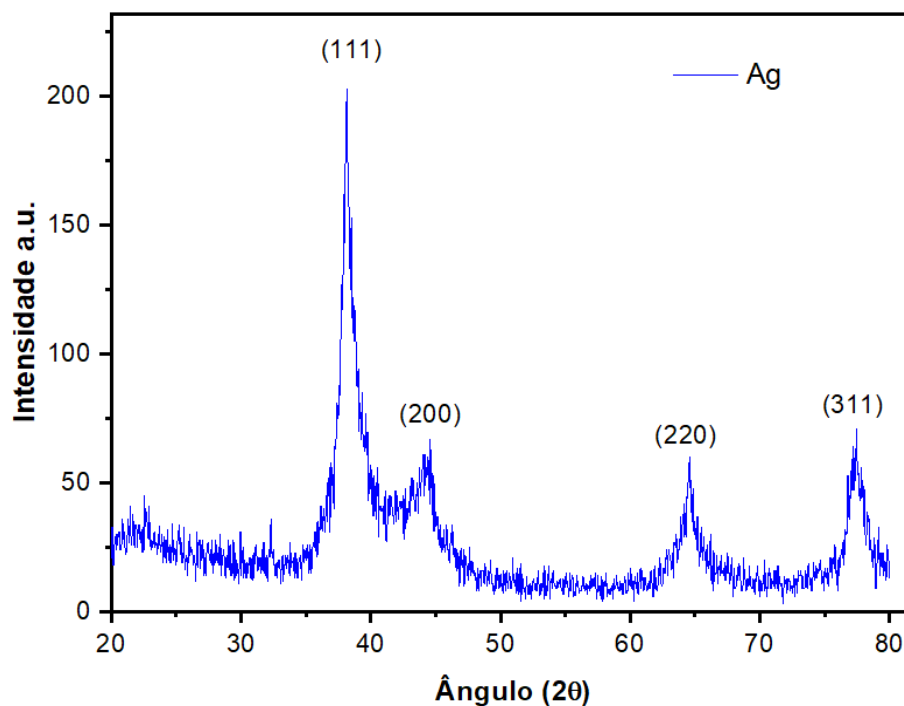


Fonte: Autora, 2021.

6.6.2 Análise de Difração de raios X - (DRX)

A análise de difração de raios X (DRX), foi utilizada para caracterizar a natureza cristalina das AgNPs. Os resultados obtidos dessa análise estão demonstrados na Figura 20. A Figura 20 revela quatro picos de Bragg distintos em $2\theta = 38^\circ, 46^\circ, 65^\circ$ e 78° valores que correspondem aos picos de difração do plano cristalino cúbico de face centrada (CFC) de Ag de (111), (200), (220) e (311). Esses valores de 2θ obtidos para prata estão em concordância com a constante de rede (cartão JCPDS nº 4-0783) para o difratograma padrão de Ag puro (JOSEPH e MATHEW, 2015). Esses resultados confirmam a fase policristalina das AgNPs fitossintetizadas.

Figura 20: Difratoograma de raios X das AgNPs.

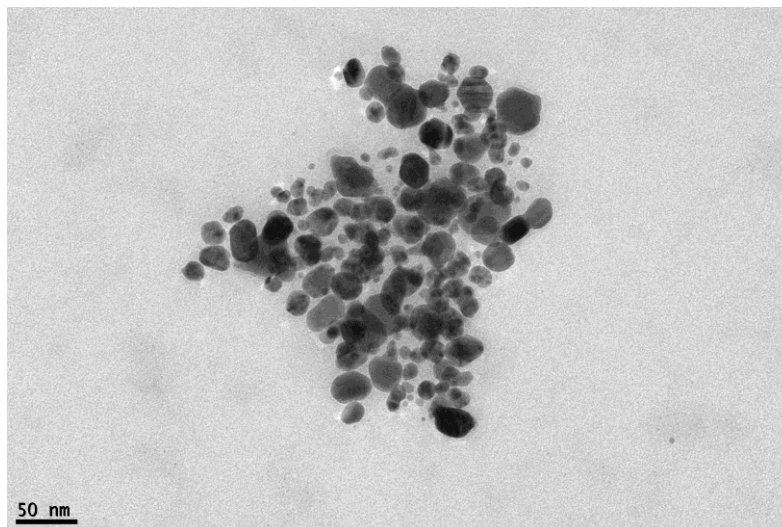


Fonte: Autora, 2021.

6.6.3 Análise de Microscopia eletrônica de transmissão - (MET)

A análise de MET foi conduzida para caracterizar as AgNPs quanto a forma, tamanho e estado de agregação. Os resultados dessa análise são demonstrados nas Figuras 21 e 22. A Figura 21 mostra a imagem de MET das AgNPs fitossintetizadas. Conforme mostrado na Figura 21 as AgNPs são partículas esféricas com variação de tamanho de partícula moderada e agregadas.

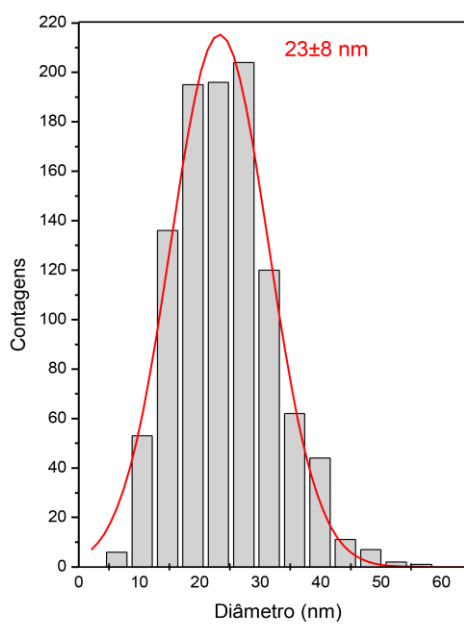
Figura 21: Micrografia das AgNPs fitossintetizadas.



Fonte: Autora, 2021.

A Figura 22 refere-se ao histograma de distribuição de tamanho de partícula baseado em MET. As AgNPs mostram que os diâmetros das AgNPs variam de 10 a 40 nm, com um tamanho médio de partícula de $23,06 \pm 8,0$ nm.

Figura 22: Histograma com distribuição de tamanho das AgNPs.

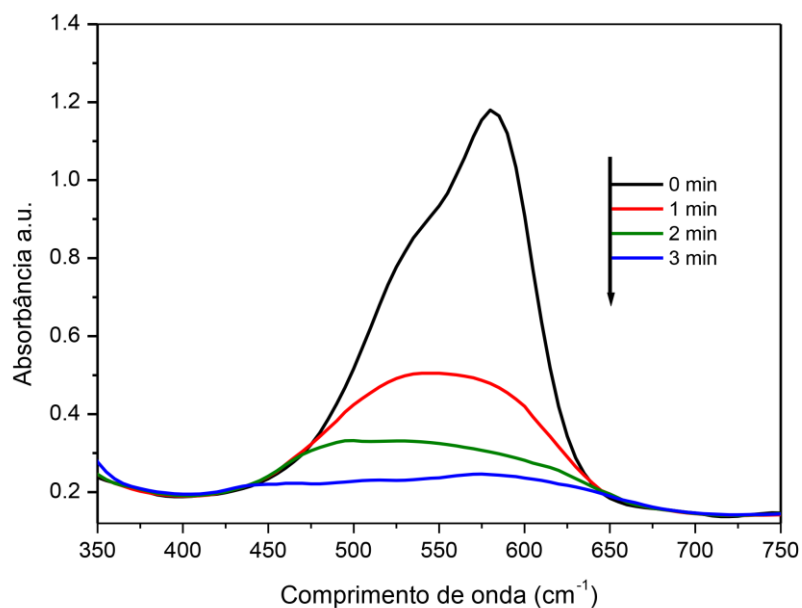


Fonte: Autora, 2021.

