

Trabalho de Conclusão de Curso

TRATAMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA POR ELETROCOAGULAÇÃO

Marcelo Seleme Matias



Universidade Federal de Santa Catarina
Graduação em
Engenharia Sanitária e Ambiental

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E
AMBIENTAL**

Marcelo Seleme Matias

**TRATAMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA POR
ELETROCOAGULAÇÃO.**

Trabalho submetido à Banca Examinadora como parte dos requisitos para Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental.
Orientador: Professor, Dr. Flávio Rubens Lapolli

Florianópolis / SC
2012

Marcelo Seleme Matias

**TRATAMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA POR
ELETROCOAGULAÇÃO.**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de Engenheiro Sanitarista e Ambiental e aprovado pela banca examinadora.

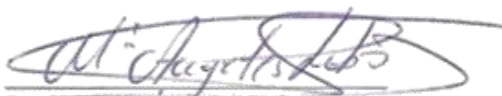
Florianópolis, 06 de Julho de 2012.

Banca Examinadora:



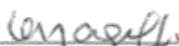
Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli
Orientador

Universidade Federal de Santa Catarina



Prof.ª Maria Angeles Lobo Recio
Membro da Banca

Universidade Federal de Santa Catarina



Prof.ª Maria Eliza Nagel-Hassemer
Membro da Banca

Universidade Federal de Santa Catarina

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E
AMBIENTAL

TRATAMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA POR
ELETROCOAGULAÇÃO.

MARCELO SELEME MATIAS

Trabalho submetido à Banca Examinadora como parte dos requisitos para Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental – TCC II.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli
(Orientador)

Prof.^a María Ángeles Lobo Recio
(Membro da Banca)

Prof.^a Maria Eliza Nagel-Hassemer
(Membro da Banca)

Florianópolis / SC
Julho, 2012

*Dedico este trabalho à incessante
labuta de meus pais sobre minha
formação.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço o excelente suporte familiar fornecido pelos meus pais ao longo de minha vida, William Gerson Matias e Elisa Faride Seleme. Suas palavras e seus conselhos tiveram uma importância fundamental em minha formação.

Ao professor Didier Hauchard, meu orientador em período de estágio supervisionado, pelo seu fantástico conhecimento e capacidade em transmissão do mesmo, e principalmente pela sua atenção e dedicação notória sobre a pesquisa desenvolvida.

À professora Catherine Ricordel, minha co-orientadora em período de estágio supervisionado, a quem admiro pela presença constante nas discussões relacionadas aos resultados obtidos ao longo deste trabalho.

Ao professor André Darchen, pela sua paciência, entusiasmo e constante ajuda sobre a interpretação das observações levantadas no domínio eletroquímico.

Ao professor Lubomir Spanhel, especialista no domínio de nanopartículas, ele foi um suporte fundamental para a compreensão deste tema.

Ao professor Flávio Rubens Lapolli, meu orientador no desenvolvimento deste Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), que se mostrou sempre disponível nos meses de desenvolvimento do mesmo.

Aos membros da equipe de pesquisa CIP, onde se desenvolveu este trabalho, pela estrutura fornecida e, sobretudo, à professora Annabelle Couvert, por sempre me apoiar na concretização desta pesquisa.

Agradeço aos velhos e bons amigos que estiveram sempre presente em minha vida e às boas amigas criadas ao longo deste período de desenvolvimento do TCC. À Juliana do Carmo, minha grande companheira e melhor amiga.

E com certeza, meu muito obrigado a todos os professores que participaram de minha formação, muitos deles tornaram-se para mim exemplos de conduta, ética e cidadania.

RESUMO

Uma das ciências que vem se destacando nos últimos anos é visivelmente a nanociência. Muitas informações são disponíveis sobre seu campo de estudo, porém inúmeras questões ainda devem ser levantadas para sua compreensão adequada, principalmente sobre as mudanças de propriedades que os elementos na escala nanométrica sofrem (nanomateriais). Não se sabe com precisão os riscos sanitários e ambientais que estes materiais emergentes podem apresentar no longo prazo, sendo assim, este trabalho insere-se neste contexto com o objetivo de desenvolver uma via de tratamento de nanopartículas, inicialmente nanopartículas de prata devido a sua notável utilização recente na indústria e ao seu potencial poder inibidor aos microrganismos responsáveis pelo tratamento biológico em estações de tratamento. Em uma visão global este trabalho buscou como objetivo desenvolver distintas vias de síntese de nanopartículas de prata a fim de simular um efluente industrial hipotético, com suas características particulares, e determinar as condições de otimização de um processo de tratamento por eletrocoagulação (EC). A eletrocoagulação é um processo que consiste, por dissolução de um ânodo solúvel, na criação de flocos de um hidróxido metálico em um efluente à tratar. Esta tecnologia apresenta, dentre outras vantagens, uma característica principal no que se refere à eliminação de pequenas partículas coloidais, ou seja, sua capacidade em coagulação é mais eficiente, em comparação com a coagulação tradicional, devido ao campo elétrico aplicado no processo. Para obter uma quantidade suficiente de nanopartículas em solução para os ensaios de eletrocoagulação e simular um efluente hipotético com diferentes características físico-químicas, quatro diferentes vias de síntese de nanopartículas de prata foram desenvolvidas em um primeiro momento. As nanopartículas sintetizadas foram caracterizadas por espectroscopia UV-Visível, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de dispersão de energia, difusão dinâmica da luz, potencial Zeta, pH, condutividade e turbidez. Duas vias de síntese com citrato de sódio como agente estabilizante foram estudadas; na primeira situação (via A), a fonte de ions de prata escolhida foi o nitrato de prata (assim como para todas as quatro vias sintéticas) e o citrato de sódio exerceu simultaneamente a função de agente redutor e agente estabilizante; enquanto que a segunda via (via B) estudada utilizou o borohidreto de sódio como agente redutor; a

terceira via (via C) desenvolvida utilizou um monossacarídeo como agente redutor, a D-glucose, e o pirofosfato de sódio como agente estabilizante; a quarta via (via D), uma via original, foi desenvolvida utilizando o pirofosfato de sódio como agente estabilizante e o borohidreto de sódio como agente redutor. A eficiência da EC foi, num primeiro momento, estudada sobre as diferentes soluções sintetizadas, em seguida a interferência das características físico-químicas dos reagentes utilizados foi estimada sobre o tratamento. Para a via A, após 85 minutos de tratamento foi possível observar uma diminuição significativa do pico de ressonância plasmônica da amostra, o que traduz uma redução em massa de nanopartículas de 98,6%. No que diz respeito a via B, em 12 minutos de EC os resultados em absorbância já atingiam o limite de detecção do aparelho de medição, indicando uma redução mínima de 99,9% de nanopartículas em solução. Durante 4 minutos de tratamento sobre a via C, as intensidades de absorbância atingiram novamente o limite de detecção para identificar a concentração de nanopartículas em solução, indicando uma redução mínima de 99,8%. No que se refere a última via, após 10 minutos de tratamento, foi observado uma redução mínima de 99,9% em nanopartículas de prata. Destes resultados foi possível observar que as soluções contendo citrato aumentaram consideravelmente os tempos necessários para a eliminação de nanopartículas de prata do efluente sintetizado, enquanto que soluções livres deste reagente, e em presença de D-glucose, mostraram melhores resultados sobre a formação de flocos, e por consequência o melhor cenário de tratamento. Desta forma, conclui-se que a eliminação de nanopartículas de prata de efluentes é possível e que a problemática do tratamento por EC, em termos de eficiência e rendimento, diz respeito diretamente às características físico-químicas do meio o qual elas estão inseridas, e não somente à suspensão coloidal.

Palavras-chave: Nanopartículas, Prata, Eletrocoagulação, Tratamento.

ABSTRACT

A science that has been increasing in recent years is nanoscience. Much information is available about their field of study, but many questions still must be raised to its proper understanding, especially about the changes of properties that the elements at the nanoscale suffer (nanomaterials). It is not known with precision the health and environmental risks that these materials may present emerging in the long period, so this work put into this context with the objective of developing a course of treatment of nanoparticles, silver nanoparticles initially because of its remarkable recent use in the industry and its potential inhibiting power to the microorganisms responsible for biological treatment of waste water treatment plants. In this paper an overview of the objective sought to develop different routes of synthesis of silver nanoparticles in order to simulate a hypothetical industrial effluent, with its particular characteristics, and determine the conditions for optimization of a treatment process by electrocoagulation. The electrocoagulation is a process which consists, by dissolving a soluble anode, the creation of flakes of a metal hydroxide in an effluent to be treated. This technology provides, among other advantages, a major feature as regards the elimination of small colloidal particles, its ability to clot is more efficient in comparison with the traditional clot, due to the electric field applied in the process. To obtain sufficient quantity of nanoparticles in solution assays and electrocoagulation simulate a hypothetical effluent with different physicochemical characteristics, four different synthesis routes of silver nanoparticles have been developed in the first moment. The synthesized nanoparticles were characterized by UV-visible spectroscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, dynamic light distribution, zeta potential, pH, conductivity and turbidity. Two synthetic routes with sodium citrate as a stabilizing agent have been studied, in the first position (route A), the source of silver ions chosen was the silver nitrate (as for all the four synthetic routes) and sodium citrate exerted simultaneously the function of reducing agent and stabilizing agent, while the second route (route B) studied the use of sodium borohydride as reducing agent, the third route (route C) developed used as reducing agent a monosaccharide, D-glucose and sodium pyrophosphate as the stabilizing agent, the fourth path (route D), an original, was developed using sodium pyrophosphate as a stabilizer and sodium borohydride as reducing agent. The efficiency

of electrocoagulation was at first studied on different solutions synthesized, then the interference of the physico-chemical reagents used was estimated on the treatment. For route A, after 85 minutes of treatment was observed a significant decrease in peak resonance of the sample, which represents a reduction in mass of nanoparticles of 98.6%. As regards the path B in 12 minutes electrocoagulation results in absorbance has reached the limit of detection of the measuring apparatus, indicating a reduction of at least 99.9% of nanoparticles in solution. For 4 minutes of treatment C on the track, the intensity of absorbance again reached the limit of detection to identify the concentration of nanoparticles in solution, indicating a reduction of at least 99.8%. As regards the last route, after 10 minutes of treatment was observed a reduction of at least 99.9% by silver nanoparticles. From these results it was observed that the solutions containing citrate increased considerably the time needed for elimination of silver nanoparticles of the effluent synthesized, while free of reagent solutions, and in the presence of D-glucose, showed better results for the formation of flakes and consequently the best setting treatment. Thus, it is concluded that the removal of silver nanoparticles effluent is possible and that the problem of treatment for electrocoagulation, in terms of efficiency and yield, directly relates to the chemical-physical characteristics of the environment which they are inserted, and not only to the colloidal suspension.

Keywords: Nanoparticles, Silver, Electrocoagulation, Treatment

ÍNDICE GERAL

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
2.1	Objetivo Geral.....	3
2.2	Objetivos Acessórios.....	3
3	NANOCIÊNCIAS E NANOTECNOLOGIAS.....	5
3.1	NANOPARTÍCULAS	7
3.1.1	Síntese.....	9
3.1.2	Caracterização.....	12
3.1.3	Riscos e Tratamento.....	19
3.1.4	Eletrocoagulação.....	20
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1	Síntese de Nanopartículas de Prata	29
4.1.1	Via A : Citrato.....	30
4.1.2	Via B : Borohidreto de Sódio e Citrato.....	31
4.1.3	Via C : D-glucose e Pirofosfato	31
4.1.4	Via D : Borohidreto de Sódio e Pirofosfato	32
4.2	Caracterização.....	33
4.3	Tratamento por Eletrocoagulação	35
5	RESULTADOS.....	37
5.1	Síntese e Caracterização.....	37
5.2	Tratamento por eletrocoagulação.....	51
5.2.1	Eletrocoagulação.....	51
5.2.2	Influência dos Reagentes	70
6	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	73
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
8	ANEXOS	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Principais vias de síntese de nanopartículas.	10
Figura 2: Principais mecanismos de estabilização de nanopartículas, A) Estabilização entrópica; B) Estabilização eletrostática.....	11
Figura 3: Elementos e produtos que intervêm em uma eletrólise.....	23
Figura 4: Sistema de montagem de eletrocoagulação; A) Placa com agitação magnética, B) e C) Fios elétricos de conexão do cátodo e do ânodo ao gerador de corrente, D) Eletrodos em alumínio, E) Béquer de 250 ml com uma barra magnética.	35
Figura 5: Estabilidade da solução de nanopartículas de prata sintetizadas pela via A. O dia 0 corresponde ao instante imediatamente após a síntese das nanopartículas.....	39
Figura 6: Imagem SEM das nanopartículas de prata sintetizadas pela via A.	40
Figura 7: Espectro DLS das nanopartículas de prata sintetizadas pela via A (distribuição de intensidade).....	41
Figura 8: Espectro DLS das nanopartículas de prata sintetizadas pela via A (distribuição de volume).	41
Figura 9: Estabilidade da solução de nanopartículas de prata sintetizadas pela via B. O dia 0 corresponde ao instante imediatamente após a síntese das nanopartículas.....	42
Figura 10: Imagem SEM das nanopartículas de prata sintetizadas pela via B.	43
Figura 11: Espectro DLS das nanopartículas de prata sintetizadas pela via B (distribuição de intensidade).....	43
Figura 12: Espectro DLS das nanopartículas de prata sintetizadas pela via B (distribuição de volume).	44
Figura 13: Estabilidade da solução de nanopartículas de prata sintetizadas pela via C. O dia 0 corresponde ao instante imediatamente após a síntese das nanopartículas.....	45
Figura 14: Imagem SEM das nanopartículas de prata sintetizadas pela via C.	45
Figura 15: Espectro DLS das nanopartículas de prata sintetizadas pela via C (distribuição de intensidade).....	46
Figura 16: Espectro DLS das nanopartículas de prata sintetizadas pela via C (distribuição de volume).	46
Figura 17: Estabilidade da solução de nanopartículas de prata sintetizadas pela via D. O dia 0 corresponde ao instante imediatamente após a síntese das nanopartículas.....	47

Figura 18: Imagem SEM das nanopartículas de prata sintetizadas pela via D.	48
Figura 19: Espectro DLS das nanopartículas de prata sintetizadas pela via D (distribuição de intensidade).	48
Figura 20: Espectro DLS das nanopartículas de prata sintetizadas pela via D (distribuição de volume).	49
Figura 21: Resultados visuais das quatro vias de síntese estudadas: A) Via A, B) Via B, C) Via C e D) Via D.	50
Figura 22: Espectro EDS do precipitado coletado no anodo da célula eletrolítica.	55
Figura 23: Evolução do pico de ressonância plasmônica ao longo do tempo no tratamento por eletrocoagulação da via A.	56
Figura 24: Evolução do espectro de ressonância plasmônica ao longo do tempo durante o tratamento por eletrocoagulação da via A.	56
Figura 25: Espectro de ressonância plasmônica com o objetivo de confirmar a produção de nanopartículas de prata.	57
Figura 26: Espectro DLS para a confirmação da produção de nanopartículas de prata (distribuição de intensidade).	58
Figura 27: Espectro DLS para a confirmação da produção de nanopartículas de prata (distribuição de volume).	58
Figura 28: Evolução do pico de ressonância plasmônica ao longo do tempo no tratamento por eletrocoagulação da via B.	61
Figura 29: Evolução do espectro de ressonância plasmônica ao longo do tempo durante o tratamento por eletrocoagulação da via B.	61
Figura 30: Evolução do pico de ressonância plasmônica ao longo do tempo no tratamento por eletrocoagulação da via C.	62
Figura 31: Evolução do espectro de ressonância plasmônica ao longo do tempo durante o tratamento por eletrocoagulação da via C.	64
Figura 32: Interferência da produção mássica de Al^{3+} sobre o pico de ressonância plasmônica ao longo do tratamento por eletrocoagulação da via C.	65
Figura 33: Evolução do pico de ressonância plasmônica ao longo do tempo no tratamento por eletrocoagulação da via D.	66
Figura 34: Evolução do espectro de ressonância plasmônica ao longo do tempo durante o tratamento por eletrocoagulação da via D.	68
Figura 35: Influência do D-glucose no tratamento por eletrocoagulação de nanopartículas de prata.	70
Figura 36: Influência do citrato de sódio no tratamento por eletrocoagulação de nanopartículas de prata.	71
Figura 37: Influência do pirofosfato de sódio sobre o tratamento por eletrocoagulação de nanopartículas de prata.	72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Resumo das vias de sintetizadas.....	30
Tabela 2: Características físico-químicas resultantes do processo de síntese de nanopartículas de prata.	38
Tabela 3: Porcentagem mássica e atômica dos espectros EDS obtidos para as vias de síntese estudadas.	50
Tabela 4: Parâmetros e resultados obtidos ao longo do tratamento por eletrocoagulação da via A.....	53
Tabela 5: Parâmetros e resultados obtidos ao longo do tratamento por eletrocoagulação da via B.....	60
Tabela 6: Parâmetros e resultados obtidos ao longo do tratamento por eletrocoagulação da via C.....	63
Tabela 7: Parâmetros e resultados obtidos no monitoramento da interferência da produção mássica de Al^{3+} ao longo do tratamento por eletrocoagulação da via C.....	65
Tabela 8: Parâmetros e resultados obtidos ao longo do tratamento por eletrocoagulação da via D.....	67
Tabela 9: Resumo dos resultados obtidos através do tratamento de AgNPs.	69

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1.1: Espectro de absorbância UV-Vis da via de síntese A.....	83
Anexo 1.2: Espectro de absorbância UV-Vis da via de síntese B.....	83
Anexo 1.3: Espectro de absorbância UV-Vis da via de síntese C.....	84
Anexo 1.4: Espectro de absorbância UV-Vis da via de síntese D.....	84
Anexo 2.1: Espectro EDS da via de síntese A.	87
Anexo 2.2: Espectro EDS da via de síntese B.....	88
Anexo 2.3: Espectro EDS da via de síntese C.....	89
Anexo 2.4: Espectro EDS da via de síntese D.	90
Anexo 3.1: Curva de solubilidade condicional (S') do hidróxido de alumínio em presença de citrato.	93
Anexo 4.1: Curva de diluição de nanopartículas de prata comerciais (d = 10 nm).	97
Anexo 4.2: Curva de diluição de nanopartículas de prata comerciais (d = 20 nm).	97
Anexo 4.3: Curva de diluição de nanopartículas de prata comerciais (d = 40 nm).	98

SÍMBOLOS E NOTAÇÕES

A	Ampére
µg	Micrograma
Abs	Absorbância
AgNP(s)	Nanopartícula(s) de Prata
C	Concentração
d	Diâmetro
DLS	Dynamic Light Scattering
E	Energia
EC	Eletrocoagulação
EDS	Energy Dispersive Spectrometry
F	Constante de Faraday
i	Corrente Elétrica
J	Densidade de Corrente de Transferência de Cargas
m	Massa
M	Massa molar
mg	Miligrama
mm	Milímetro
mM	Milimolar
n	Número de Elétrons
nm	Nanômetro
NP(s)	Nanopartícula(s)
NTU	Nephelometric Turbidity Unit
PI	Polydispersity Index
S	Siemens
S'	Solubilidade Condicional
S_e	Área do Eletrodo
SEM	Scanning Electron Microscope
t	Tempo
u.a.	Unidade de Absorbância
V	Voltagem

1 INTRODUÇÃO

Novas tecnologias surgem constantemente pelo mundo inteiro, à priori relacionadas a um dado objetivo específico. A fim de aumentar a empregabilidade destas inovações o homem procura constantemente descobrir novas aplicações dentro dos domínios multidisciplinares da ciência, aplicações estas que em certos casos estão sujeitas à falta de compreensão das características intrínsecas, e na maioria das vezes teóricas, destas tecnologias, o que restringe sua aplicação em razoável segurança.