6.7 Aplicação catalítica das AgNPs

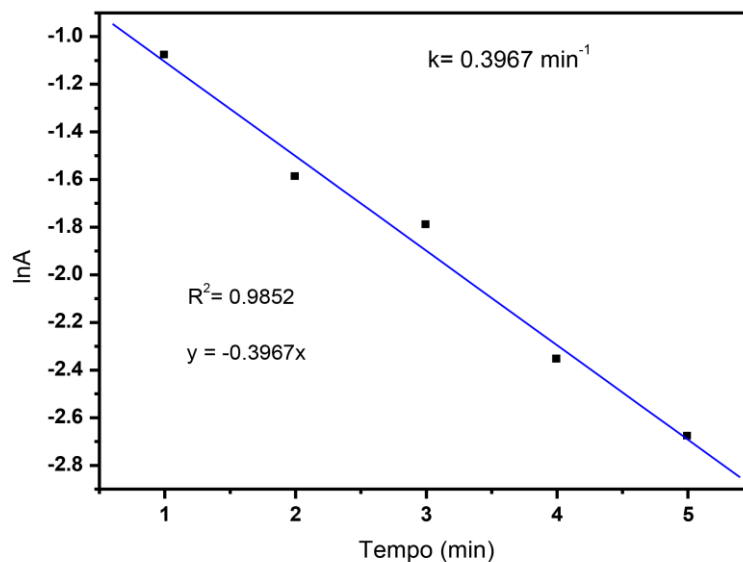
A atividade catalítica das AgNPs fitossintetizadas foi investigada na redução dos Cristal violeta (CV) e Azul de toluidina (AT) em meio aquoso, na presença de NaBH_4 , e temperatura ambiente. O declínio na intensidade da cor das soluções de corantes foi usado para confirmar se os processos de redução foram bem sucedidos (BATOOL; MEHBOOB, 2018). Os resultados desses testes são apresentados nas Figuras 23, 24, 25, 26, 27 e 28. O espectro de absorção da redução de CV (λ_{max} 580 nm) em diferentes tempos de reação é mostrado na Figura 23. Como pode-se observar na Figura 23, com 3 min de tempo de reação, a intensidade da banda de absorção em 580 nm diminuiu substancialmente e praticamente desaparecendo devido à mudança da cor violeta característica de CV para incolor (leuco). Estes resultados indicam que a redução de CV por AgNPs foi concluída dentro de 3 minutos. A redução percentual calculada (% R), usando a Equação 1, foi $99,16 \pm 0,53\%$ para o tempo de 3 min. A redução da cinética do corante CV foi monitorada e calculada usando-se o modelo de pseudo-primeira ordem (Equação 2). O resultado do gráfico de regressão linear do logaritmo de absorbância ($\ln A$) de CV (580 nm) *versus* tempo de reação (t) é apresentado na Figura 24. Conforme demonstrado na Figura 24, existe boa correlação linear ($R^2 = 0,9857$) entre o gráfico de $\ln A$ versus t. O valor da constante de velocidade (k) calculado foi $0,3560 \text{ min}^{-1}$.

Figura 23: Espectros no Uv-vis da redução catalítica do CV com NaBH_4 e AgNPs em diferentes tempos.



Fonte: Autora, 2021.

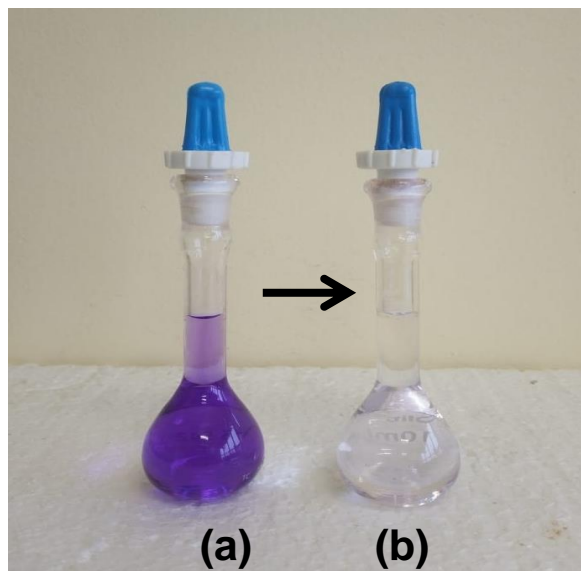
Figura 24: Gráfico da regressão linear do logaritmo de absorbância ($\ln A$) versus tempo da redução do CV na presença de NaBH_4 e sem AgNPs.



Fonte: Autora, 2021.

As imagens das soluções do corante CV (0,05 M) antes e após a redução com NaBH_4 e AgNPs estão apresentadas na Figura 25.

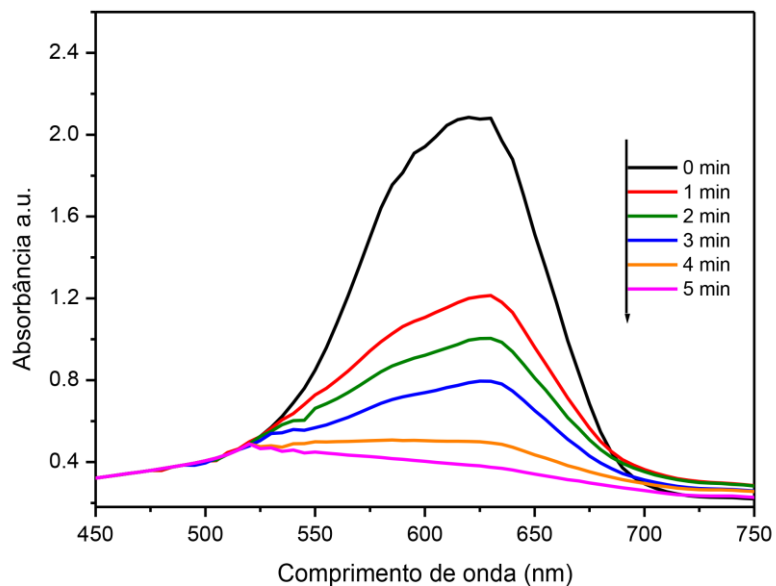
Figura 25: Soluções de corante CV (0,05M), (a) antes e (b) após a redução com NaBH_4 e AgNPs.



Fonte: Autora, 2021.

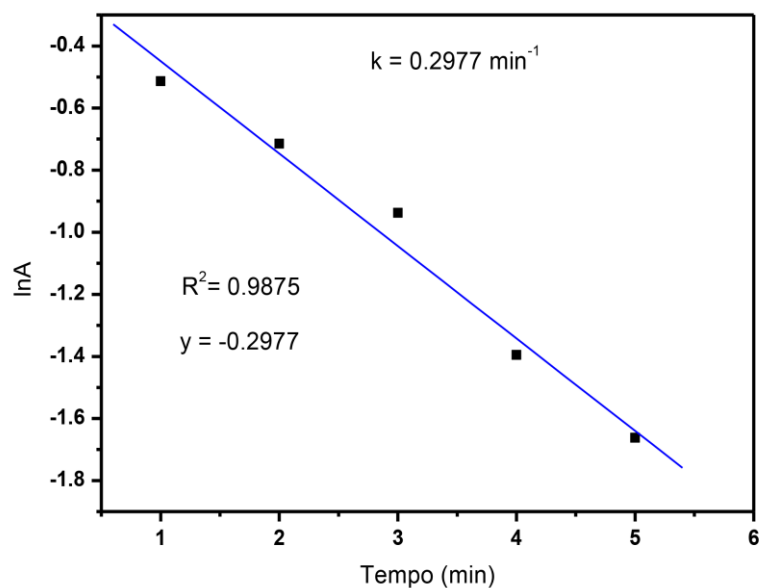
Os espectros de absorção no UV-visível, referindo-se à redução do corante AT (λ_{max} 620 nm) em diferentes tempos de reação são mostrados na Figura 26. Conforme demonstrado na Figura 26, a banda de intensidade de absorção em (λ_{max}) 620 nm do corante AT diminuiu gradualmente com o aumento do tempo de reação até 5 min, quando a banda de absorção praticamente desaparece devido à mudança da cor característica do AT azul, passando para incolor (leuco). Estes resultados indicam que cerca de 5 min é o tempo de reação necessário para reduzir o corante. A redução percentual (% R) para o corante AT foi calculada usando a Equação 1. Com base na Equação 1, o valores de % R, calculado foi $99,35 \pm 0,32\%$ para o tempo em 5 min. A redução da cinética do corante AT foi monitorada e calculada usando o modelo de pseudo-primeira ordem (Equação 2). O resultado do gráfico de regressão linear do logaritmo de absorbância ($\ln A$) de AT (620 nm) versus tempo de reação (t) está apresentado na Figura 27, e mostra uma boa correlação linear entre o gráfico de $\ln A$ versus t. O valor da constante de velocidade (k) calculado foi de $0,2977 \text{ min}^{-1}$.