Uma ciência que vem despontando notavelmente nestes últimos anos é a nanociência. Muitas informações já estão disponíveis sobre este assunto, porém ao mesmo tempo algumas questões ainda restam a ser esclarecidas, principalmente no que diz respeito às mudanças das propriedades dos elementos que se encontram na escala nanométrica. Neste sentido, tem-se claro que os riscos sanitários e ambientais no longo prazo ainda não é um domínio evidente a ser discutido no que diz respeito aos nanomateriais emergentes, o que desponta sobre a problemática do contato destes com fontes hídricas, efluentes ou afluentes.

Paralelamente, um dos principais desafios que afronta a humanidade nos dias atuais consiste em fornecer água potável à população pelo mundo inteiro, desde as comunidades isoladas até as megacidades. Rios, canais, estuários e outras massas d'água estão em constante poluição pela contaminação sem discernimento de efluentes industriais, atividades antrópicas, assim como processos naturais. Uma grande quantidade de técnicas de tratamento de águas residuárias é conhecida nos setores de saneamento, o que compreende, por exemplo, os processos biológicos (nitrificação, desnitrificação e eliminação do fósforo), processos físico-químicos (*air stripping*, trocador de íons, precipitação química, oxidação química, adsorção em carvão ativado, etc.), processos membranares (eletrodialise, ultrafiltração, osmose reversa, etc.), entre outros. Alguns autores destacam entre estas uma série de técnicas promissoras baseadas na tecnologia eletroquímica, em desenvolvimento no objetivo de trazer melhorias aos processos existentes, é o caso da eletrocoagulação (RATNER e RATNER, 2003).

Desta forma este Trabalho de Conclusão de Curso inscreve-se neste contexto e possui como objetivo o tratamento de nanopartículas,

especificamente de prata, e concomitantemente o estudo sobre suas diferentes vias de síntese, e por conseguinte, suas alterações físico-químicas. Esta pesquisa ocorreu na Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR), na França, na equipe de pesquisa Chimie et Ingénierie des Procédés (CIP), sob a tutela do professor Didier Hauchard e da professora Catherine Ricordel da Ecole des Métiers de l'Environnement, e sob orientação do Professor Flávio Rubens Lapolli da Universidade Federal de Santa Catarina, a qual buscou desenvolver um processo de tratamento de nanopartículas por eletrocoagulação. De modo geral a pesquisa teve como escopo o desenvolvimento de diferentes vias de síntese de nanopartículas de prata a fim de simular um efluente industrial hipotético com suas características próprias e determinar as condições e a eficiência do tratamento por eletrocoagulação.

O conteúdo deste documento discute inicialmente, em uma revisão bibliográfica, os aspectos gerais da nanociência e das nanotecnologias, apontando suas definições e características fundamentais, em seguida são discutidas as formas de síntese utilizadas atualmente e os procedimentos de caracterização de nanopartículas. Em uma análise ambiental, discute-se na sequência as tecnologias potenciais que permitem a eliminação de nanopartículas de águas residuárias, concentrando-se nas definições e fundamentos da eletrocoagulação. Nesta base serão então discutidos a metodologia e os resultados do tratamento proposto sobre quatro soluções de nanopartículas de prata diferentes, comparando-se suas condições operatórias e assim a eficiência do tratamento.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar a eficiência da remoção de dispersões de nanopartículas de prata em meio aquoso, sintetizadas em laboratório, através da eletrocoagulação.

2.2 Objetivos Acessórios

- Compreender os conceitos relacionados à nanociência e às nanotecnologias;
- Entender as definições pertinentes aos processos eletrolíticos de tratamento de águas residuárias;
- Desenvolver diferentes vias de síntese de nanopartículas de prata;
- Caracterizar físico-quimicamente as nanopartículas sintetizadas, buscando confirmar e quantificar sua presença nas vias desenvolvidas;
- Verificar a eficiência da remoção de nanopartículas de prata através da eletrocoagulação, variando-se seus parâmetros operatórios;
- Verificar a interferência dos diferentes reagentes em solução, utilizados nas vias de síntese, no processo de eletrocoagulação.

3 NANOCIÊNCIAS E NANOTECNOLOGIAS

Ao longo dos últimos anos o prefixo “nano” vem surgindo na consciência coletiva. Destaca-se sua empregabilidade em dois termos: “nanociência” e “nanotecnologia”. A emergência desta nova ciência deu lugar a uma série de especulações a respeito de uma mudança radical em quase todos os domínios da ciência e da engenharia, com implicações em ética, econômicas, nas relações internacionais e também na vida cotidiana da população (RATNER e RATNER, 2003).

Para mostrar mais precisamente o que significa este novo segmento científico deve-se inicialmente estabelecer algumas noções de base. O prefixo “nano” (origem do grego *nanos*, pequeno) significa um bilionésimo (10^{-9}), um nanômetro (nm) significa então um bilionésimo de metro (RATNER e RATNER, 2003). A título comparativo, um nanomaterial esférico de 10 nm de diâmetro será 100 vezes maior que um átomo e 5 vezes maior que uma molécula de DNA. Um vírus possui um tamanho médio de 100 nm e uma célula humana mede uma dezena de milhares de nanômetros (GOUGET e CARRIÈRE, 2007).

Para a Comissão Francesa de Ética da Ciência e da Tecnologia, a nanociência é o estudo específico, na escala atômica e molecular, das estruturas moleculares que possuem no mínimo uma de suas dimensões medindo entre 1 e 100 nanômetros, com o objetivo de compreender suas propriedades físico-químicas particulares e de definir os meios a serem utilizados para sua produção, manipulação e controle. Em um senso geral, o termo nanociência pode designar um conjunto de pesquisas que possuem como interesse as estruturas da matéria que comporta no mínimo uma dimensão nanométrica, sem que estas visem necessariamente a fabricação de objetos ou materiais utilizáveis em diferentes domínios.

Contrariamente à nanociência, a nanotecnologia é a concepção e a fabricação, na escala atômica e molecular, de estruturas que possuem novamente uma dimensão medindo entre 1 e 100 nanômetros no mínimo, possuindo propriedades físico-químicas particulares extrapoláveis, e que se interessam desta vez na manipulação e operação dos processos (DUQUET, TROTTIER e CARTER, 2006).

Em 2011, em seu parecer sobre as nanotecnologias o Conselho Canadense de Ciência e Tecnologia destacou a importância que representam as nanotecnologias:

As nanotecnologias são definitivamente revolucionárias. Na escala nanométrica os materiais e os sistemas podem revelar características completamente novas que modificam sensivelmente suas propriedades, assim como os fenômenos e os processos físicos, químicos e biológicos. As modificações são tão fundamentais que as propriedades da matéria no nível nanométrico não podem ser deduzidas daquelas da matéria sólida em grande escala [...]. Existe então uma coerência de prever que as nanotecnologias constituirão uma verdadeira revolução tecnológica, pois permitirão ao homem o controle da matéria no nível atômico (DUQUET, TROTTIER e CARTER, 2006).

Em uma análise quantitativa deste domínio científico, as nanotecnologias são um dos setores mais produtivos em termos de publicações técnicas, científicas e medicinais, propondo regularmente atualizações importantes sobre as descobertas recentes (RATNER e RATNER, 2003). Desta forma destaca-se que o mercado está em plena expansão e entre os nanomateriais repertórios em fase de produção industrial pode-se destacar a prata, o dióxido de titânio, o óxido de zinco, a sílica, os nanotubos de carbono, etc. Estima-se que a quantidade em toneladas de nanomateriais produzidos industrialmente nos anos futuros deverá ser multiplicado no mínimo por dez entre os anos 2010 e 2020, sendo que a produção estimada deverá atingir 10^4 à 10^5 toneladas por ano em função do tipo de nanomaterial (GOUGET e CARRIÈRE, 2007).

Com o aumento da relação entre área e volume das partículas nanométricas, e assim o aumento de sua área específica, novas propriedades da matéria surgem, por exemplo, o níquel torna-se tão duro quanto o aço, uma substância anteriormente solúvel pode tornar-se insolúvel, a condutividade do cobre diminui e a do carbono aumenta, as propriedades térmicas podem sofrer mudanças, algumas substâncias alteram sua coloração, outras tornam-se reativas, etc. A pesquisa e a descoberta destas novas propriedades constituem um elemento chave no interesse pelas nanotecnologias e suas inovações tecnológicas, as quais podem ser aplicadas em numerosos setores de atividade (DUQUET, TROTTIER e CARTER, 2006). As nanotecnologias destacam-se hoje já com inúmeras invenções comerciais, elas são utilizadas por exemplo

para acelerar a combustão de combustíveis, no tratamento de alguns cânceres e um meio de detecção eficaz de biotoxinas tais como o anthrax (RATNER e RATNER, 2003).

No entanto, estas novas características da matéria na escala nanométrica criam um contexto onde predomina o desconhecido e a incerteza. A menos de 50 nm, a matéria segue as leis da física quântica e não mais aquelas da física clássica, e algumas propriedades podem mudar radicalmente. Pesquisas mostram que em razão de seu tamanho, as nanopartículas podem tornar-se tóxicas, pois podem ser absorvidas com maior facilidade por organismos vivos. Desta maneira, inevitavelmente estas novas propriedades levantam as questões de identificação, avaliação e gestão de seus riscos (comprovados ou hipotéticos) que poderão surgir, desde sua concepção até sua eliminação (DUQUET, TROTTIER e CARTER, 2006).

A nanociência oferece um campo de investigação particularmente vasto. Inúmeras vias de pesquisa são possíveis e a necessidade de comercializar alguns destes produtos irá provavelmente orientá-las. No entanto existe ainda muito a compreender sobre as nanoestruturas, de onde poderá ainda surgir inúmeras zonas de interesse. A medida que as nanotecnologias irão se afirmando serão certamente levantados problemas de ética, de poder público, de leis e de responsabilidade civil. A problemática que emerge é de saber em qual momento a saúde pública tornar-se-á prioritária com relação às patentes e outras restrições (RATNER e RATNER, 2003).

3.1 NANOPARTÍCULAS

Nanopartículas (NPs) são, como seu próprio nome indica, partículas de tamanho nanométrico. Constantemente, e talvez pelo efeito do interesse científico pelas nanotecnologias, as nanopartículas são também classificadas como partículas de tamanho igual a dezenas de nanômetros. As nanopartículas são colóides de pequeno tamanho (DI MEGLIO, 2007) e é amplamente aceito que estas são aglomerações de átomos com dimensões entre 1 e 100 nm (KHOLUD, ABOU e ALA`A, 2010).

Uma classe de grande interesse neste tópico são as nanopartículas de metais nobres. Atualmente existe uma demanda comercial considerável por estes colóides em função de sua ampla aplicabilidade em diversos domínios econômicos, tais como na

estocagem de alimentos, catálise de revestimentos têxteis, sondas eletroquímicas, ótica, espectroscopia, aplicações biomédicas, etc. (KHOLOUD, ABOU e ALA`A, 2010), além de um considerável número de aplicações ambientais. Nanomateriais metálicos são constantemente estudados devido a suas diversificadas propriedades funcionais e seu importante papel dentro dos setores econômicos (KHAN, KUMAR e ALDWAYYAN, 2011).

Nanopartículas de prata (AgNPs), igualmente denominadas de prata coloidal (NETO, RIBEIRO e ZUCOLOTTO, 2010) são o tipo de nanopartículas principais em serviço atualmente, sendo utilizadas em quantidades crescentes na indústria devido ao seu elevado poder antimicrobiano, apresentando um forte potencial em aplicações dentro da medicina e em setores da saúde pública.

A toxicidade da prata aos organismos, no que se refere à sua forma dissolvida ou iônica, já é conhecida, porém, recentemente, levanta-se a preocupação sobre o risco potencial das AgNPs devido à sua exposição elevada sobre o meio ambiente (CUMBERLAND e LEAD, 2009).

É importante destacar que, apesar de sua utilização frequente, a confirmação da toxicidade da prata coloidal ainda não é clara (KHOLOUD, ABOU e ALA`A, 2010). No entanto, a toxicidade, como indicado anteriormente, depende da forma e do tamanho das nanopartículas, pois tamanhos inferiores a 10 nm, por exemplo, podem atravessar as membranas celulares mais facilmente e a sua acumulação intracelular pode causar determinadas disfunções celulares (CHOI, DENG e HU, 2008).

Destaca-se que as nanopartículas de prata são hoje um dos nanomateriais mais utilizados nos produtos de consumo (104 em 502 nanoprodutos pesquisados) (CHOI, DENG e HU, 2008), isto destaca uma outra questão - se não a sua toxicidade - a presença delas em estações de tratamento. Estudos mostram que bactérias nitrificantes são particularmente sensíveis a presença de AgNPs e a acumulação destas nanopartículas poderá resultar em efeitos adversos sobre os microrganismos no tratamento de águas residuárias (CHOI, DENG e HU, 2008).

Segundo seus efeitos nocivos potenciais, é coerente pensar que meios de eliminação e de tratamento devem ser desenvolvidos e estudados para assegurar a manutenção da estabilidade dos ecossistemas. Para isto, o estudo sobre a síntese e a caracterização de

nanopartículas são elementos chave na concepção de uma via eficiente de tratamento deste poluente. Neste sentido, serão abordadas as principais técnicas de síntese de nanopartículas, sua caracterização, e enfim, serão discutidas as principais formas de tratamento pesquisadas que permitem a eliminação destas partículas do meio ambiente aquoso.

3.1.1 Síntese

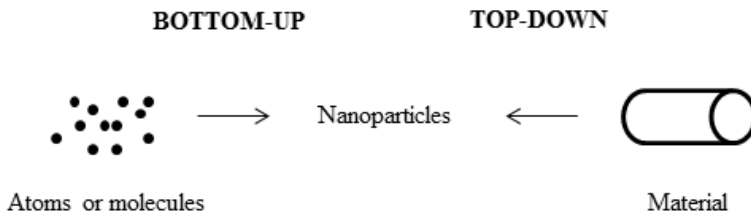
O domínio da nanotecnologia é um dos domínios mais ativos em pesquisas sobre ciência de novos materiais. Um dos desafios, no que diz respeito à nanotecnologia, é de adaptar as propriedades físicas e químicas das nanopartículas para controlar adequadamente seu tamanho, sua forma e distribuição de tamanho (KANG, SON e KIM, 2011), e de modo geral este controle é realizado através de variações nos métodos de síntese (COSTA, 2001).

Globalmente, duas aproximações de síntese de nanomateriais podem ser identificados no cenário científico. O primeiro consiste a construir os nanomateriais a partir de fragmentos elementares, átomos ou moléculas, técnica esta dita *bottom-up*. A segunda consiste em fracionar um material na escala micrométrica em pequenas unidades nanométricas, este é dito *top-down* (Figura 1) (GOUGET e CARRIÈRE, 2007).

Uma outra aproximação mais específica combina o estudo da síntese de nanopartículas em três grupos: os processos químicos, físicos e mecanossintéticos (COSTA, 2001). No que diz respeito ao primeiro, se destaca uma via clássica que permite a obtenção de NPs em fase líquida, um exemplo tipo *bottom-up*, a qual consiste em colocar os reagentes – uma fonte de metal (sal metálico, por exemplo), um agente redutor e um agente estabilizante – em fase aquosa, as nanopartículas se aglomeram em condições físico-químicas específicas e crescem (GOUGET e CARRIÈRE, 2007). A precipitação das nanopartículas pode ser obtida pela modificação do equilíbrio físico-químico da solução: pH, potencial de oxirredução, concentração dos reagentes ou do solvente, etc. (COSTA, 2001). A dificuldade deste processo de síntese reside no controle do tamanho da partícula produzida. Um dos meios empregados para evitar este problema é a utilização de um surfactante (estabilizante). Os surfactantes são produtos que ligam-se à superfície das partículas criando zonas que atraem o solvente e outras que repelem o mesmo. Desta característica, o surfactante se organiza ao redor das

nanopartículas, as quais se repelem devido aos efeitos eletrostáticos ou entrópicos (o movimento das cadeias moleculares do surfactante é limitado espacialmente). Estes fenômenos limitam o crescimento das nanopartículas e as estabilizam (COSTA, 2001).