Figura 26: Espectros no Uv-vis da redução catalítica do AT com NaBH_4 e AgNPs em diferentes tempos.



Fonte: Autora, 2021.

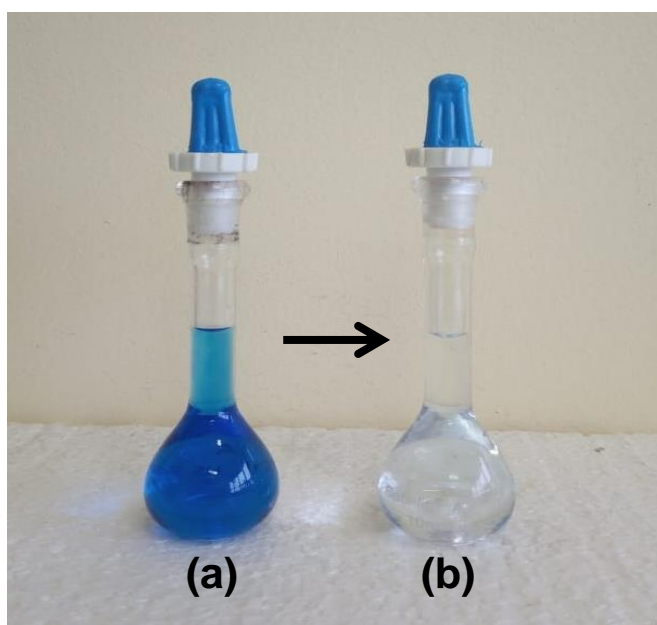
Figura 27: Gráfico da regressão linear do logaritmo de absorbância ($\ln A$) *versus* tempo (t) da redução do AT na presença de NaBH_4 e AgNPs.



Fonte: Autora, 2021.

As imagens das soluções de corante AT (0,05 M) antes e após a redução com NaBH_4 e AgNPs estão apresentadas na Figura 28.

Figura 28: Soluções de corante AT (0,05M), (a) antes e (b) após a redução com NaBH_4 e AgNPs.

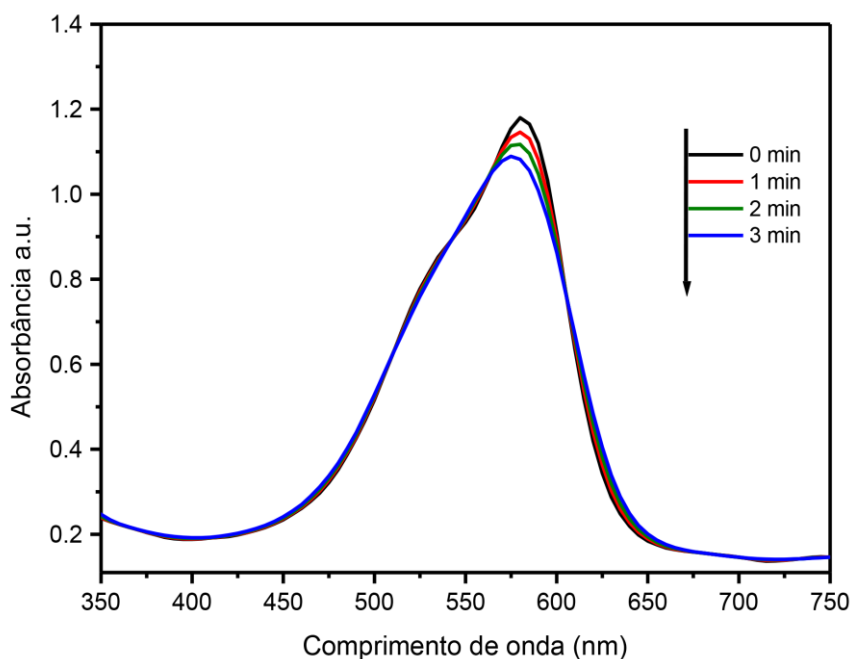


Fonte: Autora, 2021.

Um estudo similar ao descrito acima foi realizado, porém, apenas com NaBH_4 , e na ausência de AgNPs, e os resultados obtidos foram comparados. Os resultados desses experimentos estão demonstrados nas Figuras 29, 30, 31 e 32. Os espectros de absorção no UV-visível, referindo-se à redução do corante CV (λ_{max} 580 nm) em diferentes tempos de reação na presença de NaBH_4 , ausência de AgNPs, e a temperatura ambiente é demonstrado na Figura 29. Ao analisarmos a Figura 29, fica evidente que a reação de redução de CV na ausência de AgNPs foi mais lenta quando comparada aquela na presença das AgNPs, confirmando o papel das AgNPs fitossintetizadas como promotores de eficiência na transferência de elétrons entre NaBH_4 e moléculas de corante durante a reação de redução. Os resultados do gráfico de regressão linear do logaritmo de absorbância ($\ln A$) de CV (580 nm) versus tempo de reação (t) apenas com NaBH_4 na ausência de AgNPs são apresentados na Figura 30. O resultado inserido na Figura 30 mostra que os valores da constante de taxa (k) obtidos para CV ($k = 0,0293 \text{ min}^{-1}$) na ausência de AgNPs

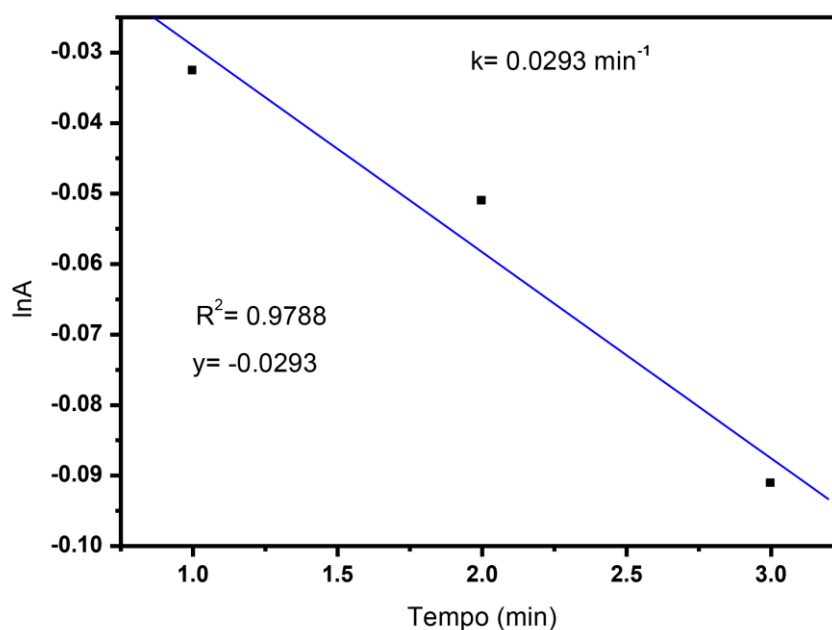
é muito menor quando comparado com aqueles valores de constante de velocidade (k) obtidos para CV ($k = 0,3560 \text{ min}^{-1}$) na presença de AgNPs. Esse dado demonstra que a reação de redução de CV na ausência de AgNPs foi mais lenta quando comparada aquela na presença das AgNPs.

Figura 29: Espectros no Uv-vis da redução catalítica do CV com NaBH_4 e ausência AgNPs em diferentes tempos.



Fonte: Autora, 2021.

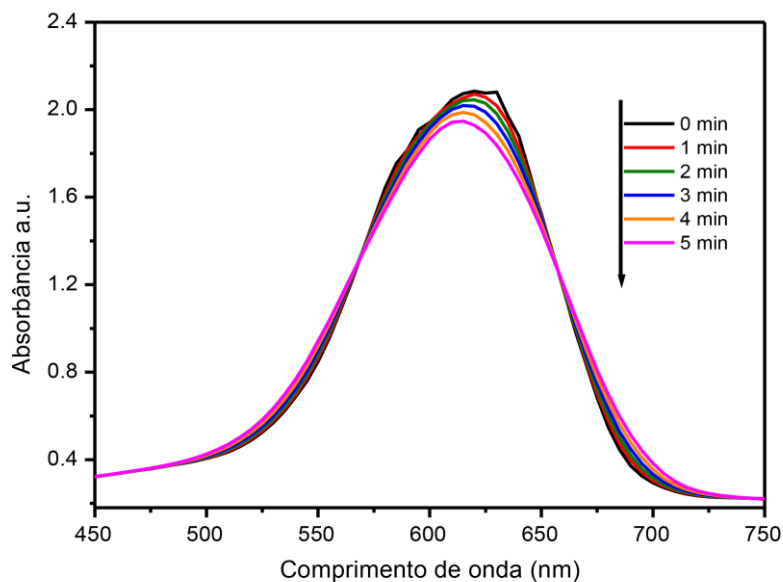
Figura 30: Gráfico da regressão linear do logaritmo de absorvância ($\ln A$) versus tempo da redução do CV na presença de NaBH_4 e sem AgNPs.



Fonte: Autora, 2021.

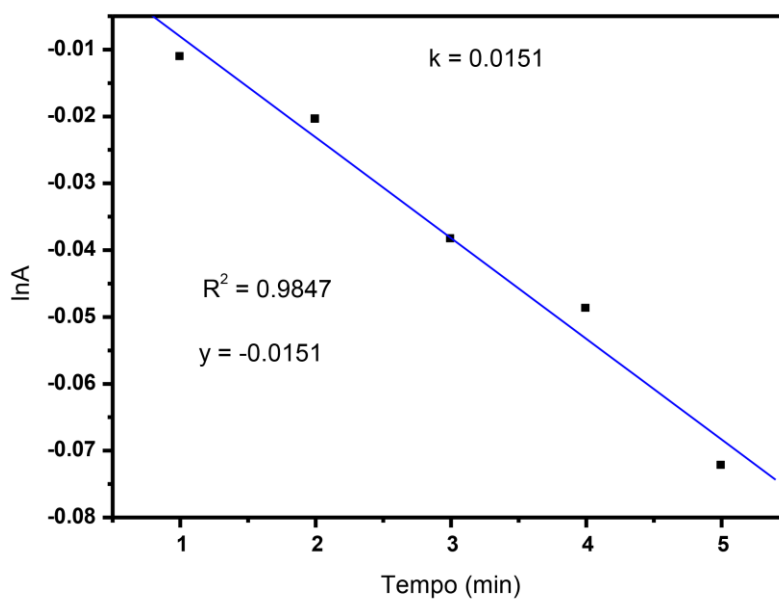
Os espectros de absorção no UV-visível, referindo-se à redução do corante AT (λ_{max} 620 nm) em diferentes tempos de reação na presença de NaBH_4 , ausência de AgNPs, e a temperatura ambiente é demonstrado na Figura 31. O resultado do gráfico de regressão linear do logaritmo de absorvância ($\ln A$) de AT (620 nm) versus tempo de reação (t) apenas com NaBH_4 na ausência de AgNPs pode ser observado na Figura 32. O resultado inserido na Figura 32 mostra que o valor da constante de taxa (k) obtido para AT ($k = 0,0151 \text{ min}^{-1}$) na ausência de AgNPs é muito menor que quando comparado com aqueles valores de constante de velocidade (k) obtidos para AT ($k = 0,2977 \text{ min}^{-1}$) na presença de AgNPs. Esse dado demonstra que a reação de redução de AT na ausência de AgNPs foram mais lentas quando comparadas aquelas na presença de AgNPs. O resultado obtido confirma o papel das AgNPs fitossintetizadas como promotores de eficiência na transferência de elétrons entre NaBH_4 e moléculas de corante durante a reação de redução.

Figura 31: Espectros no Uv-vis da redução catalítica do AT com NaBH_4 e ausência AgNPs em diferentes tempos.



Fonte: Autora, 2021.

Figura 32: Gráfico da regressão linear do logaritmo de absorbância ($\ln A$) versus tempo da redução do AT na presença de NaBH_4 e sem AgNPs.



Fonte: Autora, 2021.

Na tabela 3 podemos ver um comparativo da diferença dos parâmetros na redução dos corantes CV e AT utilizando o NaBH_4 , com e sem a presença das AgNPs.

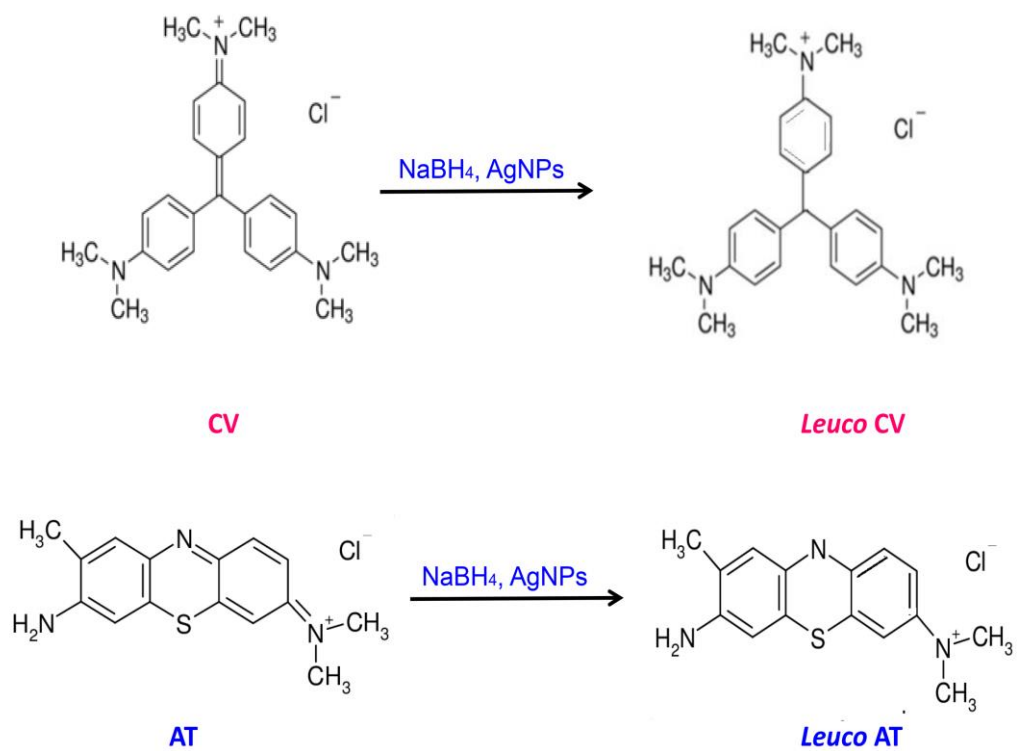
Tabela 3: Comparação na redução dos corantes CV e AT na presença de NaBH_4 , com e sem AgNPs.

| | Tempo de redução | %R | Constante de velocidade (k) |
|-----------------------------|-------------------------|--------------|------------------------------------|
| Corante CV com AgNPs | 3 minutos | 99,16 ± 0,53 | 0,3560 min ⁻¹ |
| Corante CV sem AgNPs | - | - | 0,0293 min ⁻¹ |
| Corante AT com AgNPs | 5 minutos | 99,35 ± 0,32 | 0,2977 min ⁻¹ |
| Corante AT sem AgNPs | - | - | 0,0151 min ⁻¹ |

Fonte: Autora, 2021.