Figura 1: Principais vias de síntese de nanopartículas.



O método físico resume-se à elaboração de nanopartículas a partir de uma fase vaporizada, um dos métodos mais discutidos atualmente na literatura. Esta fase é obtida de um material por aquecimento, e na maioria dos casos o vapor do sólido que se deseja formar é resfriado através do contato com um gás neutro (condensação). O material é coletado o mais rapidamente possível em uma parede fria, de forma a evitar o crescimento das nanopartículas (COSTA, 2001).

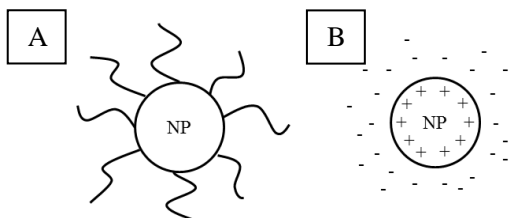
A técnica dita mecanossintética consiste geralmente em triturar pós micrométricos (1 à 30 μm). A mecanossíntese permite a obtenção de materiais em grande quantidade, exprimindo-se em quilogramas e até mesmo em toneladas. Diversos tipos de trituradores são utilizados nesta técnica, mais comumente chamada de *mechanical alloying*, principalmente esferas de carboneto de tungstênio ou aço (COSTA, 2001).

No que diz respeito às nanopartículas de prata, a síntese mais frequentemente utilizada é a redução química de sais de prata através de agentes redutores tais como o borohidreto sódio ou o citrato de sódio, resultando geralmente em prata coloidal com alguns nanômetros de diâmetro (KHOLUD, ABOU e ALA'A, 2010). A síntese em meio aquoso é particularmente interessante pois permite facilmente a aproximação das nanopartículas moleculares com os agente estabilizantes (NETO, RIBEIRO e ZUCOLOTTO, 2010) (polivinilpirrolidona, hexanethiol, álcool polivinílico, citrato de sódio, pirofosfato de sódio, etc) (PAPP, PATAKFALVI e DÉKÁNY, 2007).

Esta técnica é simples, porém exige grandes cuidados no que diz respeito à pureza do solvente e dos reagentes, as propriedades da vidraria utilizada, etc. para a elaboração de nanopartículas. Controlar o tamanho e a forma de nanopartículas metálicas é sempre um desafio (ŠILEIKAITĖ, PROSYČEVAS e GUOBIENĖ, 2006).

Inicialmente a redução dos diferentes complexos com os íons Ag^+ conduz à formação de átomos de prata (Ag^0), sendo seguido pela aglomeração em agregados oligoméricos. Estes agregados eventualmente conduzem à formação de partículas coloidais de prata (KHOLUD, ABOU e ALA`A, 2010). As suspensões de prata coloidal possuem uma tendência a se aglomerarem pela adição de um ligante ou por envelhecimento, o que repercute negativamente para sua aplicação em diversos processos, principalmente industriais (KANG, SON e KIM, 2011). Neste sentido é fundamental a utilização de agentes de proteção (surfactantes) para estabilizar as nanopartículas em dispersão ao longo da preparação de nanopartículas metálicas. A estratégia mais empregada é então proteger as nanopartículas com agentes de proteção que poderão ser adsorvidos na superfície das nanopartículas, evitando sua aglomeração (Figura 2) (KHOLUD, ABOU e ALA`A, 2010).

Figura 2: Principais mecanismos de estabilização de nanopartículas, A) Estabilização entrópica; B) Estabilização eletrostática.



Desta forma esta pesquisa buscou desenvolver diferentes vias de síntese química em meio aquoso para estimar a eficiência do tratamento, considerando desta forma as mudanças das propriedades físico-químicas que os reagentes utilizados conferem à solução, e teoricamente a um efluente hipotético.

3.1.2 Caracterização

A explosão rápida da produção e utilização de nanopartículas ultrapassou a capacidade da comunidade científica em monitorar sua presença no meio ambiente. Sem dados de medida, não é possível avaliar totalmente se as promessas das nanopartículas serão acompanhadas de importantes riscos para a saúde humana ou ecológicos. Diversos organismos internacionais e grupos de pesquisas reconheceram esta lacuna e agora estão elaborando programas de pesquisas de remediação. No entanto, as exigências técnicas para a detecção e caracterização de nanopartículas nos sistemas ambientais complexos ultrapassam os limites das técnicas atuais de amostragem e instrumentação. Na maioria dos casos, diversas análises complementares são provavelmente necessárias para detectar e compreender a importância das nanopartículas no ar, na água ou no solo, pois suas propriedades químicas, assim como as propriedades físicas, determinam seus impactos ambientais e seus riscos. As análises ambientais das nanopartículas não são facilmente disponíveis em laboratórios comerciais atualmente, e não serão suscetíveis de serem num futuro próximo (SELLERS, MACKAY e HAMBELN, 2009).

A produção de nanomateriais necessita geralmente de um controle da composição química, do tamanho, da forma e das características de superfície do material. Técnicas analíticas aplicadas para a análise de nanopartículas ao longo do seu desenvolvimento e de sua produção são essenciais para os estudos em laboratório sobre os efeitos relacionados à exposição dos mesmos, assegurando relativamente a manipulação do material. Estes métodos podem igualmente ser elementos de análise para detectar as nanopartículas e sua liberação no meio ambiente, no ar, na água ou em organismos, pela sua absorção (SELLERS, MACKAY e HAMBELN, 2009).

Um grande número de técnicas físicas e físico-químicas de caracterização de nanopartículas podem ser listadas. Caracterizações morfológicas podem ser obtidas por microscopia eletrônica de varredura ou de transmissão (SEM, TEM ou STEM); a topologia dos nanomateriais pode ser descrita por microscopia de força atômica (AFM) ou microscopia por tunelamento (STM). Uma união entre microscopia eletrônica e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) informará a composição química dos nanomateriais. Outros tipos de análises elementares, como a espectrometria de emissão atômica (ICP-

AES) ou a espectrometria de massa com uma fonte de plasma (ICP-MS) dará informações sobre a composição química dos nanomateriais. Informações da composição superficial poderá completar estes dados (espectrometria de fotoelétrons X ou XPS, espectrometria de massa de íons secundários ou SIMS). Dados estruturais podem ser obtidos por espectroscopia de absorção X (XAS), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), por difração ou espectrometria de perda de energia de elétrons (EELS). Por fim, a caracterização das falhas e impurezas pode ser realizada por espectroscopia de foto-, eletro- ou catodo-luminescência ou por espectrometria Raman (GOUGET e CARRIÈRE, 2007).

Dentre outros parâmetros chave na caracterização de nanopartículas se destacam igualmente: a difusão dinâmica da luz (DLS) que determina a distribuição de tamanho das partículas em suspensão em fase líquida, a espectroscopia UV-Visível, um método qualitativo e quantitativo de análise de nanoestruturas e o potencial Zeta para caracterizar a estabilidade das nanopartículas.

A seguir serão descritas com mais detalhes as principais técnicas de caracterização encontradas na literatura recente.

3.1.2.1 Tamanho e Imagem de Nanopartículas

A identificação de parâmetros como o tamanho, a forma, a textura, a composição elementar e a morfologia de nanopartículas se faz principalmente por duas ferramentas predominantes: a microscopia eletrônica e a microscopia de sonda local.

a) Microscopia eletrônica

Antes do desenvolvimento dos microscópios de varredura, outros métodos permitiam explorar o mundo nanométrico, ou seja, os microscópios ditos eletrônicos. Estes são todos baseados sobre o mesmo princípio: substituir a luz utilizada na ótica clássica por um fluxo de elétrons. Estes elétrons são acelerados e atravessam uma amostra a ser observada. Atravessando o objeto, o aparelho reconhece uma nuvem atômica ou outros elétrons e são desviados. No momento da coleta dos elétrons não desviados uma imagem é construída, como que em um negativo, fazendo aparecer os locais onde os elétrons mudaram sua trajetória e não puderam atravessar a estrutura. Teoricamente o poder de

resolução deste instrumento deveria permitir a visualização individual dos átomos, porém, o poder de um microscópio eletrônico é apenas algumas centenas de vezes superior a um microscópio ótico clássico. Eles são fundamentalmente capazes de medir e avaliar as estruturas físicas dos objetos, mas não suas características como campo elétrico ou magnético (RATNER e RATNER, 2003).

A microscopia eletrônica é então comparável à microscopia ótica, onde um raio de elétrons é utilizado no lugar da luz para formar as imagens. O raio de elétrons possuem um comprimento de onda muito mais curto que o da luz e, conseqüentemente, eles podem fornecer uma resolução adequada para formar imagens claras dos nanomateriais. Existem dois tipos principais de microscopia eletrônica, a microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy* – TEM) e a microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy* – SEM). Os elétrons do raio atingem a superfície de uma partícula ou de um filme, os quais podem ser desviados pela superfície ou, em caso de colisão com os átomos do material causar a emissão de raios X. Alguns elétrons passam igualmente pelo material, seja diretamente, seja com uma certa dispersão como dito anteriormente (SELLERS, MACKAY e HAMBELN, 2009).

Através do SEM as emissões provenientes da superfície são detectadas e medidas. Uma variedade de instrumentos podem ser utilizados para detectar os elétrons retrodifundidos, os elétrons secundários, os raios X ou a luz gerada na superfície. SEM pode fornecer informações no que diz respeito ao tamanho e a forma da partícula, informações em três dimensões sobre as características topográficas e textura da superfície. A técnica é particularmente útil para medidas de partículas entre 50 nm ou mais, porém um aumento da fonte de elétrons pode atingir uma resolução espacial de 1 nm (SELLERS, MACKAY e HAMBELN, 2009).

Através do TEM, as medidas são tomadas sobre a matéria. A passagem de um raio de elétrons que passa através da partícula pode ser projetada sobre uma tela fluorescente para fornecer uma imagem em duas dimensões de uma partícula. Resoluções inferiores a 0,1 nm podem ser obtidas, o que o faz uma ferramenta essencial para a caracterização de nanopartículas menores. Da mesma forma que o SEM, uma variedade de detectores podem ser utilizados para a detecção dos elétrons dispersados e dos raios X liberados pelas interações do raio de elétrons com os átomos das partículas. A análise TEM pode ainda ser utilizada

para determinar a composição elementar de um material, o tipo da ligação química, a forma das partículas e seu tamanho, assim como a estrutura cristalina ou amorfa de uma amostra. TEM pode igualmente ser efetuado em um modo à varredura (STEM), onde raios de elétrons escaneiam a superfície da partícula, conferindo alta sensibilidade e resolução máxima na análise (SELLERS, MACKAY e HAMBELN, 2009).

b) Microscopia de sonda local (SPM)

A microscopia de sonda local (*Scanning Probe Microscopy* – SPM) é uma ferramenta relativamente recente, fornece uma verdadeira imagem da superfície em três dimensões. SPM compreende uma variedade de técnicas diferentes, a microscopia de força atômica (AFM) e a microscopia por tunelamento (STM), as quais se tornaram úteis para a visualização na escala nanométrica. As técnicas SPM são baseadas em uma sondagem mecânica da superfície de um objeto ou de uma partícula (SELLERS, MACKAY e HAMBELN, 2009), em outras palavras, trata-se de uma ponta de tamanho nanométrico que desliza sobre uma superfície para analisar uma estrutura nanométrica, medindo suas diversas propriedades, como campos elétricos, composição química, etc (RATNER e RATNER, 2003).

Em resumo, estas ferramentas podem ser utilizadas para a caracterização morfológica e do tamanho de nanopartículas, com uma resolução de 0,5 nm (SELLERS, MACKAY e HAMBELN, 2009).

3.1.2.2 Distribuição de Tamanho de Nanopartículas

Tamanhos individuais de partículas podem ser medidos com precisão através de técnicas discutidas como TEM, STEM e AFM, porém estas não são eficazes (custo e tempo) quando a distribuição de tamanho é necessária (SELLERS, MACKAY e HAMBELN, 2009). Por exemplo, uma técnica destacada em algumas pesquisas, e que será discutida em detalhes é a difusão dinâmica da luz (*Dynamic Light Scattering* – DLS). Outras técnicas como *Electrospray Scanning Mobility Particle Sizer* (ES-SMPS) (SELLERS, MACKAY e HAMBELN, 2009), *Single-Particle Mass Spectrometry* (LEE, PARK e ZACHARIAH, 2005), *Capillary Zone Electrophoresis* (XUE, YANG e YANG, 2005), podem ser encontradas igualmente na literatura.

a) Difusão Dinâmica da Luz (DLS)

A difusão dinâmica da luz (*Dynamic Light Scattering* – DLS) determina a distribuição de tamanho das partículas em suspensão em um meio aquoso. A luz que passa através de um líquido ou uma suspensão será dispersada, e para as nanopartículas a intensidade da luz difusa irá variar. Esta variação resulta do movimento aleatório das nanopartículas como resultado de seu choque com as moléculas do fluido. A distância e a velocidade do movimento (chamado movimento *Browniano*), e a variação da intensidade de luz difusa, dependerá do tamanho das partículas. Com uma análise multi-exponencial da luz difusa, o tamanho das partículas poderá ser calculado. O diâmetro obtido por esta técnica, chamado de diâmetro hidrodinâmico, é o mesmo diâmetro que uma esfera se movimentaria com a mesma velocidade e com a mesma distância da partícula medida. Para as nanopartículas não esféricas, este diâmetro irá depender não somente das dimensões físicas, mas também de sua estrutura superficial e dos efeitos dos compostos presentes em solução.

O tamanho medido a partir da análise DLS é frequentemente maior que as dimensões obtidas por microscopia eletrônica. A instrumentação DLS é relativamente simples de ser utilizada e a técnica pode ser aplicada de maneira dinâmica no monitoramento das mudanças em termos de aglomeração das nanopartículas *in situ*. O mais recente instrumento permite uma análise de partículas inferiores a 1 nm (SELLERS, MACKAY e HAMBELN, 2009).

3.1.2.3 Espectroscopia

O objetivo da espectroscopia é de obter informações sobre a matéria a partir de sua interação com um raio eletromagnético. Segundo a frequência do raio incidente, ou seja, sua energia, a interação entre a matéria e este fornece alguns dados relacionados aos níveis de energia da matéria, sendo que a informação obtida dependerá certamente da sensibilidade do aparelho. Na prática, esta análise fornece dados qualitativos: identificação de um composto a partir de sua assinatura espectral; ou quantitativo: neste caso, um método de dosagem de uma dada substância (DALIBART e SERVANT, 2000).

As principais técnicas neste domínio na nanociência é o infravermelho e UV-Visível. Suas características principais são discutidas a seguir.

a) Espectroscopia UV-Visível

O princípio da espectroscopia na região do ultravioleta e da luz visível baseia-se sobre a absorção de um raio eletromagnético pelas moléculas, em um domínio entre 190 e 800 nm, o que corresponde ao ultravioleta (190-400 nm) e ao visível (400-800 nm).

O problema desta técnica, com relação aos nanomateriais, refere-se no sentido de que cada raio possui um comprimento de onda específico, sendo impossível de estudar um objeto com dimensões inferiores àquelas do comprimento da onda incidente. Em análises onde este comprimento predomina entre 400 e 900 nm, a espectroscopia não pode assegurar o estudo coerente de objetos com alguns nanômetros. Esta técnica, no entanto, é muito importante para a análise de uma massa de nanoestruturas (RATNER e RATNER, 2003).

b) Espectroscopia Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho examina a interação da luz com a matéria por absorção dos fótons incidentes com a mesma energia de vibração das moléculas alvo, sendo que a intensidade de absorção depende da eficiência da transferência de energia dos fótons para a mesma. As substâncias que são sensíveis a esta técnica devem apresentar um dipolo, ou seja, moléculas que não possuem uma mudança de dipolo devido a um campo eletromagnético aplicado são ditas inativas, como é o caso do N_2 , H_2 , entre outros, que apresentam elementos de simetria. O número de onda, utilizado nas medidas de espectrometria no infravermelho, é expressa em cm^{-1} ($cm^{-1} = 1 / \lambda$), o qual refere-se a um domínio entre $4000\ cm^{-1}$ e $600\ cm^{-1}$. A região que está entre $4000\ cm^{-1}$ e $1000\ cm^{-1}$ é responsável pela assinatura dos grupos funcionais presentes nas moléculas, são as vibrações mais energéticas, enquanto que vibrações entre $1000\ cm^{-1}$ até $600\ cm^{-1}$ se referem à deformações angulares dos átomos (NETO, RIBEIRO e ZUCOLOTTO, 2010).

Atualmente, a atenção tem sido bastante dada a uma variação desta técnica, a espectroscopia no infravermelho por transformada de

Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* – FTIR), sua vantagem sobre a espectroscopia clássica é o tempo da análise. No lugar de coletar os dados fazendo variar a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz infravermelha (com todas os comprimentos de onda da banda estudada) é guiada através um interferômetro e o sinal medido é traduzido em um interferograma. Realizando uma transformada de Fourier do sinal um espectro infravermelho é obtido idêntico ao convencional. Em razão desta vantagem, praticamente todos os espectrômetros no infravermelho são do tipo FTIR atualmente.

No que se refere às nanopartículas, este instrumento é útil para identificar e confirmar a existência de grupos funcionais característicos.

3.1.2.4 *Particle-Induced X-Ray Emission (PIXE)*

Medidas PIXE podem fornecer análises qualitativas de nanopartículas em altas concentrações até no estado de traço. A base instrumental dirige um raio de prótons a partir de acelerador de partículas em alta energia que irá chocar-se com os elétrons no seio dos átomos da amostra. Raios X são em seguida emitidos no momento em que os elétrons se deslocam entre os orbitais. O resultado do espectro de dispersão de energia de raios X (EDS, *Energy Dispersive Spectrometry*) da amostra pode ser utilizado para sua caracterização elementar. A exigência de um acelerador de partículas para produzir um raio de fótons faz da técnica PIXE uma análise cara e disponível apenas em um número limitado de pesquisas (DESPUJOLS, 2000).

A emissão X pode ser também induzida por diferentes sondas excitadoras: partículas pesadas carregadas, como prótons ou partículas alfa (PIXE), elétrons (EPMA, EDX, EDAX), prótons X e fótons gama provenientes de fontes radioativas. Cada uma destas técnicas analíticas apresentam um limite de interesse científico, como a sensibilidade do aparelho, sua acessibilidade, entre outros (MORETTO e BECK, 2003).

3.1.2.5 *Potencial Zeta*

De um modo geral o potencial Zeta (ζ) representa a carga elétrica superficial que uma partícula (colóide) adquire graças aos contra-íons que a engloba quando em solução, devido à diferença de cargas entre eles. Os contra-íons captados são dispostos em uma camada rígida, chamada de camada de Stern, e se deslocam com o colóide através do

meio. Após esta camada rígida se situa uma camada difusa chamada de camada de Gouy-Chapman, onde a concentração dos contra-íons decresce gradualmente, enquanto que os iso-íons aumentam e vão até o momento onde as cargas iônicas se anulam. Desta forma, o potencial Zeta é o valor da carga elétrica entre estas duas camadas (dupla camada), local chamado de plano de cisalhamento, e ele é calculado a partir do movimento das partículas em um campo elétrico (eletroforese) (MASSCHELEIN, 1996).

Todas as partículas em suspensão apresentam um dado valor para o potencial Zeta, através deste parâmetro é possível caracterizar se um colóide é estável ou não. Segundo a teoria de DVLO (derivado dos nomes de seus criadores Derjaguin, Verwey, Landau e Overbeek) a estabilidade global de uma suspensão depende de seu potencial total, o qual é influenciado pelo potencial do meio (solvente), pelo seu potencial de atração e seu potencial repulsivo. Para evitar que a aglomeração das partículas ocorra é lógico de se pensar que o potencial repulsivo deve ser superior ao potencial atrativo. Neste sentido, é observado que a estabilidade de partículas é confirmada em soluções onde o potencial Zeta se situa inferior a -30 mV ($\zeta \leq -30$ mV) ou acima de 30 mV ($\zeta \geq 30$ mV), em outras palavras um potencial entre $-30 \text{ mV} \leq \zeta \leq 30 \text{ mV}$ indicará uma tendência a aglomeração das partículas, sabendo que a taxa de aglomeração aumenta quando o potencial Zeta está próximo de zero (NETO, RIBEIRO e ZUCOLOTTI, 2010).

3.1.3 Riscos e Tratamento

Com o objetivo de limitar o risco ligado ao contato com nanomateriais, meios de prevenção, por exemplo, utilizando métodos de substituição e de proteção destes, devem ser praticados. Na falta de valores limites de exposição claramente estabelecidos, o princípio ALARA deve ser aplicado (*as low as reasonably achievable*, tão baixo quanto razoavelmente possível) (GOUGET e CARRIÈRE, 2007).

Neste sentido Sellers *et al.* (2009) destaca que as mesmas propriedades que fazem dos nanomateriais um contexto promissor em uma grande variedade de aplicações industriais, medicinais e científicas podem representar um desafio no que diz respeito ao tratamento de efluentes gerados (SELLERS, MACKAY e HAMBELN, 2009).

Segundo as recomendações do Ministério Francês de Ecologia de Desenvolvimento Sustentável, a gestão dos nanomateriais deve ser

padronizada. Os resíduos sólidos devem ser considerados como produtos químicos perigosos, devendo ser condicionados em embalagens fechadas até tratamento final. Os resíduos líquidos e gasosos na saída das fontes geradoras devem ser tratados de maneira a não disseminar as nanopartículas no meio ambiente (GOUGET e CARRIÈRE, 2007).

No que diz respeito às técnicas de tratamento de águas residuárias disponíveis atualmente na escala mundial, inúmeras tecnologias estão sendo desenvolvidas para acelerar o processo natural de eliminação dos poluentes clássicos, tais como os sólidos e a matéria orgânica biodegradável, dos quais algumas fontes, apesar de poucas, destacam a possibilidade de sua extensão ao tratamento de efluentes contendo nanopartículas. A coagulação e a floculação, por exemplo, são geralmente utilizadas para eliminar a matéria sólida no tratamento de água, Sellers *et al.* (2009) destaca também que estas técnicas podem facilitar a eliminação de nanomateriais antes da separação por sedimentação ou por processos membranares (SELLERS, MACKAY e HAMBELN, 2009).

Desta forma, e não havendo ainda no cenário científico muitos estudos sobre a eliminação de nanopartículas de meios líquidos, interessa-se atualmente na verificação da aplicabilidade e eficiência dos processos atuais de tratamento de água às nanopartículas. Sabendo do potencial uso de técnicas de coagulação e floculação neste domínio, a eletrocoagulação passa a ser objeto de estudo e análise na eliminação destes materiais emergentes por apresentar alguns benefícios, comparados ao processo tradicional, como com o tamanho da célula eletrolítica, com os reduzidos tempos de detenção, com a menor produção de lodo e com a não necessidade de equipamentos de dosagem (BARBOSA e TERAN, 2009).

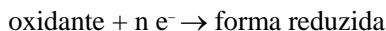
3.1.4 Eletrocoagulação

A eletrocoagulação (EC) é um processo que consiste na criação de flocos de um hidróxido metálico em um efluente a tratar, pela eletrodissolução de um ânodo solúvel. Com relação à coagulação e à floculação convencionais, a eletrocoagulação apresenta a principal vantagem de eliminar pequenas partículas coloidais devido ao campo elétrico gerado neste processo. Esta técnica diz respeito diretamente a um tratamento eletroquímico onde, por definição, é um processo de

transformação da matéria, o qual se distingue de um processo químico pelo fato de que, no lugar de reagentes químicos, é a corrente elétrica que é utilizada para atingir a formação dos flocos. O termo eletrólise, significa etimologicamente decomposição por eletricidade, foi introduzido para caracterizar este tipo de transformação química. A operação se efetua em uma célula eletrolítica, onde é colocada a substância a tratar, um líquido (eletrólito), permitindo a condução da corrente elétrica, no qual se encontra um circuito elétrico composto por dois eletrodos em contato com o eletrólito, induzindo a formação de um circuito elétrico através de um gerador de corrente (DURAN e TRÉMILLON, 1999).

O fato de evitar a utilização de reagentes químicos, esta técnica consiste a priori uma vantagem sobre o ponto de vista industrial no que diz respeito à comodidade de funcionamento, segurança (não há necessidade de estocagem de produtos químicos), economia (há apenas o consumo elétrico). No entanto, o processo e a tecnologia dos reatores eletrolíticos apresentam uma grande complexidade, o que pode representar um elevado custo de investimento em comparação com os reatores químicos e uma considerável dificuldade de fazer funcionar o reator continuamente em certos casos (DURAN e TRÉMILLON, 1999).

Um processo eletroquímico é constituído por um conjunto de fenômenos associados à produção de transferência de carga elétrica através de uma interface formada pelo contato entre o eletrodo e o eletrólito, ou seja, entre um condutor eletrônico (metal, grafite, etc.) com um condutor iônico (condutor por migração de íons no lugar de elétrons: soluções iônicas aquosas ou não aquosas, sais ionizados, alguns sólidos iônicos). Este tipo de contato é denominado de superfície eletroquímica, onde se produz uma transferência de cargas, a qual corresponde à passagem de uma corrente elétrica, possuindo como principal efeito uma transformação química chamada de reação eletroquímica (ou reação de eletrodos). Destaca-se que o eletrólito sendo um meio no qual não existem elétrons livres, a transferência destes (e^- , cargas elementares negativas) do eletrodo ao eletrólito necessita que uma substância situada próxima à superfície capte os elétrons cedidos pelo eletrodo e assim os fixe, o que corresponde à redução da substância receptoras de elétrons (oxidante). Esta transformação pode ser simbolizada pela Reação 1:



Reação 1

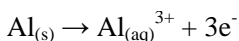
Para que uma transferência de elétrons possa ser produzida é preciso que a reação ocorra ao mesmo tempo no sentido contrário, do eletrólito ao eletrodo, neste sentido os elétrons devem ser cedidos ao eletrodo por uma substância doadora (reduzora), situada também próxima à superfície. Este processo corresponde a uma oxidação, que pode ser simbolizada pela Reação 2:

reduzidor \rightarrow forma oxidada + n e⁻

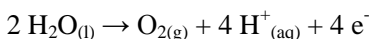
Reação 2

As substâncias (oxidantes e redutoras) que reagem desta maneira são ditas eletroativas (TRÉMILLON e DURAND, 1999). Desta maneira o processo de eletrocoagulação envolve a geração de coagulantes *in situ* por oxidação eletrolítica de eletrodos sacrifício, ou seja, a coagulação é obtida pela introdução de íons coagulantes produzidos pelo desgaste do ânodo (BARBOSA e TERAN, 2009). Os materiais empregados são geralmente alumínio (Al) ou ferro (Fe), onde seus eletrodos podem ser feitos de placas destes materiais ou de fragmentos dos mesmos. A seleção dos materiais é muito importante, sendo os mais comumente utilizados na eletrocoagulação os de ferro ou alumínio, por serem baratos e facilmente encontrados (SILVA, 2009).

Eletrocoagulação de efluentes usando eletrodos de alumínio tem sido relatada por muitos autores, neste sentido adotou-se este material como padrão para esta pesquisa. Após a dissolução do alumínio algumas espécies podem ser formadas, dependendo do pH da solução. As reações que ocorrem no ânodo (Reação 3 e Reação 4) são as seguintes (SILVA, 2009):

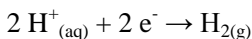


Reação 3

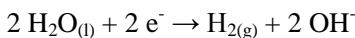


Reação 4

As reações no cátodo (Reação 5 e Reação 6) são as seguintes:



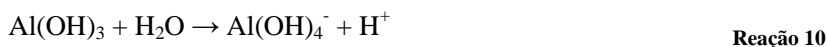
Reação 5



Reação 6

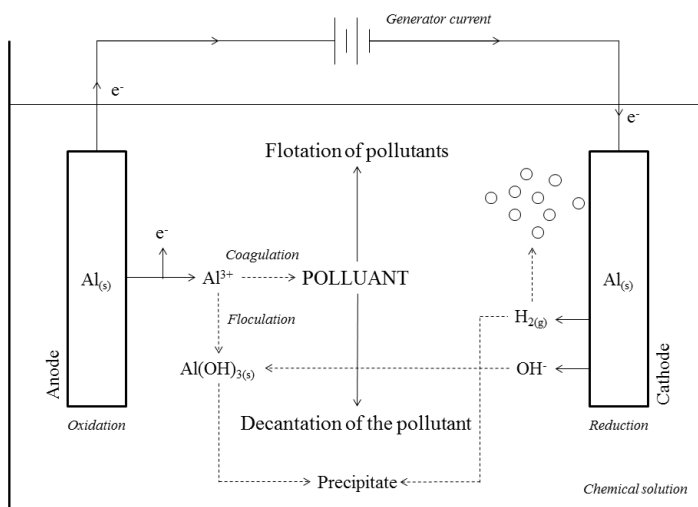
A Figura 3 mostra um resumo das principais reações apresentadas, no que diz respeito aos eletrodos em alumínio.

O pH na eletrocoagulação possui uma importância fundamental, conforme sua variação (aumento) as reações envolvidas neste processo podem ser definidas respectivamente como (SILVA, 2009):



Estes complexos hidroxiciatiônicos gelatinosos ($\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$) podem efetivamente remover os poluentes por adsorção e neutralizando a carga superficial dos mesmos, formando os flocos (MOLLAH, SCHENNACH e COCKE, 2001).

Figura 3: Elementos e produtos que intervêm em uma eletrólise.



3.1.4.1 Vantagens e Inconvenientes da Eletrocoagulação

A importância da EC mostra-se clara no sentido de sua aplicabilidade ao tratamento de águas residuárias de um modo geral quando suas vantagens e desvantagens são estudadas. Diversos fatores são foco de pesquisas e análises com relação ao benefício-custo, à eficiência, entre outros fatores desta via de tratamento. Mollah *et al.* (2001) reuniu alguns itens comparando os pontos positivos e negativos da eletrocoagulação, estes são evidenciados a seguir.

a) Vantagens

Efluentes tratados por EC possuem um gosto agradável, são límpidos, incolores e inodores; o lodo formado possuem a tendência a serem facilmente geridos e fáceis de serem desidratados, pois são compostos por óxidos ou hidróxidos metálicos essencialmente; flocos formados por EC são similares aos flocos químicos, no entanto o floco de EC possui a tendência a ser maior, possui menos moléculas de água ligadas, é resistente a condições ácidas e pode ser removido por filtração rápida; a EC produz efluentes com menos sólidos totais dissolvidos (STD) com relação ao tratamento químico; o processo por EC possui a vantagem de eliminar as pequenas partículas coloidais devido ao campo elétrico aplicado, o que facilita a coagulação; esta via de tratamento evita a utilização de produtos químicos portanto não apresenta o problema de neutralização das substâncias em excesso, diminuindo a chamada poluição secundária advinda da adição deste excesso; as bolhas de gás produzidas ao longo da eletrólise pode transportar o poluente ao alto da solução onde pode ser facilmente concentrado, coletado e eliminado; etc. (MOLLAH, SCHENNACH e COCKE, 2001).

b) Inconvenientes

Os eletrodos sacrificiais são dissolvidos no efluente como resultado de sua oxidação, e devem ser repostos regularmente; a utilização de eletricidade pode ser custosa em diversas regiões; um filme de óxido impermeável pode ser formado sobre o cátodo reduzindo a eficiência da unidade de EC; uma forte condutividade da suspensão é necessária; o hidróxido gelatinoso possui a tendência a se solubilizar em alguns casos (MOLLAH, SCHENNACH e COCKE, 2001).

3.1.4.2 *Parâmetros Operatórios*

A eletrocoagulação é um processo complexo que envolve diversos parâmetros a serem considerados para a correta compreensão dos resultados. Estes parâmetros compreendem desde aspectos físico-químicos da solução até padrões operacionais da eletrólise, como pH, condutividade, consumo mássico de eletrodo, entre outros, os quais devem ser considerados e estudados para a otimização do processo.

No que diz respeito aos aspectos físico-químicos, a literatura destaca principalmente o efeito do pH e da condutividade do meio sobre a eficiência eletrolítica. O efeito do pH da água ou do efluente na EC está refletido pela eficiência da corrente, bem como a solubilidade de hidróxidos metálicos. A potência consumida é mais alta a pH neutro, do que em condições ácidas ou alcalinas devido à variação da condutividade. Quando a condutividade é alta, o efeito do pH não é significativo (CHEN, 2004).

A condutividade do efluente, ou seja, a capacidade de conduzir corrente elétrica é, diretamente proporcional à quantidade de íons condutores presentes no líquido. Estes íons são os responsáveis pela condução da corrente elétrica. Evidencia-se então, que quanto maior for a concentração desses íons no efluente, maior será sua capacidade de condução de corrente elétrica e maior será a possibilidade de ocorrência de reações entre as substâncias presentes no efluente, mostrando-se assim um fator positivo que possibilita a redução do consumo energético (CERQUEIRA, 2006).

No que se refere às características operacionais, estas predominam principalmente sobre as características físicas dos eletrodos, ou seja, a distância entre o cátodo e o ânodo, suas superfícies de contato com a solução, etc. A variação destas está intimamente ligada com os resultados obtidos, e a interpretação dos dados é diretamente dependente a elas. Neste sentido sabe-se que, para o caso da distância entre os eletrodos, quanto maior esta for, maior deverá ser a diferença de potencial (ddp) aplicada, pois a solução possui resistividade à passagem de corrente elétrica. Assim, de acordo com as características do efluente, a distância entre os eletrodos pode variar para melhorar a eficiência do processo. Por exemplo, distâncias maiores poderão ser impostas quando a condutividade do efluente for relativamente elevada; caso contrário, a distância deverá ser a menor possível para que não ocorra aumento exagerado do potencial (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

Um parâmetro relacionado a outro aspecto operacional, ou seja, à geometria dos eletrodos, remonta à densidade de corrente aplicada em uma eletrólise, esta variável representa um parâmetro importante a efeito comparativo quando a eficiência do tratamento é estudada variando-se a intensidade de corrente aplicada e a área superficial dos eletrodos. Para o caso de reações eletroquímicas, a densidade é definida através da Equação 1:

$$J = \frac{i}{S_e} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

- J = densidade de corrente de transferência de cargas (A.m⁻²);
- i = corrente elétrica (A);
- S_e = superfície do eletrodo (m⁻²).