Com base nos resultados apresentados acima, podemos concluir que AgNPs fitossintetizados exibem atividade catalítica na redução dos corantes CV e AT, ambos compostos orgânicos altamente poluentes. Um esquema da redução catalítica desses na presença de NaBH_4 (0,1M), AgNPs, e a temperatura ambiente é demonstrado na Figura 33.

Figura 33: Esquema da redução catalítica dos corantes CV e AT na presença de NaBH_4 (0,1M), AgNPs, e à temperatura ambiente.



Fonte: Autora, 2021.

7 CONCLUSÕES

O extrato aquoso folhar de capim-annoni (*Eragrostis plana* Nees) pode ser usado como agente redutor e estabilizante para a obtenção de nanopartículas de prata (AgNPs), a partir do AgNO_3 através de síntese verde. As AgNPs fitossintetizadas possuem natureza cristalina, formatos esféricos e tamanho médio de partícula de $23,06 \pm 8,0$ nm e com banda de ressonância plasmônica em 410 nm. A solução coloidal das nanopartículas produzidas apresentou estabilidade de até quatro meses. As nanopartículas apresentam excelente atividade catalítica na redução dos corantes Cristal violeta e Azul de toluidina na presença de NaBH_4 e à temperatura ambiente.

Considerando os resultados alcançados nesse trabalho, conclui-se que capim-annoni, biomassa vegetal atóxica e abundante, mostrou-se como uma excelente alternativa para obtenção de nanopartículas de prata pelo método verde e ecologicamente amigável. As nanopartículas preparadas têm um grande potencial de uso em processos catalíticos para descoloração de águas contendo corantes catiônicos.

8 PERSPECTIVAS DE ESTUDOS

Com a execução do presente trabalho, novas perspectivas de estudos envolvendo nanopartículas metálicas e capim-annoni surgiram, dentre as quais citamos:

- Estudar a influencia de parâmetros de síntese como pH do extrato, concentração de AgNO_3 , volume de extrato, temperatura e velocidade de agitação na forma, tamanho e estado de agregação de AgNPs e com isso potencializar a sua utilização em outras áreas do conhecimento científico e tecnológico;
- Avaliar as AgNPs quanto sua atividade bactericida frente a bactérias Gram-positivas e Gram-negativas;
- Produzir nanopartículas AgNPs com outras partes da planta como raízes e inflorescências;
- Sintetizar nanopartículas bimetálicas de Ag-Au, Ag-Cu e aplicá-las em processos catalíticos e no tratamento de efluentes.

REFERÊNCIAS

AKHTAR, B. S. et al. Biogenic synthesis of metallic nanoparticles by plant extracts. **ACS sustainable Chemistry and Engineering**. v. 1, p. 591-602, 2013.

ALBERNAZ, V. L. **Síntese verde de nanopartículas de prata com extrato aquoso de folhas de *Brosimum gaudichaudii*, caracterização físicoquímica, morfológica e suas aplicações no desenvolvimento de um nanobiossensor eletroquímico**. Dissertação (Mestrado) em Nanociência e Nanobiotecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 122f, 2014.

ALBRECHT, M. A.; EVANS, C. W.; RASTON, C. L. Green chemistry and the health implications of nanoparticles. **Green Chemistry**, v. 8, n. 5, p. 417, 2006.

ALGHUTHAYMI M. A., ALMOAMMAR H., RAI M., SAID-GALIEV E., ABD-ELSALAM K. A. Myconanoparticles: synthesis and their role in phytopathogens management. **Biotechnol Biotechnol Equip** 29 p. 221–236, 2016.

ALVES, O. L.; Nanotecnologia, nanociência e nanomateriais: quando a distância entre presente e futuro não é apenas questão de tempo. **Parcerias Estratégicas**, v. 9, n18, p23, 2004.

ANJU V. R., ANANDHI P., ARUNADEVI R., BOOVISHA A., SOUNTHARI P., SARANYA J., PARAMESWARI K., CHITRA S. Satin leaf (*Chrysophyllum oliviforme*) extract mediated green synthesis of silver nanoparticles: antioxidant and anticancer activities. **J. Pharm. Sci. & Res.** 7(6) p. 266-273, 2015.

ANKAMWAR, B. Biosynthesis of gold nanoparticles (Green-Gold) using leaf extract of *Terminalia catappa*. **E-Journal of Chemistry**, v.7, n.4, p.1334-1339, 2010.

AU, S; PATHAK, C. I; COLLIE, T. S; HSU. Cytogenic toxicity of gentian violet (crystal violet) on mammalian cells in vitro, **Mutat**, p. 269–276, 1978.

BAGHIZADEH, A. et al. Green synthesis of silver nanoparticles using seed extract of *Calendula officinalis* in liquid phase. **Journal of Molecular Liquids**, v. 207, p. 159–163, 2015.

BANACH, M.; PULIT-PROCIAK, J. Synthesis, characteristics, and biocidal activity of silver nanoparticles. **Fabrication And Self-assembly Of Nanobiomaterials**, [s.l.], p.367-399, 2016. Elsevier. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-323-41533-0.00012-x.nanoparticles>

BANSAL V., RAUTARAY D., AHMAD A., SASTRY M. Biosynthesis of zirconia nanoparticles using the fungus *Fusarium oxysporum*, **J. Mater. Chem.** v.14 p.3303–3305, 2004.

BARBOSA, V. T. **Síntese Biogênica de Nanopartículas de Prata usando Própolis Vermelha de Alagoas**. 2018. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pósgraduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2018.

BATOOL M., MEHBOOB N. Degradation of Malachite Green by Green Synthesized Copper Nanoparticles by Using Aloe Barbadensis Leaf Extracts. **Archives of Nanomedicine: Open Access Journal** 1(2) p. 28-3, 2018.

BAVARESCO J. B.; BANDEIRA M.; RAOA C. S.; CRESPO J. S.; GIOVANELA M. Síntese verde de nanopartículas de prata a partir do extrato de folhas de erva-mate (*Ilex paraguariensis*). **Scientia cum industria**, v. 8, n. 1, p.39 - 45, 2020.

BAZZO, A. **Aplicação e caracterização do caroço de abacate (*Persea americana* mil) como adsorvente na remoção do corante violeta cristal**. 2015. 71 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

BHATTE K. D., DESHMUKH K. M., PATIL Y. P., SAWANT D. N., FUJITA S. I., ARAI M., BHANAGE B. M. Synthesis of powdered silver nanoparticles using hydrogen in aqueous solution aqueous medium. **Particuology** 10 (1) p. 140–143, 2012.

BISWAS S., CHAKRABORTY S., MULABA-BAFUBIANDI A.F. Optimization of copper nanoparticle biosynthesis process using aqueous extract of *Andrographis paniculata*. **African J Sci Technol Innov Dev** 9 p. 131–138, 2017.

BONNEMANN, H.; NAGABHUSHANA, K. S. Metal Nanoclusters: Synthesis and Strategies for their size control. In: **Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science** Ed.: Corain, B., Schidt, G. e Toshima, N. Elsevier, Oxford, UK, p.21-48. 2008.

BORTOLUZZI, B. M. A. **Remoção dos corantes azul de metileno e cristal violeta de solução aquosa utilizando epicarpo (casca) de uva niágara rosada (*Vitis labrusca*) como adsorvente**. 2015. 79 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação Stricto Sensu em Engenharia - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2015.

CAMARGO, P. H. C. et al. **Metallic Nanostructures: From Controlled Synthesis to Applications**. **Springer International Publishing**, 301 p., 2015.

CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de corante aniônico de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão**. 2010. 107 p. Dissertação (Mestrado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

CAVALCANTE, N. B. **Atividade antibacteriana e antifúngica de nanopartículas de prata produzidas por *Curvularia inaequalis* (Shear) Boedijn**. 2014. 79 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Recursos Naturais, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Petrolina, 2014.