Um último parâmetro a ser destacado destina-se a calcular o consumo dos eletrodos segundo um processo eletrolítico, e neste sentido mensurar a quantidade de coagulante formado *in situ*. Ao aplicar uma diferença de potencial entre dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica, reações eletroquímicas de oxidação e redução começam a ocorrer no ânodo e no cátodo, respectivamente. Tais reações podem ser governadas por fenômenos associados à eletrólise, que, por sua vez, dependem da ddp aplicada. Por meio das leis estabelecidas por Faraday (Equação 2), o consumo de elétrons é associado à quantidade total de substâncias reagentes. Tal fato, em eletrocoagulação, está diretamente relacionado ao desgaste do eletrodo (corrosão) no processo de geração do agente coagulante. Isso significa que a geração de íons metálicos em solução está intimamente relacionada à carga, que, por sua vez, pode ser controlada pela corrente obtida. Assim, a corrente medida por um multímetro em um processo de eletrocoagulação é, a princípio, proporcional a quantidade de íons metálicos carregados gerado em solução (FORNARI, 2007). É possível quantificar a massa do eletrodo (*m*) consumida durante a eletrólise, pela Equação 2:

$$m = \frac{i \cdot t \cdot M}{F \cdot n}$$

Equação 2

Onde:

- m = massa do eletrodo (g);
- i = corrente elétrica (A);
- t = tempo de aplicação da corrente (s);
- M = massa molar do elemento principal do eletrodo (g.mol⁻¹);
- n = número de elétrons na oxidação do elemento do ânodo;
- F = constante de Faraday (96485,34 C.mol⁻¹).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para obter uma quantidade suficiente de nanopartículas para os ensaios de eletrocoagulação e simular um efluente hipotético, diferentes vias de síntese de nanopartículas de prata foram em um primeiro momento desenvolvidas. As nanopartículas sintetizadas foram em seguida caracterizadas, no sentido de confirmar a existência em solução do escopo desta pesquisa. Por fim, elementos ligados ao tratamento por eletrocoagulação são apresentados.

4.1 Síntese de Nanopartículas de Prata

Com o interesse em desenvolver distintas vias de síntese para estimar a eficiência do tratamento, como indicado anteriormente, inicialmente, foi estudada uma via de síntese similar àquelas produzidas em laboratórios comerciais. Neste sentido encontramos, através da empresa Sigma-Aldrich, AgNPs comerciais em soluções aquosas com tamanhos de 10, 20 e 40 nm +/- 4 nm (vendidas separadamente), apresentando uma concentração de 0,02 mg/mL +/- 5% e contendo citrato de sódio como agente estabilizante, o agente redutor não foi informado. Estas nanopartículas foram utilizadas como padrão no sentido de caracterizar comparativamente as nanopartículas sintetizadas. Utilizar nanopartículas comerciais apenas como referência explica-se também pelo alto custo das mesmas e pela necessidade de grandes volumes nesta pesquisa.

Interessou-se desta forma em desenvolver duas vias de síntese através do citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) como agente estabilizante, a primeira delas (Via A) utilizou como fonte de íons de prata o nitrato de prata (AgNO_3) e o citrato de sódio exerceu concomitantemente as funções de agente redutor e de agente estabilizante, já a segunda via estudada (Via B) utilizou a mesma fonte de íons de prata e o citrato de sódio como agente estabilizante, no entanto o agente redutor utilizado neste caso foi o borohidreto de sódio (NaBH_4).

Recentemente métodos biossintéticos empregando agentes redutores naturais, como polissacarídeos e microrganismos, dentro da denominada química verde, emergiram como uma alternativa simples e viável aos processos químicos de síntese mais complexos para obter nanopartículas (KHOLUD, ABOU e ALA`A, 2010). Interessado nestas vias emergentes de síntese, um terceiro método foi desenvolvido utilizando um monossacarídeo como agente redutor (Via C), o D-

Glucose, neste caso alterou-se o agente estabilizante com o objetivo de estimar a mudança completa dos reagentes sobre a eficiência de tratamento por EC, ou seja, foi utilizado o pirofosfato de sódio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), o nitrato de prata foi mantido como fonte de íons de prata.

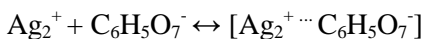
Na tentativa de comparar com maior segurança os dados obtidos, consoante ao tratamento por eletrocoagulação, uma quarta, e última, via de síntese foi desenvolvida na pesquisa (Via D), esta fez o uso do pirofosfato de sódio ainda como agente estabilizante, porém o agente redutor utilizado neste caso foi o borohidreto de sódio, o nitrato de prata foi novamente utilizado como fonte de íons de prata. A Tabela 1 mostra em resumo as vias sintetizadas.

Tabela 1: Resumo das vias de sintetizadas.

	Via A	Via B	Via C	Via D
Agente Redutor	Citrato de Sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)	Borohidreto de Sódio (NaBH_4)	D-glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)	Borohidreto de Sódio (NaBH_4)
Agente Estabilizante	Citrato de Sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)	Citrato de Sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)	Pirofosfato de Sódio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)	Pirofosfato de Sódio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)
Fonte de Prata	Nitrato de Prata (AgNO_3)	Nitrato de Prata (AgNO_3)	Nitrato de Prata (AgNO_3)	Nitrato de Prata (AgNO_3)

4.1.1 Via A : Citrato

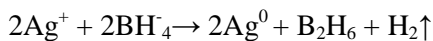
Este método vem sendo reportado em diversas pesquisas referenciadas no método de Turkevich (KRUTYAKOV, KUDRINSKIY e LISICHKIN, 2008). Uma particularidade deste é baseada sobre o fato de que o citrato de sódio age simultaneamente como agente redutor e agente estabilizante. Isto implica em uma regulação cuidadosa da concentração utilizada de reagentes, pois uma leve variação afeta simultaneamente a taxa de redução do nitrato de prata e a aglomeração das nanopartículas (KRUTYAKOV, KUDRINSKIY e LISICHKIN, 2008). A Reação 13 mostra a complexação das nanopartículas de prata com o citrato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$) por esta via (JIANG, CHEN e YU, 2010):



Neste sentido, o procedimento baseou-se no aquecimento seguido de resfriamento rápido da amostra, ou seja, em um erlenmeyer e sob agitação constante, os reagentes nitrato de prata (Riedel-de Haën, *purum p.a.* $\geq 99,8\%$) e citrato de sódio dihidratado (Fluka Chemika, *purum p.a.* $\geq 99,0\%$) foram acrescentados em uma solução de 2L de água ultrapura, resultando em uma concentração de 1mM e 3 mM, respectivamente, a solução foi aquecida até 70°C, totalizando 2 horas de síntese a partir do aumento da temperatura até sua estabilização. O resfriamento foi brusco, colocando o erlenmeyer em contato com água à temperatura ambiente. A solução foi preservada sob refrigeração (4°C) e protegida da luminosidade em frasco âmbar.

4.1.2 Via B : Borohidreto de Sódio e Citrato

O desenvolvimento desta via baseou-se no trabalho publicado por Pinto *et al.* (2010) (PINTO, FERREIRA e PEREIRA, 2010). Sua metodologia mostrou-se rápida e de fácil manipulação dos parâmetros, nela, em um erlenmeyer com uma solução de 2L de água ultrapura, sob agitação constante à temperatura ambiente (22 °C) e protegido da luminosidade com papel alumínio, foram acrescentados os reagentes nitrato de prata (Riedel-de Haën, *purum p.a.* $\geq 99,8\%$) e citrato de sódio dihidratado (Fluka Chemika, *purum p.a.* $\geq 99,0\%$), resultando em uma concentração final respectivamente de 0,25 mM e 0,25 mM, a solução permaneceu sob agitação por 60 segundos e em seguida foram acrescentados 1,5 mL de borohidreto de sódio (Aldrich, *purum p.a.* $\geq 98,0\%$) à 2,5 mM, após 60 segundos a amostra foi removida da agitação e conservada sob refrigeração (4°C), protegida da luminosidade em frasco âmbar. A equação (adaptada) que descreve a redução dos íons de prata por meio do agente redutor é (SOBCZAK-KUPIEC, MALINA e ZIMOWSKA, 2011):



Reação 14

4.1.3 Via C : D-glucose e Pirofosfato

Shi *et al.* (2011) apresentam uma via sintética verde utilizando o D-glucose como espécie redutora e fosfato como agente estabilizante, ainda na presença de nitrato de prata (SHI, QI e WANG, 2011). Baseado

nesta pesquisa e em outras referências, a via apresentada neste item interessou-se em desenvolver um via, dita verde, utilizando também o D-glucose, mas desta vez o pirofosfato de sódio como agente estabilizante. Neste sentido, em um erlenmeyer, uma solução contendo 2L de água ultrapura foi aquecida sob agitação constante e protegida da luminosidade com papel alumínio até atingir uma temperatura constante de 90 °C, os reagentes nitrato de prata (Riedel-de Haën, *purum p.a.* \geq 99,8%), pirofosfato de sódio decahidratado e D-glucose (Janssen Chimica) foram acrescentados à solução resultando nas respectivas concentrações finais: 0,4 mM, 0,025 mM e 1,6 mM, e mantidos sob agitação por 1 hora e 30 minutos. Ao final da síntese a amostra foi removida da agitação e resfriada em contato com água à temperatura ambiente. A solução foi preservada sob refrigeração (4°C) e protegida da luminosidade em frasco âmbar.

4.1.4 Via D : Borohidreto de Sódio e Pirofosfato

No sentido de desenvolver uma via que utilizasse ainda o borohidreto de sódio como agente redutor, porém desta vez o pirofosfato de sódio como agente estabilizante, com o objetivo de identificar as interferências individuais de cada reagente nas diferentes formas de obtenção de nanopartículas, o desenvolvimento desta seguiu aproximadamente os procedimentos adotados no item 4.1.2. Destaca-se que esta via pode ser considerada como original por não ter sido encontrado na literatura trabalhos que indicassem a utilização destes reagentes.

Em um erlenmeyer com 2L de água ultrapura, sob agitação constante à temperatura ambiente (22 °C) e protegido da luminosidade com papel alumínio, foram acrescentados os reagentes nitrato de prata (Riedel-de Haën, *purum p.a.* \geq 99,8%) e pirofosfato de sódio decahidratado, resultando nas respectivas concentrações finais: 0,25 mM e 0,2 mM; a solução permaneceu sob agitação por 60 segundos e em seguida foi acrescentado 1 mL de borohidreto de sódio (Aldrich, *purum p.a.* \geq 98,0%) à 2,5 mM, após 30 segundos a amostra foi removida da agitação e conservada sob refrigeração (4°C), protegida da luminosidade em frasco âmbar.

4.2 Caracterização

Com o objetivo de verificar os resultados obtidos na síntese das nanopartículas de prata e ao mesmo tempo verificar a eficiência do tratamento por eletrocoagulação foi fundamental caracterizá-las e confirmar sua existência, ou ausência, do meio hipotético, assim como controlar os aspectos físico-químicos das amostras estudadas. Desta maneira foram utilizados os seguintes métodos nesta pesquisa.

a) Espectroscopia UV-Visível

Sua aplicabilidade destaca-se na análise qualitativa e principalmente quantitativa da presença de nanopartículas de Prata em solução após síntese e sua eventual redução após tratamento. Através desta instrumentação foi possível quantificar a massa de nanopartículas de prata em solução antes e após o tratamento por eletrocoagulação. Nesta pesquisa foi utilizado um espectrômetro UV-Visível Lambda 35 (Perkin Elmer), as cubetas empregadas foram todas em quartz para assegurar a análise espectral.

b) Microscopia Eletrônica de Varredura

A identificação dos parâmetros tais como tamanho e forma das nanopartículas sintetizadas foram realizadas principalmente por microscopia eletrônica de varredura (SEM, *Scanning Electron Microscope*). As soluções foram evaporadas em uma estufa a 50°C e caracterizadas por um microscópio JSM 6301F no Centro de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise (CMEBA, *Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microAnalyse*) situado na Universidade de Rennes 1 (França).

c) Espectrometria de Energia Dispersiva

Medidas de espectrometria de energia dispersiva (EDS, *Energy Dispersive Spectrometry*) forneceram análises qualitativas das dispersões sintetizadas. Através deste método foi possível verificar a presença da prata e dos elementos interferentes na síntese em solução e das espécies presentes após tratamento. Seu objetivo principal foi de analisar as relações elementares em massa das amostras.

As análises foram feitas em colaboração com o Centro de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise (CMEBA, *Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microAnalyse*) através de um microscópio eletrônico de varredura tradicional JSM 6400 destinado à observações EDS com o auxílio de um espectrômetro dispersivo de energia OXFORD LinkINCA.

d) Difusão Dinâmica da Luz

Para a aplicação deste método foi utilizado um DelsaTMNano (Beckman Coulter), do qual foi possível, através das dispersões sintetizadas, verificar a distribuição de tamanho das nanopartículas de prata em solução e identificar o diâmetro hidrodinâmico médio das mesmas.

e) Potencial Zeta

Utilizando um ZetaSizer Nano-ZS (Malvern Instruments) foi possível identificar a carga superficial das nanopartículas sintetizadas, um parâmetro fundamental para estimar a estabilidade (tendência à aglomeração) das dispersões de prata coloidal obtidas.

f) pH e Condutividade

Estes parâmetros mostram sua importância sobre o monitoramento dos aspectos físico-químicos das amostras sintetizadas e aquelas submetidas ao tratamento por eletrocoagulação. O aparelho Seven Multi (Mettler Toledo) permitiu a análise simultânea do pH e da condutividade.

g) Turbidez

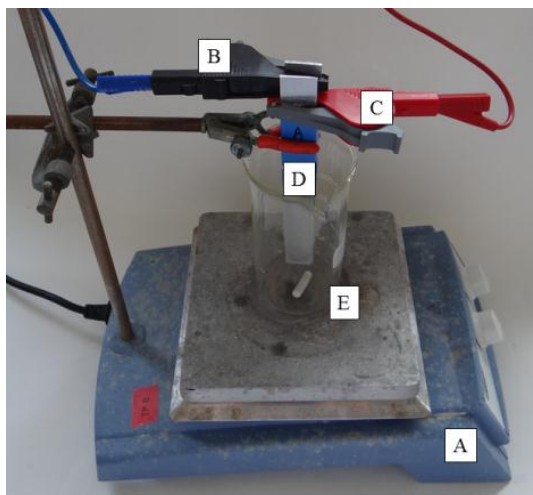
A turbidez é uma expressão da propriedade ótica que provoca a difusão e a absorção da luz preferencialmente do que a sua transmissão sem mudança de direção do raio luminoso através da amostra (CLESCERI, GREENBERG e EATON A. D., 1998). Esta medida permite estimar a interferência, indicando a presença, de outras espécies químicas no meio se não as nanopartículas de prata.

O aparelho utilizado foi um PC compact (Lovibond), dispositivo que utiliza o método nefelométrico e exprime seus resultados em NTU (*Nephelometric Turbidity Unit*).

4.3 Tratamento por Eletrocoagulação

Com o objetivo de estimar a eficiência de remoção de nanopartículas de prata por eletrocoagulação um sistema em batelada foi estruturado conforme mostra a Figura 4. Globalmente o sistema contou com uma placa com agitação magnética SB162 (STUART) para garantir a homogeneidade da amostra através de uma barra magnética em teflon, um béquer com capacidade para 250 mL, um par de eletrodos em alumínio e um gerador de corrente contínua MICROLAB Power Supply MX (Micronics-Systems).

Figura 4: Sistema de montagem de eletrocoagulação; A) Placa com agitação magnética, B) e C) Fios elétricos de conexão do cátodo e do ânodo ao gerador de corrente, D) Eletrodos em alumínio, E) Béquer de 250 ml com uma barra magnética.



Os eletrodos (ânodo e cátodo) de alumínio foram preparados cada um com 7,5 cm de comprimento, 2 cm de largura e 2 mm de espessura (dimensões imersas em solução), o afastamento entre eles de 2 cm foi garantido com uma peça em madeira para assegurar o isolamento elétrico entre o cátodo e o ânodo. Esta geometria foi utilizada como padrão em todos os ensaios realizados nesta pesquisa. Desta maneira foi possível realizar diversos tratamentos variando alguns parâmetros como o tempo e a intensidade para as diferentes vias de síntese obtidas.

Para assegurar a condutividade das amostras tratadas por eletrocoagulação foi utilizada uma concentração padrão em nitrato de sódio (5 mM) em todas as soluções que passaram pelo processo de tratamento estudado. A adição de sal está intimamente ligada à resistividade do meio, o que influencia diretamente na eficiência energética do processo eletroquímico.

Por fim, para que as amostras tratadas por eletrocoagulação fossem comparadas, estabeleceu-se um padrão com o uso de uma centrífuga Fisher Bioblock Scientific 1-6P (SIGMA), desta forma assegurou-se a análise apenas do sobrenadante e as interferências da concentração de nanopartículas de prata nos flocos formados foram excluídas, simulando uma decantação forçada. Neste sentido todos os resultados apresentados no item 5.2 foram obtidos após a centrifugação da amostra por 20 minutos à 5000 rpm.

Neste sentido foi possível realizar diversos ensaios de eletrocoagulação utilizando como parâmetros de eficiência de tratamento a remoção mássica de nanopartículas da solução ao longo do tempo, a quantidade mássica de lodo teórico gerado no processo (Equação 2) e o consumo de energia através da Equação 3:

$$E = V \cdot i \cdot \Delta t$$

Equação 3

Onde:

- E = energia (J);
- V = voltagem (V);
- i = corrente elétrica (A);
- Δt = tempo (s).

5 RESULTADOS

Neste capítulo destacam-se os resultados obtidos sobre a síntese das nanopartículas de prata e sua caracterização, assim como os dados referentes ao processo de tratamento por eletrocoagulação. Alguns dados são mostrados em anexos, o que não exclui sua importância na compreensão e interpretação dos resultados obtidos.

5.1 Síntese e Caracterização

O interesse principal da síntese de nanopartículas por diferentes vias foi, sobretudo, de desenvolver diferentes efluentes hipotéticos com características físico-químicas variadas, como dito anteriormente. A fim de validar os resultados obtidos ao longo do tratamento por eletrocoagulação a estabilidade temporal, a concentração das nanopartículas e outros parâmetros foram monitorados ao longo das vias sintéticas. Buscou-se uma amostra satisfatória para uso em testes de eletrocoagulação da seguinte forma: uma solução límpida, com uma presença mínima de turbidez para que os resultados do tratamento fosse diretamente ligados à presença de nanopartículas, com uma coloração amarela ou laranja (indicativo da presença de nanopartículas de prata) e um pico de absorvância próximo a 0,5 u.a. (unidade de absorvância) ou superior, para que representasse valores próximos à literatura (KHAN, KUMAR e ALDWAYYAN, 2011) (CUMBERLAND e LEAD, 2009) (CHOI, DENG e HU, 2008) (KANG, SON e KIM, 2011).

O desenvolvimento de uma via sintética exige alguns cuidados sobre o controle de temperatura, luminosidade, concentração, dispersão, entre outros parâmetros, os quais muitas vezes não são fáceis de dominar. Os resultados apresentados na Tabela 2 referem-se ao melhor cenário encontrado na síntese de nanopartículas de prata nas quatro vias de síntese desenvolvidas.

No que diz respeito à via de síntese A, a relação molar entre o nitrato de prata e o citrato de sódio utilizado foi de 1:3 (Item 4.1.1). O procedimento descrito no item 4.1.1 apresentou os melhores resultados em termos de turbidez, 5,2 NTU. Este parâmetro indica a presença de íons de prata não reduzidos, enquanto que soluções translúcidas confirma o fim da reação de síntese (KHEYBARI, SAMADI e FAZELI, 2010). Contudo, o pico de absorvância plasmônica em 409 nm,

característica de nanopartículas de prata (CHOI, DENG e HU, 2008), mostrou uma absorbância reduzida, 0,124 u.a. (Tabela 2).

Tabela 2: Características físico-químicas resultantes do processo de síntese de nanopartículas de prata.

	pH	Cond.	Tubidez	UV-visible		Pot. Zeta
	-	($\mu S/cm$)	(NTU)	λ_{max} (nm)	Abs (u.a)	(mV)
Via A	6,8	669,0	5,2	409	0,124	-45,9
Via B	6,0	72,8	4,2	389	0,445	-47,3
Via C	5,7	43,1	0,5	405	0,436	-34,3
Via D	8,4	77,9	0,0	402	0,912	-45,0

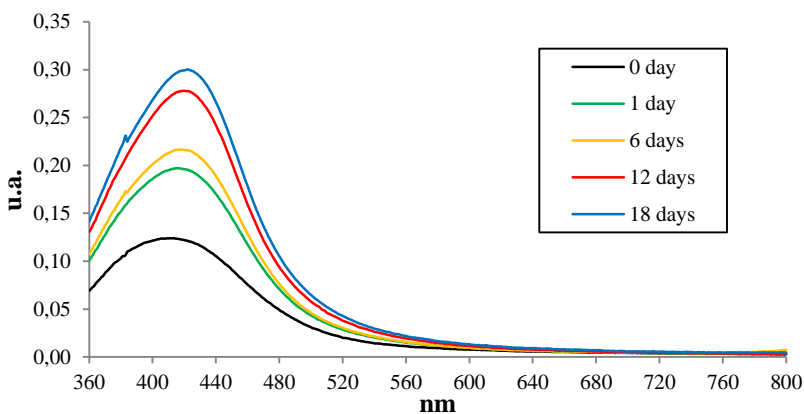
A banda de absorção de 350 a 600 nm é atribuída à ressonância plasmônica de superfície pela oscilação coletiva dos elétrons livres na banda de condução de nanopartículas de prata (DENG, SUN e ZHANG, 2008). Devido à excitação plasmônica, certas dispersões de nanopartículas metálicas apresentam bandas únicas ou picos. Destaca-se que a largura da banda é um bom indicador do tamanho das nanopartículas, ou seja, a medida que o tamanho das nanopartículas aumenta, o pico torna-se mais estreito com um aumento da intensidade e um estreitamento da banda plasmônica (CHOI, DENG e HU, 2008). Uma outra característica importante na análise do espectro UV-Vis, é o número e a posição dos picos, os quais dependem da forma das partículas, onde para uma partícula elíptica dois picos serão identificados em um espectro UV-Vis, enquanto que partículas de prata esféricas mostrarão apenas um pico em torno de 400 nm (CHOI, DENG e HU, 2008); o tamanho das nanopartículas também é ligado à frequência de oscilação da ressonância plasmônica, ou seja, ao comprimento de onda dominante em um espectro UV-Vis (BONIFÁCIO, 2006). Desta maneira, as partículas menores terão uma tendência a apresentar picos de ressonância plasmônica com comprimentos de onda inferiores em comparação às partículas maiores. Isto indica que quando há a formação de um plasmom sobre uma partículas, a oscilação dos elétrons tendem a deslocar o pico além do ponto de partida, decaindo exponencialmente com a distância segundo a sua superfície. Esta oscilação é chamada de campo elétrico evanescente. Se as partículas estão suficientemente próximas, os campos elétricos evanescentes podem interagir uns com os outros, gerando uma

ressonância em níveis energéticos menores (comprimento de ondas maiores), conduzindo assim a uma mudança de cores e aparição de novas bandas de absorção nos espectros eletrônicos (BONIFÁCIO, 2006). Desta forma, esta aproximação pode ser dada pela agregação das partículas, a forma (esférica, bastonetes, elíptica, etc.) ou simplesmente aumentando a concentração das mesmas no meio (SOBCZAK-KUPIEC, MALINA e ZIMOWSKA, 2011).

Outras relações molares foram verificadas nesta via, porém o controle da turbidez foi um fator limitante, ou seja, aquecimento acima de 70 °C e tempos de síntese superiores ao utilizado foram características fundamentais e de difícil manipulação para um resultado desejado nesta via, apresentando tendência a elevados valores de turbidez. O resfriamento rápido, através de água à temperatura ambiente, foi também uma característica importante - a redução da temperatura é um procedimento essencial para a mudança de comportamento do citrato de sódio, alterando sua função para um agente estabilizante - porém este procedimento torna-se difícil para grandes volumes de solução.

Outra característica monitorada nas vias de síntese estudadas foi a estabilidade temporal das soluções (Figura 5).

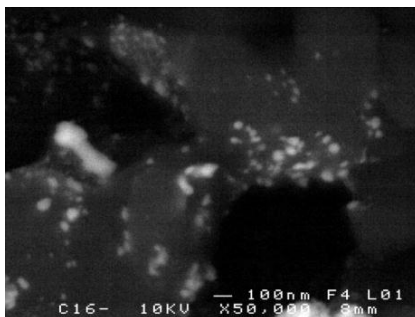
Figura 5: Estabilidade da solução de nanopartículas de prata sintetizadas pela via A. O dia 0 corresponde ao instante imediatamente após a síntese das nanopartículas.



A via A mostrou-se instável ao longo de 18 dias de monitoramento, seu pico de ressonância plasmônica alterou progressivamente, devido provavelmente à presença de ions de prata (refletida pela turbidez elevada) e à contínua reação do mesmo com o excedente em citrato de sódio ao longo dos dias monitorados. Observa-se que o dia 0 mostrado refere-se ao instante logo após o término da síntese das nanopartículas. Porém, com relação à tendência à aglomeração das partículas, o potencial Zeta registrado confirma a estabilidade da dispersão, $-45,9$ mV (Tabela 2).

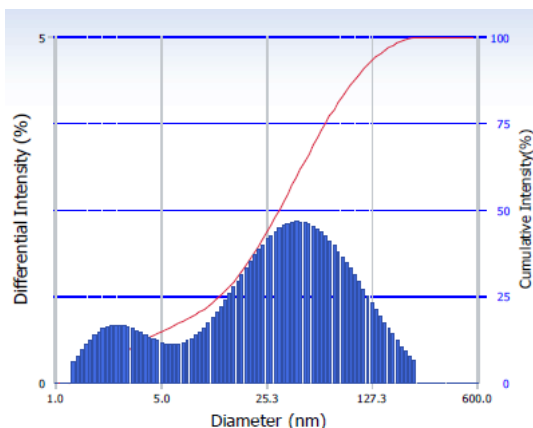
Com o objetivo de confirmar a escala nanométrica das partículas sintetizadas pela via A, foram realizadas duas caracterizações, SEM e DLS. A primeira mostra uma dispersão heterogênea (Figura 6), podendo ser visualizados tamanhos e formas diferentes, porém confirma a escala nanométrica das nanopartículas. As aglomerações presentes indicam provavelmente a aproximação das nanopartículas no preparo da amostra para a análise em microscopia eletrônica.

Figura 6: Imagem SEM das nanopartículas de prata sintetizadas pela via A.



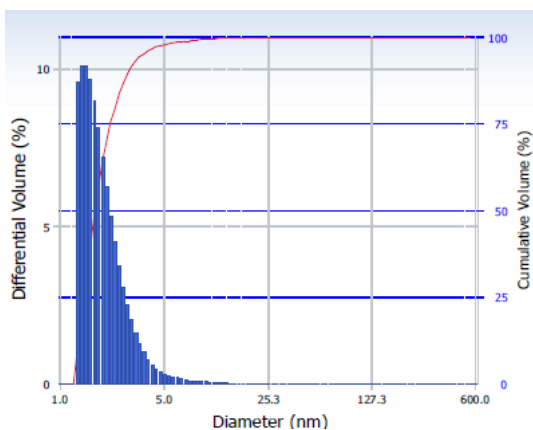
A segunda fornece a distribuição de tamanhos das nanopartículas sintetizadas com relação à intensidade de sinal difratado, observam-se dois picos de tamanhos diferentes (Figura 7), o primeiro com um diâmetro de $3,0 \pm 0,6$ nm e o segundo com um diâmetro de $54,7 \pm 23,2$ nm. O índice de polidispersividade (PI, *Polydispersity Index*) mostra uma dispersão heterogênea de 0,342, destaca-se que valores próximos a zero indicam uma monodispersão (partículas com tamanhos equivalentes), enquanto que valores elevados indicam uma tendência a dispersões heterogêneas.

Figura 7: Espectro DLS das nanopartículas de prata sintetizadas pela via A (distribuição de intensidade).



No entanto o mais importante a determinar na análise DLS é a distribuição do diâmetro pelo volume das nanopartículas (Figura 8).

Figura 8: Espectro DLS das nanopartículas de prata sintetizadas pela via A (distribuição de volume).



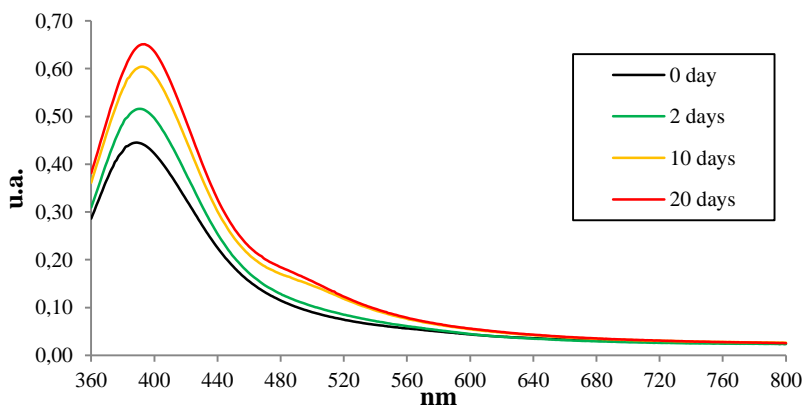
Este gráfico indica a proporção volumétrica entre os diferentes tamanhos de nanopartículas encontradas em solução, do qual pode ser observado uma quantidade considerável em volume de nanopartículas

possuindo diâmetros inferiores a 10 nm com relação às nanopartículas apresentando diâmetros superiores a 50 nm.

No que diz respeito à via de síntese B, os parâmetros anteriormente discutidos foram também analisados. Nesta via, ainda com o objetivo de reproduzir as nanopartículas comerciais, utilizando o citrato de sódio como agente estabilizante, foi possível atingir - para uma relação molar de 14:13:1 (Item 4.1.2) entre o sal de prata, o agente estabilizante e o agente redutor, respectivamente - um nível de turbidez reduzido (Tabela 2) e um pico de ressonância plasmônica próximo a 0,5 u.a., estes resultados mostraram-se satisfatórios. O potencial zeta registrado para esta via foi de -47,3 mV (Tabela 2), indicando uma dispersão estável.

A Figura 9 mostra a estabilidade temporal das nanopartículas de prata sintetizadas pela via B, o aumento em absorção no espectro UV/Vis indica novamente uma provável presença de íons de prata e excesso de citrato de sódio na solução, o que leva à contínua síntese de nanopartículas ao longo do tempo.

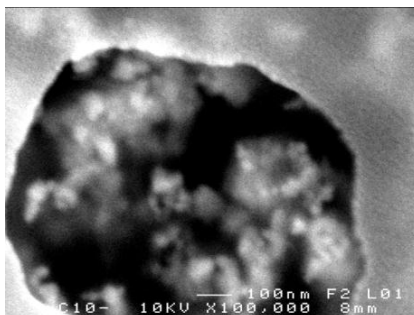
Figura 9: Estabilidade da solução de nanopartículas de prata sintetizadas pela via B. O dia 0 corresponde ao instante imediatamente após a síntese das nanopartículas.



A presença de um segundo pico na região entre 460 e 500 nm a partir do décimo dia é indicativo da aglomeração das nanopartículas devido à falta de agente estabilizante para a quantidade de nanopartículas formadas.

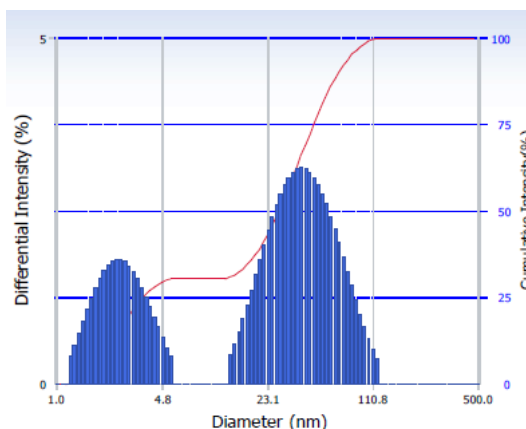
Analisando as imagens obtidas em SEM (Figura 10) é possível confirmar a presença de partículas em escala nanométrica, apesar da resolução da imagem não favorecer a identificação exata do tamanho e forma das nanopartículas.

Figura 10: Imagem SEM das nanopartículas de prata sintetizadas pela via B.



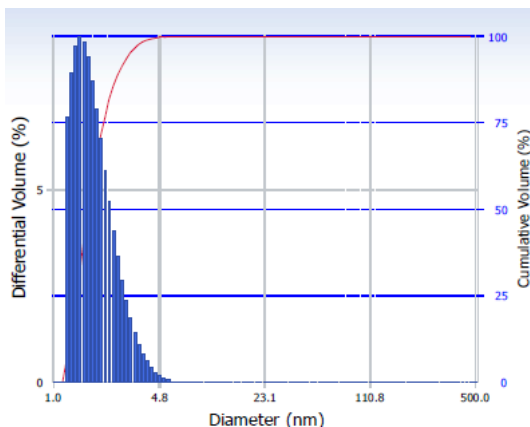
Porém a análise DLS confirma o diâmetro hidrodinâmico de dois picos, o primeiro com $2,7 \pm 0,5$ nm e o segundo com $43,7 \pm 11,0$ nm, esta dispersão apresentou um PI de 0,365 (Figura 11).

Figura 11: Espectro DLS das nanopartículas de prata sintetizadas pela via B (distribuição de intensidade).



A análise da distribuição de tamanho pelo volume mostra uma predominância de nanopartículas com diâmetros inferiores a 10 nm (Figura 12).

Figura 12: Espectro DLS das nanopartículas de prata sintetizadas pela via B (distribuição de volume).

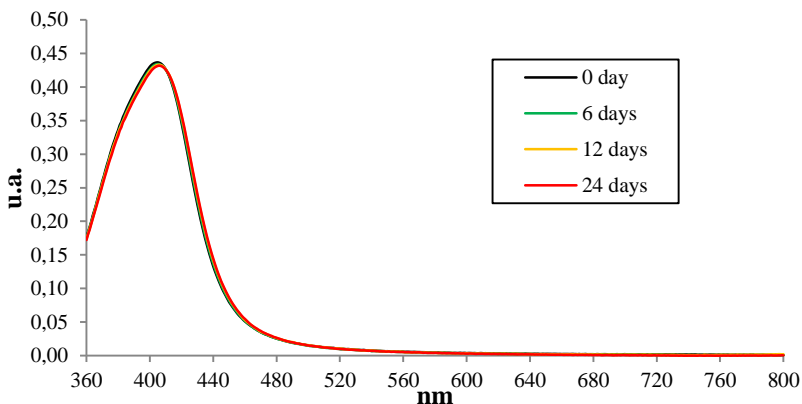


Atingido o objetivo inicial de obter uma via de síntese similar aos padrões comerciais obtidos, interessou-se em desenvolver um via de síntese que utilizasse agentes químicos distintos daqueles utilizados nas vias A e B, neste sentido desenvolveu-se a via de síntese C.

Utilizando uma relação molar de 16:1:65 (Item 4.1.3) entre o sal de prata, o agente estabilizante e o agente redutor, respectivamente, seu nível de turbidez e pico de ressonância plasmônica (Tabela 2) mostraram-se satisfatório para o objetivo da pesquisa, assim como a estabilidade da dispersão, representada pelo potencial Zeta, -34,3 mV (Tabela 2).