CHEN H., WANG J., HUANG D., CHEN X., ZHU J., SUN D., HUANG J., LI Q. (2014) Plant-mediated synthesis of size-controllable Ni nanoparticles with alfalfa extract. **Material Letters**. 122 166–169.

CIMIRRO N. F. G. M., LIMA E. C., CUNHA M. R., DIAS S. L. P., THUE P. S., MAZZOCATO A. C., DOTTO G. L., GELESKY M. A., PAVAN F. A. Removal of pharmaceutical compounds from aqueous solution by novel activated carbon synthesized from Lovegrass (Poaceae). **Environ Sci Pollut Res Int** 17 21442-21454, 2020.

DAS A. K., MARWAL A., VERMA R. *Datura inoxia* leaf extract mediated one-step green synthesis and characterization of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles. **Res Rev J Pharm Anal** 2 p. 21–24, 2014.

EL-NOUR, K. M.m. A. et al. Synthesis and applications of silver nanoparticles. **Arabian Journal Of Chemistry**, [s.l.], v. 3, n. 3, p.135-140, jul. 2010.

ELIAS, W. C. **Estudos Metodológicos de Nanopartículas Catalíticas de Ag-PVP a partir da Análise Multivariada, Aplicadas à Catálise de Redução de Compostos Nitroaromáticos**. 2012. 137 p. Dissertação (Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

ERENO, D. Nanopartículas verdes: Plantas do cerrado são usadas na produção de nanossistemas para controle de patógenos e pragas da agricultura, entre outras aplicações. **Pesquisa - Fapesp**, [s. l.], v. 223, n. 1, p.70-73, set. 2014.

FARADAY M. **Experimental relations of gold (and other metals) to light**, Phil. Trans. Roy.Soc. 147, 145–181, 1857.

FERREIRA, N.R., MEDEIROS, R.B. & SOARES, G.L.G. Potencial alelopático do capim-annoni-2 (*Eragrostis plana* Nees) na germinação de sementes de gramíneas perenes estivais. **Revista Brasileira de Sementes**. 30 (2): 43-59, 2008.

FIORINZA, M. et al. Análise fitoquímica e atividade alelopática de extratos de *Eragrostis plana* Nees (capim-annoni). **Iheringia**, v. 71, n. 2, p. 193-200, 2016.

FRATTINI, A.; PELLEGGRI, N.; NICASTRO, D.; SANCTIS, O. D. Effect of amine groups in the synthesis of Ag nanoparticles using aminosilanes. **Materials Chemistry and Physics**. 94, p. 148-152. 2005.

GAN P. P., NG S. H., HUANG Y., LI S. F. Green synthesis of gold nanoparticles using palm oil mill effluent (POME): a low-cost and eco-friendly viable approach, **Bioresour Technol** 113 p. 132–135, 2012.

GANGULA A., PODILA R., RAMAKRISHNA M., KARANAM L., JANARDHANA C., RAO A. M. Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol using Biogenic Gold and Silver Nanoparticles Derived from *Breynia rhamnoides* **Langmuir** 27 p. 15268–15274, 2011.

GIORIA, M.; PYŠEK, P.; MORAVCOVÁ, L. Soil seed banks in plant invasions: promoting species invasiveness and long-term impact on plant community dynamics. **Preslia**, v. 84, n. 2, p. 327-350, July 2012.

GÓES, M. C. C. **Palha de carnaúba como removedor de corantes azul de metileno e cristal violeta**. 2013. 104 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2013.

GRASSIAN, V. H. When size really matters: size-dependent properties and surface chemistry of metal and metal oxide nanoparticles in gas and liquid phase environments. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 47, p. 18303-18313, 2008.

GUIDO, A.; HOSS, D.; PILLAR, V. D. Competitive effects and responses of the invasive grass *Eragrostis plana* in Rio de la Plata grasslands. **Austral Ecology**, v.44, n. 8, p. 1478-1486, Dec. 2019.

HAVERKAMP R., MARSHALL A. The mechanism of metal nanoparticle formation in plants: limits on accumulation. **J Nanoparticle Res.** 11 p. 1453–1464, 2009.

HE Y., WEI F., MA Z., ZHANG H., YANG Q., YAO B., HUANG Z., LI J., ZENGA C., ZHANG Q. Green synthesis of silver nanoparticles using seed extract of *Alpinia katsumadai*, and their antioxidant, cytotoxicity, and antibacterial activities. **RSC Adv.** 7 39842, 2017.

IRAVANI, S. Green synthesis of metal nanoparticles using plants. **Green Chemistry.** v. 13, n. 10, p. 2638-2650, 2011.

IRAVANI S., ZOLFAGHARI B. Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using *Pinus eldarica* Bark Extract. **BioMed Res Int** p. 639-725, 2013.

JOHN T., PARMAR K.A., TAK P. Biosynthesis and Characterization of Silver Nanoparticles from *Tinospora cordifolia* Root Extract. **J Nanosci. Tech.** 5 p. 622–626, 2019.

JOSEPH, S., MATHEW, B. Microwave-assisted green synthesis of silver nanoparticles and the study on catalytic activity in the degradation of dyes. **J. Mol. Liq.** 204, p. 184–191, 2015.

JU-NAM, Y.; LEAD, J. R. Manufactured nanoparticles: an overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications. **Science of the total environment**, v. 400, n. 1-3, p. 396-414, 2008.

KARTHIK R., SARAVANAKUMAR K., CHEN S-M., KUMAR J.V., LEE C-M., LOU B-S., MUTHURAJ V., ELANGO VAN A., KULANDAIVEL S. Eco-friendly Synthesis of Gold Nanoparticles by Using *B. javanica* Blume Leaves Extract Encapsulated with Graphene Oxide for Selective Electrochemical Detection of Dopamine. **Int J Electrochem Sci** 12 p. 1474 – 1491, 2017.

KECSKES, L. J.; CHO, K. C.; DOWDING, R. J.; SCHUSTER, B. E.; VALIEV, R. Z.; WEI, Q. Grain size engineering of bcc refractory metals: Top-down and bottom-up—Application to tungsten. **Materials Science and Engineering: A.** v. 467, I. 1–2, 15, p. 33-43, October 2007.

KHALIL M. M. H., EL-BAGHDADY K. Z., MOHAMED D. Green synthesis of silver nanoparticles using olive leaf extract and its antibacterial activity. **Arabian J Chem.** 7 p. 1131-1139, 2014.

KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal Of Chemistry**, [s.l.], 2017.

KHARAT, D. S. Preparing Agricultural residue based adsorbents for removal of dyes from effluents: a review. **Brasilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 1-12, jan./mar. 2015.

KHARISSOVA O.V., KHARISOV B.I., JIMÉNEZ-PÉREZ V.M., MUNÓZ FLORES B., ORTIZ MÉNDEZ U. Ultrasmall particles and nano-composites: state of the art. **RSC Adv** 3:22648–22682, 2013.

KRUTYAKOV, Y. A; KUDRINSKIY, A.A; OLENIN, A. Y; LISICHKIN, G. V. Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects. **Russian Chemical Reviews**, v. 77, n. 3, p. 233, 2008.

KUMAR, V.; YADAV, S. C.; YADAV, S. K. *Syzygium cumini* leaf and seed extract mediated biosynthesis of silver nanoparticles and their characterization. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 85, n. 10, p. 1301-1309, 2010.

KUMAR, P.P. N. V. et al. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Boerhaavia diffusa* plant extract and their anti bacterial activity. **Industrial Crops and Products**. v. 1, n. 52, p. 562-566, 2014.

KUMARI, A.R.; SOBHA, K. Nanobiotechnology as a prospective approach For safe environmental remediation – A Review. **International Journal of Pharma and Bio Sciences**. v. 4, n. 4, p. 69-95, 2013.

LATEEF A., OJO S. A., AZEEZ M. A., ASAFA T. B., YEKEEN T. A., AKINBORO A., OLADIPO I. C., GUEGUIM-KANA E. B., BEUKES L. S. Cobweb as a novel biomaterial for the green and eco-friendly synthesis of silver nanoparticles. **Appl Nanosci** 6 p. 863-874, 2016.