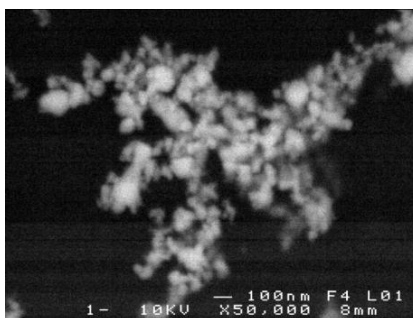
A análise temporal desta via mostrou-se ao longo de 24 dias uma estabilidade notória, como mostra a Figura 13.

Figura 13: Estabilidade da solução de nanopartículas de prata sintetizadas pela via C. O dia 0 corresponde ao instante imediatamente após a síntese das nanopartículas.



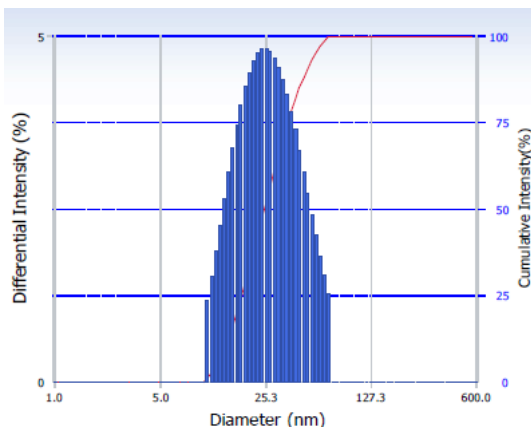
Em termos de imagem e distribuição de tamanho das nanopartículas obtidas na via C, observa-se na Figura 14 um aglomerado de partículas, confirmando a escala nanométrica da solução.

Figura 14: Imagem SEM das nanopartículas de prata sintetizadas pela via C.



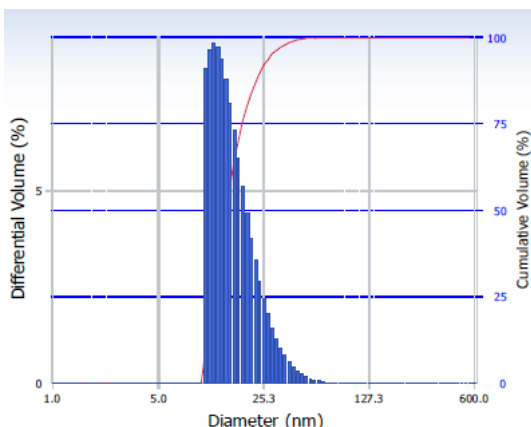
A análise DLS indicou a presença de um único pico em $28,7 \pm 6,7$ nm (Figura 15), o que mostrou um PI de 0,312, tendência à uma dispersão heterogênea.

Figura 15: Espectro DLS das nanopartículas de prata sintetizadas pela via C (distribuição de intensidade).



A análise deste método com relação à distribuição volumétrica confirma a predominância de nanopartículas com diâmetros inferiores a 30 nm (Figura 16).

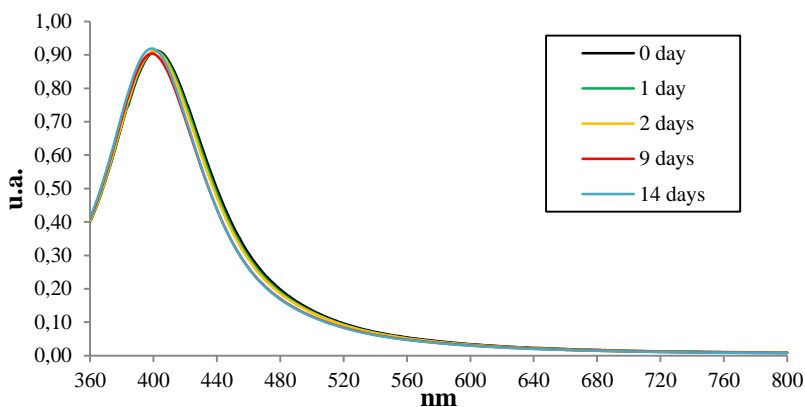
Figura 16: Espectro DLS das nanopartículas de prata sintetizadas pela via C (distribuição de volume).



No sentido de validar os resultados obtidos no tratamento por eletrocoagulação a quarta via (via D), utilizando como agente redutor o borohidreto de sódio e pirofosfato de sódio como agente estabilizante,

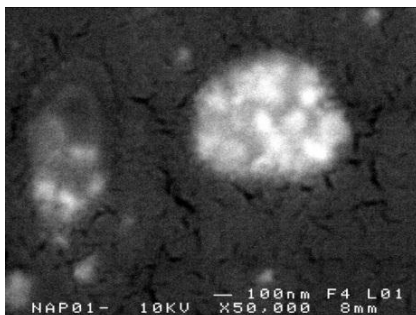
mostrou novamente uma estabilidade temporal importante em 14 dias de monitoramento como mostra a Figura 17. Nesta via foi utilizado uma relação molar de 20:16:1 (Item 4.1.4) entre o sal de prata, o agente estabilizante e o agente redutor, respectivamente, onde a turbidez e o pico de absorvância desta via mostraram os melhores resultados em comparação às demais vias desenvolvidas (Tabela 2). O potencial Zeta da solução indicou novamente uma dispersão de partículas estáveis, -45,0 mV (Tabela 2).

Figura 17: Estabilidade da solução de nanopartículas de prata sintetizadas pela via D. O dia 0 corresponde ao instante imediatamente após a síntese das nanopartículas.



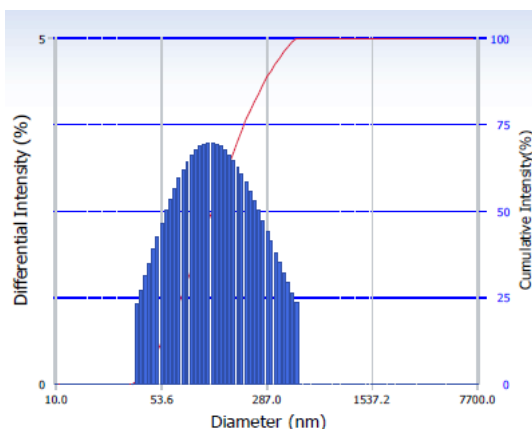
De acordo com a imagem em SEM (Figura 18) é possível identificar um aglomerado de nanopartículas recobertas por uma fina camada, a qual pode ser devido ao agente estabilizante da solução. A confirmação da distribuição de tamanho e da escala nanométrica das partículas foi realizada por DLS (Figura 19), onde um PI de 0,211 apontou a presença de um pico a 154,1 +/- 50,5 nm.

Figura 18: Imagem SEM das nanopartículas de prata sintetizadas pela via D.



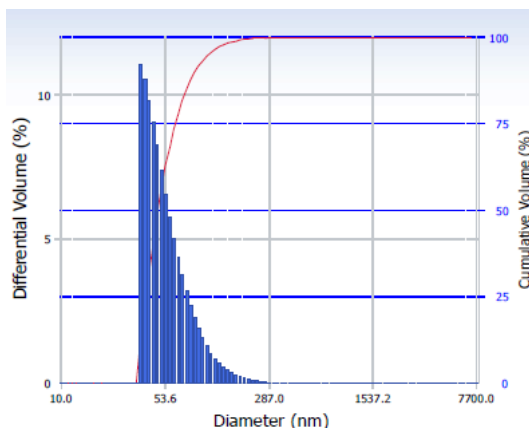
Através destes dados observa-se que a presença de nanopartículas de prata não pode ser assegurada com segurança, no entanto, sabendo que este método fornece o diâmetro da partícula aliado ao agente estabilizante ao seu redor, conclui-se que existe ainda a probabilidade da síntese desenvolvida ter resultado em nanopartículas com diâmetros inferiores a 100 nm.

Figura 19: Espectro DLS das nanopartículas de prata sintetizadas pela via D (distribuição de intensidade).



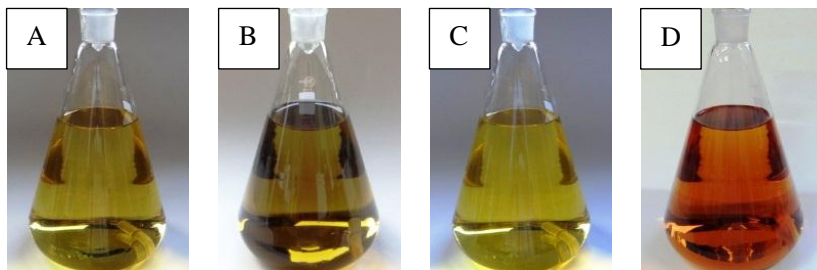
No entanto, a análise diferencial volumétrica confirma a presença de nanopartículas com diâmetros hidrodinâmicos de até 40 nm (Figura 20).

Figura 20: Espectro DLS das nanopartículas de prata sintetizadas pela via D (distribuição de volume).



O resultado colorimétrico das quatro vias de síntese discutidas podem ser visualizadas na Figura 21. Percebe-se a predominância da coloração amarela nas vias A, B e C, o que indica a formação de nanopartículas de prata (SOBCZAK-KUPIEC, MALINA e ZIMOWSKA, 2011). A coloração da via D aproximou-se do laranja devido ao elevado pico de absorção UV/Vis, e consequentemente a uma elevada concentração de nanopartículas de prata. Sobczak-Kupiec *et al.* (2011) confirma em sua pesquisa que a alteração da coloração das amostras está ligada, dentre outros fatores, ao aumento da concentração de nanopartículas de prata de mesmo tamanho, ou seja, o aumento da concentração de nanopartículas de prata de tamanho similar (SOBCZAK-KUPIEC, MALINA e ZIMOWSKA, 2011). Ao longo da síntese em concentrações diferentes a cor das amostras pode mudar do amarelo até o marrom, passando pelo verde escuro. As mudanças de cor podem igualmente estar ligadas à forma das nanopartículas (LIZ-MARZÁN, 2006). O Anexo 1 mostra o espectro de absorção UV/Vis de cada amostra no dia 0 de síntese.

Figura 21: Resultados visuais das quatro vias de síntese estudadas: A) Via A, B) Via B, C) Via C e D) Via D.



Um outro procedimento de caracterização realizado nas vias de síntese apresentadas anteriormente foi a análise elementar das soluções através de EDS. O Tabela 3 destaca a proporção mássica e atômica do meio onde encontram-se as nanopartículas de prata, confirmando a presença dos respectivos agentes estabilizantes e a composição das nanopartículas sintetizadas. No Anexo 2 podem ser visualizados os espectros EDS obtidos de cada amostra.

Tabela 3: Porcentagem mássica e atômica dos espectros EDS obtidos para as vias de síntese estudadas.

Via A			Via B		
<i>Elem.</i>	% <i>Massa</i>	% <i>Atom.</i>	<i>Elem.</i>	% <i>Massa</i>	% <i>Atom.</i>
C	8,70	17,1	C	18,15	29,46
O	42,31	62,4	O	46,93	57,18
Na	12,19	12,5	Na	10,57	8,96
Ag	36,81	8,0	Ag	24,35	4,40

Via C			Via D		
<i>Elem.</i>	% <i>Massa</i>	% <i>Atom.</i>	<i>Elem.</i>	% <i>Massa</i>	% <i>Atom.</i>
C	10,62	26,3	O	58,56	70,7
O	29,03	54,0	Na	27,03	22,7
P	4,46	4,3	P	8,99	5,6
Ag	55,89	15,4	Ag	5,42	1,0

5.2 Tratamento por eletrocoagulação

Os dados discutidos neste item descrevem as constatações referentes ao tratamento de nanopartículas de prata por eletrocoagulação, sintetizadas pelas quatro vias descritas anteriormente. De um modo geral interessou-se em identificar a aplicabilidade deste tratamento, variando-se alguns parâmetros como intensidade de corrente elétrica e tempo de tratamento, sobre as diferentes soluções sintetizadas, o que mostrou resultados distintos e particulares para cada uma delas ao longo da pesquisa. Nos tópicos que se seguem são apresentados os resultados obtidos.

5.2.1 Eletrocoagulação

Com o objetivo de verificar a eficiência do tratamento proposto por essa pesquisa, interessou-se em analisar inicialmente o comportamento do processo sobre as soluções sintetizadas e em seguida analisar a influência de determinados reagentes sobre a eletrocoagulação. Neste sentido, serão discutidos sequencialmente os resultados para as vias estudadas.

5.2.1.1 Via A

O procedimento inicial para verificar a aplicabilidade do tratamento por eletrocoagulação realizou-se através do monitoramento do espectro de ressonância plasmônica da solução ao longo do tempo de tratamento, principal parâmetro indicativo de remoção das nanopartículas em solução, e eficiência. Neste sentido, aplicando-se uma corrente de 0,3 A ao longo de 85 minutos, foi possível registrar três comportamentos curiosos: um aumento do pico de absorvância UV/Vis da amostra (Figura 23), a ausência visivelmente de $\text{Al}(\text{OH})_3$ insolúvel na solução até 70 minutos de tratamento e a formação de um precipitado no ânodo da célula eletrolítica. A Tabela 4 mostra os parâmetros operacionais utilizados neste tratamento.

A ausência de flocos e, conseqüentemente, da produção de $\text{Al}(\text{OH})_3$ até 70 minutos de tratamento, pode ser explicado através da curva de solubilidade (Anexo 3). Esta curva mostra que em presença de citrato, a formação de hidróxido de alumínio em meio aquoso será modificada, em outras palavras, tomando em conta a concentração de 3 mM de citrato de sódio, a mesma utilizada na via sintética A, pode-se

concluir que a precipitação do hidróxido de alumínio irá ocorrer em pH elevados ($\text{pH} \approx 10$) somente em concentrações superiores de alumínio com relação ao meio em ausência de citrato. Isto significa que a precipitação só irá ocorrer uma vez que o citrato for totalmente consumido pela sua complexação com o alumínio. Neste sentido a formação de flocos, e então a eficiência de eliminação de nanopartículas é ligada à duração do tratamento, à quantidade em AL^{3+} produzida pelo ânodo, ao pH e essencialmente à concentração de citrato.

Neste sentido somente após 85 minutos de tratamento pôde ser observada uma queda significativa do pico de ressonância plasmônica da amostra, 98,57% (Tabela 4). Para interpretar esta queda com confiança foi necessário estabelecer o limite de detecção do espectrômetro utilizado. Foi então realizado um ensaio utilizando as soluções comerciais padrões, tendo como objetivo identificar em que diluição da amostra, e por consequência em que concentração de nanopartículas de prata, ainda poderia ser identificado um pico de ressonância plasmônica, o resultado mostrou que picos com até 0,001 u.a. ainda poderiam ser identificados, o que representava um concentração de 7,8 $\mu\text{g/L}$ em prata coloidal. Neste sentido, valores abaixo de 0,001 u.a. não poderiam ser interpretados como uma presença de nanopartículas de prata.

Tabela 4: Parâmetros e resultados obtidos ao longo do tratamento por eletrocoagulação da via A.

t (min)	I (A)	V (V)	pH		Condutividade ($\mu S/cm$)		³ Absorbância	
			¹ Ini.	² Fin.	¹ Ini.	² Fin.	$\lambda_{max}(nm)$	Abs(u.a.)
10	0,3	16	7,0	8,7	1078	991	418	0,381
20	0,3	15	7,0	9,0	1078	987	422	0,526
30	0,3	14	7,0	9,1	1078	970	422	0,688
40	0,3	16	7,0	9,2	1078	941	422	0,806
50	0,3	25	7,0	9,1	1078	935	418	0,774
60	0,3	90	7,0	9,0	1078	932	418	0,720
70	0,3	110	7,0	9,0	1078	904	417	0,654
80	0,3	150	7,0	8,8	1078	866	417	0,026
85	0,3	200	7,0	8,6	1078	860	417	0,004
Referência							423	0,252

1: valores após a adição de $NaNO_3$.

2: valores após o tratamento por eletrocoagulação.

3: valores do pico de ressonância plasmônica após centrifugação.

Desta maneira, conclui-se que a redução obtida ao longo de 85 minutos se comparado à curva de diluição feita com as nanopartículas comerciais padrão pode representar uma concentração final de 31 µg/L (Equação 4) em prata coloidal segundo a absorvância de 0,004 u.a.. Esta relação foi obtida verificando que os coeficientes angulares da função de primeiro grau das curvas de diluição das nanopartículas de prata padrão apresentadas no Anexo 4.1, no Anexo 4.2 e no Anexo 4.3 mostraram-se aproximadamente constantes para 10, 20 e 40 nm de diâmetro, o que permitiu extrapolar as relações para as nanopartículas sintetizadas. Neste sentido foi estabelecida a seguinte função através da média aritmética dos coeficientes para identificar a concentração na solução:

$$\text{Abs} = 0,1289.C$$

Equação 4

Onde:

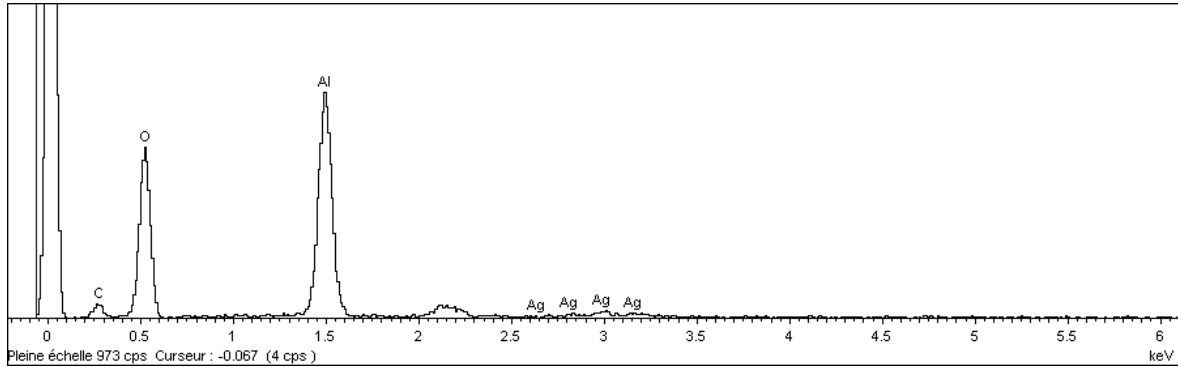
Abs = absorvância UV-Vis (u.a.);

C = concentração de nanopartículas de prata (mg/L);

Observou-se também ao longo do tratamento uma quantidade importante de precipitado fixo ao ânodo, indicando uma tendência à ocorrência de um fenômeno similar à anodização, o que levou ao aumento significativo da diferença de potencial ao final do ensaio, refletindo um forte consumo de energia no tratamento, $8,0 \cdot 10^5$ J (Equação 3).