MANSUR, H. S. Quantum dots and nanocomposites. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology**, [s.l.], v. 2, n. 2, p.113-129, 26 jan. 2010. Wiley. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/wnan.78>.

MAKAROV V. V., LOVE A. J., SINITSYNA O. V., MAKAROVA S. S., YAMINSKY I. V., TALIANSKY M. E., KALININA N. O. Green” Nanotechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants. **Acta Naturae** 6(1) p. 35–44, 2014.

MALEY, A. M.; ARBISER, J. L. Gentian violet: a 19th century drug re-emerges in the 21st century. **Experimental Dermatology**, Copenhagen, v. 22, n. 12, p. 775–780, Dec. 2013.

MARCOLAN, M.; MOREIRA L. M.; GRACETTO, A.; HIOKA N.; MARTINS, P. A.; MACHADO, A. E. H.; RODRIGUES, M. R.; CODOGNOTO, L.; OLIVEIRA, H. P. M. O. **Propriedades espectroscópicas do azul de toluidina**. Universidade do vale do Paraíba/ FCS. In: ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - INIC, 12., 2008, São José dos Campos. Anais... p. 1-4.São José dos Campos: UNIVAP, 2008.

MAVANI, K.; SHAH, M. Synthesis of Silver Nanoparticles by using Sodium Borohydride as a Reducing Agent. **International Journal of Engineering Research & Technology**. [s.l.], v. 2, n. 3, p. 1-5, 2013.

MEDEIROS, R. B.; FOCHT, T. Invasão, prevenção, controle e utilização do capim-annoni-2 (*Eragrostis plana* Nees) no Rio Grande do Sul, Brasil. **Pesquisa Agropecuária Gaúcha**, v. 13, n. 1/2, p. 105-114, 2007.

MEDEIROS, R. B; PILLAR, V. P.; REIS, J. C. L. Expansão de *Eragrostis plana* Ness (capim-annoni-2), no Rio Grande do Sul e Indicativos de Controle. In: reunion del grupo técnico regional del cono sur em mejoramiento y utilización de los recursos forrajeros del área tropical y subtropical - grupo campos, 20., 2004, Salto. **Memorias... Salto: UDELAR.** p. 208-211, 2004.

MELO, C. P.; PIMENTA, M. Nanociências e nanotecnologia. **Parcerias Estratégicas**, Brasília: CGEE, v. 9, n. 18, p. 9-22, 2004.

MITTAL A.K., BHAUMIK J., KUMAR S., BANERJEE U.C. Biosynthesis of silver nanoparticles: elucidation of perspectives mechanism and therapeutic potential. **J. Colloid Interface Sci.** 415 p. 39–47, 2014.

MITTAL, A. K.; CHRISTI, Y.; BANERJEE, U. C. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. **Biotechnology Advances.** v. 31, l. 2, p. 346–356, March–April 2013.

MITTAL, A., MITTAL, J., MALVIYA, A., KAUR, D., GUPTA, V. K. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. **Journal of Colloid and Interface Science.** 343, 463-473, 2010.

MIZUTA, H.; ODA, S. Bottom-up approach to silicon nanoelectronics. **Microelectronics Journal.** v. 39, l. 2, p. 171-176, February 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mejo.2006.10.007>

MOGHIMI, S. M.; HUNTER, A. C.; MURRAY, J. C. Nanomedicine: current status and future prospects. **The FASEB journal:** official publication of the Federation of American Societies for Experimental Biology, v. 19, n.3, p. 311-330, 2005.

MOHAMMADLOU M, MAGHSOUDI H, JAFARIZADEH-MALMIRI H A review on green silver nanoparticles based on plants: Synthesis, potential applications, and eco-friendly approach. **Int Food Res J.** 23 p. 446-463, 2016.

MORI, M.; CASSELLA, R. J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, p. 2039-2045, 2009.

MOUSTAFA M. T. Removal of pathogenic bacteria from wastewater using silver nanoparticles synthesized by two fungal species. **Water Science**. v. 31, l. 2, p. 164-176, October 2017.

NASCIMENTO, A. **Caracterização química e digestibilidade do capim Annoni 2 (*Eragrostis plana* Nees) comparado com o pasto nativo, em diferentes estádios de desenvolvimento**. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria. 1976. 67p. Tese de Mestrado, 1976.

PARLINSKA-WOJTAN, M. et al. Green synthesis and antibacterial effects of aqueous colloidal solutions of silver nanoparticles using *camomile terpenoids* as a combined reducing and capping agent. **Bioprocess And Biosystems Engineering**, [s.l.], v. 39, n. 8, p.1213-1223, 15 abr. 2016. Springer Nature. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00449-016-1599-4>.

PARVEEN, S.; MISRA, R.; SAHOO, S.K. Nanoparticles: a boon to drug delivery, therapeutics, diagnostics and imaging. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and medicine**, v. 8, n. 2, p. 147-166, 2012.

PEIXOTO, F; MARINHO, G; RODRIGUES, K. Corantes Têxteis: Uma Revisão. **HOLOS**. vol. 5. Ceará. 2013.

PING, Y.; ZHANG, J.; XING, T.; CHEN, G.; TAO, R.; CHOO, K.-H. Green synthesis of silver nanoparticles using grape seed extract and their application for reductive catalysis of Direct Orange 26. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v.58, p.74–79, 2018.

PRADO, J. C. S. **Nanopartículas de Prata: Biossíntese, Investigação das Atividades Antibacteriana, Antifúngica e Citotoxicidade**. 2014. 90 f. Dissertação

(Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciências da Nutrição e do Esporte e Metabolismo, Universidade Estadual de Campinas, Limeira, 2014.

RAI, M. Nanobiotecnologia verde: biossínteses de nanopartículas metálicas e suas aplicações como nanoantimicrobianos. **Ciência e Cultura**, São Paulo (SP), vol. 65 nº 3, julho 2013.

RAMAKRISHNAL M., BABU D. R., GENGAN R. M., CHANDRA S., RAO G. N. Green synthesis of gold nanoparticles using marine algae and evaluation of their catalytic activity. **J Nanostruct Chem.** 6 p. 1–13, 2016.

REBAYA A., BELGHITH S. I., BAGHDIKIAN B., LEDDET V. M., MABROUKI F., OLIVIER E., CHERIF J. K., AYADI M. T. Total Phenolic, Total Flavonoid, Tannin Content, and Antioxidant Capacity of *Halimium halimifolium* (Cistaceae) **J Appl Pharm Sci** 5 p.52-57, 2014.

REIS, J. C. L. Capim annoni 2: origem, morfologia, características, disseminação. In: Reunião regional de avaliação de pesquisa com annoni, 2., Bagé, 1993. **Anais... Bagé: Embrapa-CPPSUL**, p. 5-23, 1993.

REIS, J. C. L.; OLIVEIRA, O. L. P. de. Considerações sobre o capim Annoni 2 (*Eragrostla plana* Nees). Bagé. **EMBRAPA UEPAE** Bagé, 1978. 16p. (EMBRAPA-UEPAE de Bagé. Circular Técnica, 2).

SALAM H. A., RAJIV P., KAMARAJ M., JAGADEESWARAN P., GUNALAN S., SIVARAJ R. Plants:a green route for nanoparticle synthesis. **Int Res J Biol Sci.** 1 p. 85–90, 2012.

SALUNKE, G. R. et al. Rapid efficient synthesis and characterization of silver, gold, and bimetallic nanoparticles from the medicinal plant *Plumbago zeylanica* and their application in biofilm control. **International Journal of Nanomedicine**, v. 9, n. 1, p. 2635–2653, 2014.

SANGAONKAR, G.M.; PAWAR, K.D. Garcinia indica mediated biogenic synthesis of silver nanoparticles with antibacterial and antioxidant activities. **Colloid Surf. B.** 164, p. 210–217, 2018.

SANGEETHA N., MANIKANDAN S., SINGH M., KUMARAGURU A. K. Biosynthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Using Freshly Extracted Sodium Alginate from the Seaweed Padina tetraströmatica of Gulf of Mannar India. **Current Nanoscience.** 5 (5) p. 697-702, 2012.

SANTOS G. S.; MARQUESHILDO E. P.; SILVA A. S.; BEZERRA C. W. B.; MARQUES A. B. Identificação e quantificação do cristal violeta em aguardentes de mandioca (tiquira). **Química Nova.** 28 (4), 2005.

SELVAKANNAN P. R., MANDAL S., PHADTARE S., GOLE A., PASRICHA R., ADYANTHAYA S. D., SASTRY M. Water-dispersible tryptophan-protected gold nanoparticles prepared by the spontaneous reduction of aqueous chloroaurate ions by the amino acid. **J Colloid Interface Sci** 269 p. 97–102, 2004.

SENAPATI S., AHMAD A., KHAN M. I., SASTRY M., KUMAR R. Extracellular biosynthesis of bimetallic Au–Ag alloy nanoparticles. **Small** 1p. 517–520, 2005.

SENTHIL, B. et al. Non-cytotoxic effect of green synthesized silver nanoparticles and its antibacterial activity. **Journal Of Photochemistry And Photobiology B: Biology,** [s.l.], v. 177, p.1-7, dez. 2017.

SHAMAILA S., SAJJAD A. K. L., RYMA N., FAROOQI S. A., JABEENA N., MAJEED S., FAROOQ I. Advancements in nanoparticle fabrication by hazard-free eco-friendly green routes. **Appl Mater Today.** 5 p. 150-199, 2016.

SHANKAR, S; RHIM, JONG-WHAN. Tocopherol-mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial PBAT/silver nanoparticles composite films. **LWT-Food Science and Technology,** v. 72, p. 149-156, 2016.

SHANMUGANATHAN R., MUBARAKALI D., PRABAKAR D., MUTHUKUMAR H., THAJUDDIN N., KUMAR S. S., ARIVALAGAN PUGAZHENDHI An enhancement of antimicrobial efficacy of biogenic and ceftriaxone-conjugated silver nanoparticles: green approach. **Environ Sci Pollut Res.** p. 1–9, 2017.

SHANMUGAVADIVU M., KUPPUSAMY S. Green synthesis of silver nanoparticles using Citrus reticulata fruit peels aqueous extract and their antibacterial activity. **Int J Adv Res.** 5 p. 700-708, 2017.

SHARMA, V. K.; YNGARD, R. A.; LIN, Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. **Advances in Colloid and Interface Science.** v. 145, p. 83-96, 2009.

SIGNORI, A. M.; SANTOS, K. D. O.; EISING, R.; ALBUQUERQUE, B. L.; GIACOMELLI, F. C.; DOMINGOS, J. B. Formation of catalytic silver nanoparticles supported on branched polyethyleneimine derivatives. **Langmuir.** 26, 22, p. 17772. 2010.

SILVA, L. P. Nanopartículas verdes: Plantas do cerrado são usadas na produção de nanossistemas para controle de patógenos e pragas da agricultura, entre outras aplicações. **Pesquisa FAPESP**, São Paulo (SP), edição 223, p. 70-73, setembro 2014.

SILVEIRA M. B. **Aplicação de biomassa vegetal como material adsorvente em corantes sintéticos de meio aquoso.** Dissertação (mestrado) - Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia. Universidade Federal do Pampa. Bagé. 2013.

SINGH A., DAR M.Y., JOSHI B, SHARMA B., SHRIVASTAVA S., SHUKLA S. Phytofabrication of Silver nanoparticles: Novel Drug to overcome hepatocellular ailments. **Toxicol Rep.** 5 p. 333–342, 2018.

SINGH P., PANDIT S., GARNAES J., TUNJIC S., MOKKAPATI V.R.S.S., SULTAN A., THYGESEN A., MACKEVICA A., MATEIU R.V., DAUGAARD A.E., BAUN A.,

MIJAKOVIC I. Green synthesis of gold and silver nanoparticles from *Cannabis sativa* (industrial hemp) and their capacity for biofilm inhibition. **Int J Nanomedicine** p. 133571-133591, 2018.

SONG, J.Y.; KIM, B.S. Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts. **Bioproc.Biosyst. Eng.** v. 32, p. 79–84, 2009.

SOOD R., CHOPRA D.S. Metal–plant frameworks in nanotechnology: An overview. **Phytomedicine**. 50 p. 148–156, 2018.

TABOR, C.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Heterogeneous or Homogeneous? In: **Model Systems in Catalysis**. Ed.: Rioux, R. Springer, New York, p.395-414. 2009.

TAIZ, L. & ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. Artmed, Porto Alegre, 918 p., 2013.

TAO A.R., HABAS S., YANG P.D. Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals. **Small**. 4(3), p. 310-325, 2008.

THAKKAR, K. N. et al. Biological synthesis of metallic nanoparticles. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**. v. 6, n. 2, p. 257-262, 2010.

The Trustees of the British Museum/Art Resource, NY/Divulgação. **The Lycurgus Cup**. Disponível em: <http://www.britishmuseum.org/research/collection_online>. Acesso em 17 nov. 2020, 16:55:30.

THOMAS B., VITHIYA B. S. M., PRASAD T. A. A., MOHAMED S. B., MAGDALANE C. M., KAVIYARASU K., MAAZA M. Antioxidant and Photocatalytic Activity of Aqueous Leaf Extract Mediated Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using *Passiflora edulis* f. *flavicarpa*. **J Nanosci Nanotechnol**. 19(5) p. 2640-2648, 2019.

TORMENA, R. P. I. **Investigação da atividade antimicrobiana e da toxicidade de nanopartículas de prata obtidas por meio de síntese verde assistida por micro-**

ondas. Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologias em Saúde, Universidade de Brasília, Brasília, 2020.

USKOKOVI, V.; **Technology in Society**, v.29, p 43-61, 2007.

VANDEVIVERE, P. C; BIANCHI, R; VERSTRAETE, W. **Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies.** v. 92. London: Willey, 1998.

VIJAYARAGHAVAN, K.; ASHOKKUMAR, T.. Plant-mediated biosynthesis of metallic nanoparticles: A review of literature, factors affecting synthesis, characterization techniques and applications. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 5, n. 5, p.4866-4883, out. 2017.

WAINWRIGHT, M. Non-porphyrin photosensitizers in biomedicine. **Chem. Soc. Rev.** V.25, P. 351-359, 1997.

WAINWRIGHT, M. The use of dyes in modern biomedicine. **Biotech. Histochem.** v. 78, p. 147–155. 2003.

WANG, H.-B.et al. A label-free and ultrasensitive fluorescent sensor for dopamine detection based on double-stranded DNA templated copper nanoparticles. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 220, p. 146–153, 2015.

WAGNER F. E., HASLBECK S., STIEVANO L., CALOGERO S., PANKHURST Q. A., MARTINEK K.P. Before striking gold in gold-ruby glass. **Nature.** 2000 Oct 12; 07(6805):691-2. DOI: 10.1038/35037661. PMID: 11048705.

YADAV, S. K. et al. Nanomelatonin triggers superior anticancer functionality in a human malignant glioblastoma cell line. **Nanotechnology**, v. 28, n. 36, p. 365102, 2017.

YALLAPPA S., MANJANNA J., PEETHAMBAR S. K., RAJESHWARA A. N., SATYANARAYAN N. D. Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using *Acacia farnesiana* (Sweet Acacia) Seed Extract Under Microwave Irradiation and Their Biological Assessment. **J Clust Sci** 24 p. 1081–1092, 2013.

YOUNUS M. Silver Nanoparticles from Leaf Extract of *Celastrus Paniculatus*: Synthesis and Characterization. **Int J Adv Res Sci Eng Technol**. 5 p. 416-419, 2018.

ZHOU, Y. et al. Biosynthesis of Gold Nanoparticles by Foliar Broths: Roles of Biocompounds and Other Attributes of the Extracts. **Nanoscale Research Letters**, n.5, p.1351–1359, 2010.