Não foi possível verificar com precisão a estrutura molecular deste precipitado, porém sua análise EDS (Figura 22) confirmou a presença de alumínio e oxigênio, com uma porcentagem mássica de 23,15% e 61,86%, respectivamente, o que pode indicar a precipitação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ sobre o ânodo, no que diz respeito à relação molar entre o alumínio e o oxigênio desta espécie. Outra hipótese a ser confirmada é a possibilidade de formação de espécies poliméricas do alumínio junto ao eletrodo. Esta observação levanta mais uma problemática ao tratamento de nanopartículas de prata por eletrocoagulação, a dificuldade em manter em solução as espécies químicas do alumínio.

Figura 22: Espectro EDS do precipitado coletado no anodo da célula eletrolítica.



De um modo geral o resultado mais importante na eletrocoagulação da via em meio citrato foi o aumento da absorbância do espectro UV/Vis na banda de absorção plasmônica típica da prata (Figura 23, Figura 24 e Tabela 4), indicando uma possível formação de novas nanopartículas no meio.

Figura 23: Evolução do pico de ressonância plasmônica ao longo do tempo no tratamento por eletrocoagulação da via A.

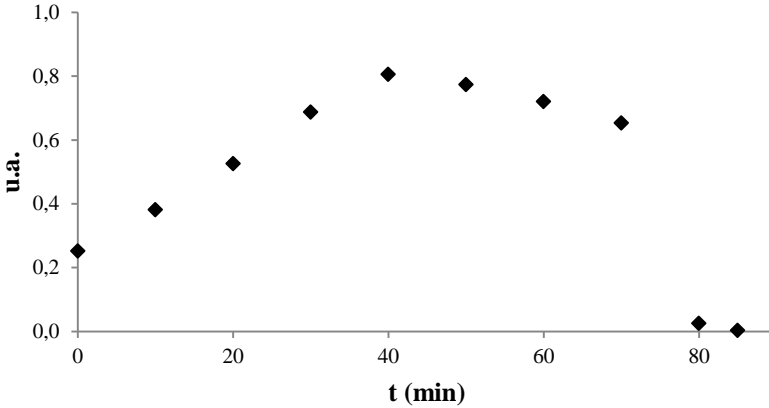
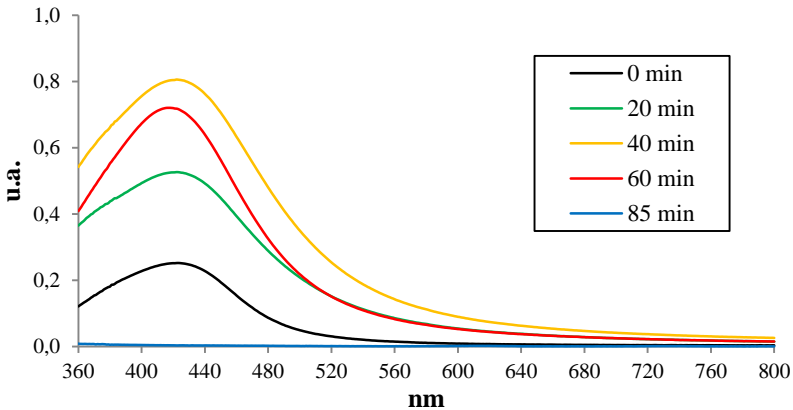


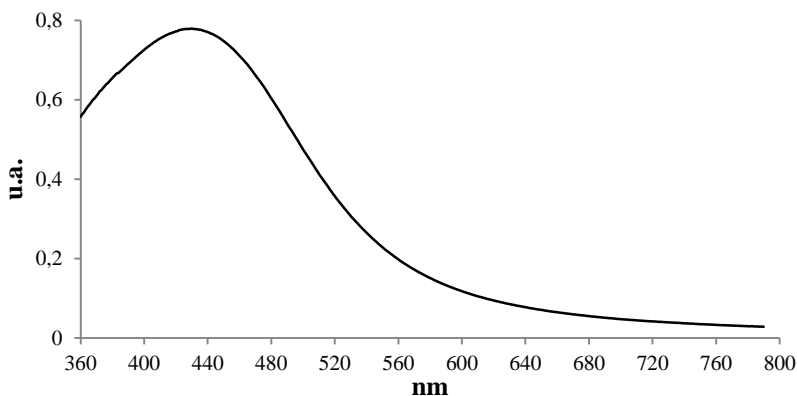
Figura 24: Evolução do espectro de ressonância plasmônica ao longo do tempo durante o tratamento por eletrocoagulação da via A.



Esta hipótese pôde ser confirmada em um ensaio isolado onde em 200 mL de água ultra-pura foram colocadas as mesmas concentrações de citrato de sódio dihidratado (3 mM) e de nitrato de prata (1 mM) utilizadas na via A, e procedeu-se a eletrocoagulação da solução por 20 minutos a uma intensidade de 0,3 A, acrescentando-se sempre nitrato de sódio (5 mM) e não aquecendo previamente a solução.

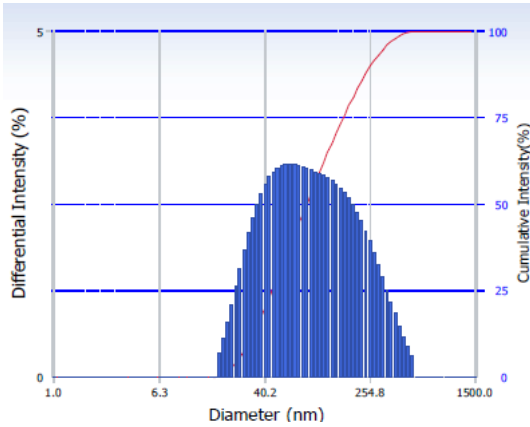
O resultado deste ensaio é apresentado na Figura 25, nela observa-se um pico à 430 nm e uma absorvância de 0,780 u.a., o que indica a possibilidade da formação de partículas de prata.

Figura 25: Espectro de ressonância plasmônica com o objetivo de confirmar a produção de nanopartículas de prata.



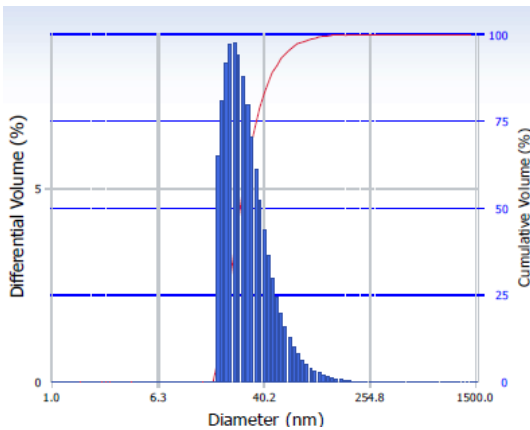
Para confirmar o tamanho das partículas obtidas a análise DLS mostrou um diâmetro hidrodinâmico de 122,0 +/- 50,3 nm e um PI de 0,309 (Figura 26), desta forma, considerando ainda que este diâmetro é dado pela partícula aliada à espessura referente ao agente estabilizante, pode-se concluir, mas não confirmar, que há chances da produção de nanopartículas durante a eletrocoagulação.

Figura 26: Espectro DLS para a confirmação da produção de nanopartículas de prata (distribuição de intensidade).



A análise diferencial volumétrica, no entanto, pode assegurar com maior segurança a presença de nanopartículas com tamanhos inferiores a 50 nm em solução (Figura 27).

Figura 27: Espectro DLS para a confirmação da produção de nanopartículas de prata (distribuição de volume).



5.2.1.1 Via B

Seguindo o mesmo princípio apresentado para a via A, interessou-se novamente em observar o comportamento do tratamento por eletrocoagulação e a variação do espectro de ressonância plasmônica ao longo do tempo para a via B. Os resultados obtidos mostraram que a precipitação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ foi observada em tempos de tratamento menores devido à reduzida concentração de citrato de sódio dihidratado (0,25 mM), em comparação aos resultados discutidos anteriormente. Neste cenário foi possível verificar a formação de flocos, traduzidas pela precipitação de $\text{Al}(\text{OH})_3$, seguida pela flotação. A teoria explica que as microbolhas do gás hidrogênio produzidas no cátodo (Reação 5) juntam-se aos aglomerados, propiciando a flotação das substâncias em suspensão, formando o lodo no processo. Destaca-se que a eletroflotação é favorecida também pelas menores distâncias entre os eletrodos, devido ao movimento ascensional do gás hidrogênio (BARBOSA e TERAN, 2009).

Aplicando uma intensidade de corrente de 0,3 A foi possível observar que em 8 minutos de tratamento a banda plasmônica já mostrava uma redução de 20,5%. Desta maneira, conclui-se que a redução obtida ao longo de 11 minutos de tratamento para a via B mostrou uma eliminação de 98,65% em massa de nanopartículas (Tabela 5), este valor representar uma concentração residual de 0,08 mg/L (Equação 4).

Tabela 5: Parâmetros e resultados obtidos ao longo do tratamento por eletrocoagulação da via B.

t (min)	I (A)	V (V)	pH		Condutividade ($\mu S/cm$)		³ Absorbância	
			¹ Ini.	² Fin.	¹ Ini.	² Fin.	$\lambda_{max}(nm)$	Abs(u.a.)
1	0,3	40	6,1	6,9	487	485	399	0,902
2	0,3	36	6,1	7,5	487	480	402	0,856
3	0,3	35	6,1	7,7	487	476	404	0,850
4	0,3	34	6,1	8,4	487	474	405	0,835
5	0,3	33	6,1	8,5	487	468	404	0,851
6	0,3	33	6,1	8,5	487	464	405	0,828
7	0,3	33	6,1	8,5	487	465	407	0,852
8	0,3	33	6,1	8,6	487	463	407	0,800
9	0,3	34	6,1	8,6	487	461	407	0,620
10	0,3	34	6,1	8,6	487	458	408	0,149
11	0,3	35	6,1	8,6	487	456	408	0,011
12	0,3	38	6,1	8,6	487	453	408	0,001
Referência							395	0,780

1: valores após a adição de $NaNO_3$.

2: valores após o tratamento por eletrocoagulação.

3: valores do pico de ressonância plasmônica após centrifugação.

Em 12 minutos os resultados atingiram valores abaixo do limite de detecção no espectrômetro, o que indicou uma redução de no mínimo 99,87% de nanopartículas de prata (Figura 28 e Figura 29), com um consumo de energia de $3,0 \cdot 10^3$ J (Equação 3).

Figura 28: Evolução do pico de ressonância plasmônica ao longo do tempo no tratamento por eletrocoagulação da via B.

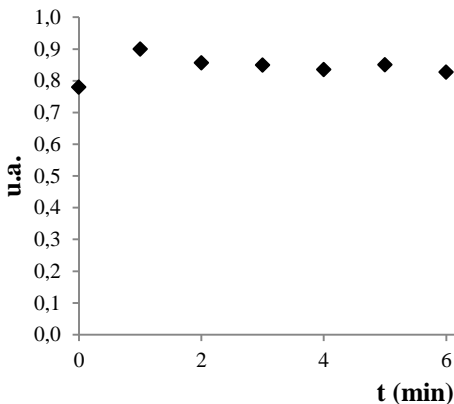
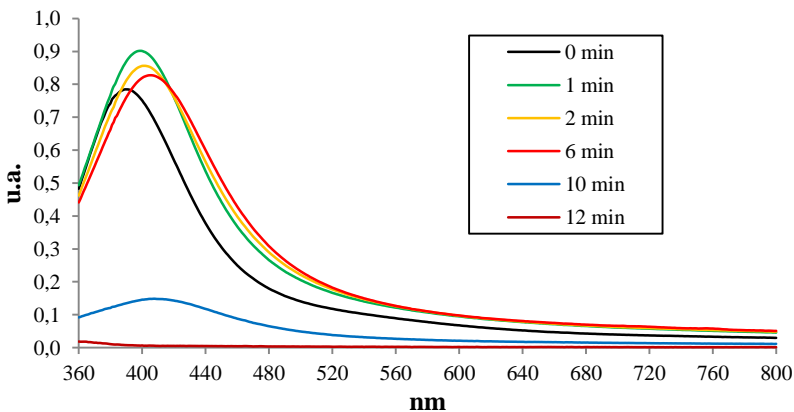


Figura 29: Evolução do espectro de ressonância plasmônica ao longo do tempo durante o tratamento por eletrocoagulação da via B.



5.2.1.2 Via C

Os resultados obtidos na eletrocoagulação da via C mostraram uma diferença significativa quanto aos resultados discutidos anteriormente. Esta via, apesar de mostrar uma estabilidade temporal importante (Figura 13), em menos de 1 minuto de tratamento já apresentava redução acima de 97 % em absorbância Tabela 6. Este comportamento pode ser explicado pelo baixo valor do potencial Zeta registrado para a via C, e conseqüentemente a rápida tendência à desestabilização e precipitação das nanopartículas atribuída, sobretudo, à alteração da força iônica do meio com a presença, dentre outros produtos advindos da eletrocoagulação, do nitrato de sódio adicionado para garantir a condutividade do meio.

Ao longo de 4 minutos de tratamento (Figura 30 e Figura 31), aplicando-se uma corrente de 0,2 A, pode-se observar que as intensidades de absorbância atingiram níveis de incertitude quanto à verdadeira concentração em nanopartículas em solução após 4 minutos de eletrocoagulação. Sabendo que o limite de certitude estudado foi de 0,001 u.a., conclui-se que neste cenário há uma redução mínima de 99,77%, o que representa uma concentração de 7,8 $\mu\text{g/L}$ de nanopartículas de prata em solução.

Figura 30: Evolução do pico de ressonância plasmônica ao longo do tempo no tratamento por eletrocoagulação da via C.

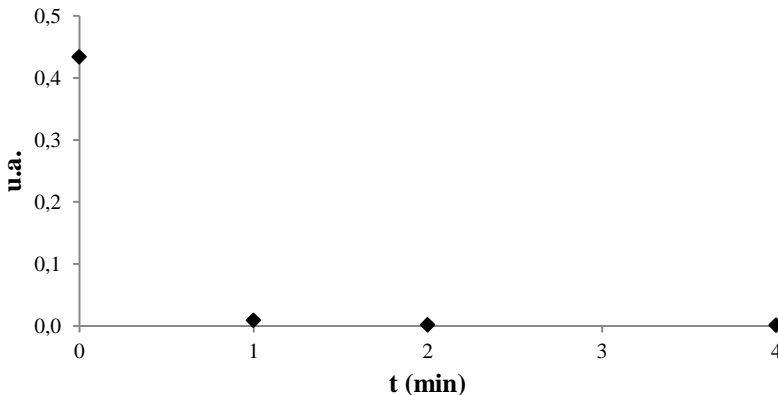


Tabela 6: Parâmetros e resultados obtidos ao longo do tratamento por eletrocoagulação da via C.

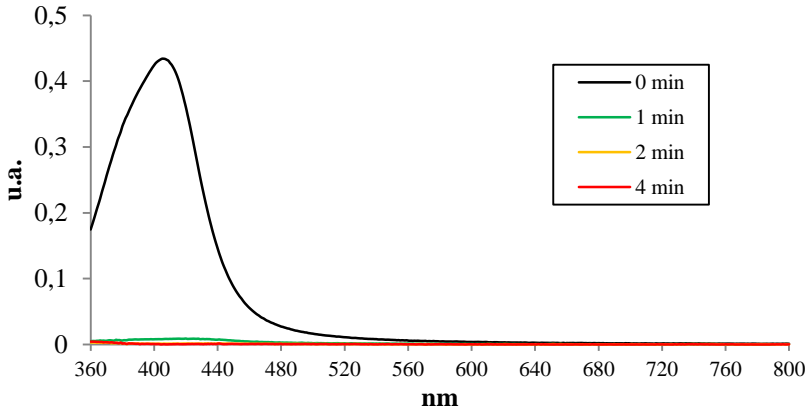
t (min)	I (A)	V (V)	pH		Condutividade ($\mu S/cm$)		³Absorbância	
			¹ Ini.	² Fin.	¹ Ini.	² Fin.	$\lambda_{max}(nm)$	<i>Abs(u.a.)</i>
1	0,2	21	5,641	7,424	495	499	420	0,009
2	0,2	23	5,723	7,681	497	491	434	0,0016
4	0,2	23	5,505	7,534	486	469	438	0,0009
Referência							405	0,434

1: valores após a adição de $NaNO_3$.

2: valores após o tratamento por eletrocoagulação.

3: valores do pico de ressonância plasmônica após centrifugação.

Figura 31: Evolução do espectro de ressonância plasmônica ao longo do tempo durante o tratamento por eletrocoagulação da via C.



Na tentativa de identificar o melhor cenário, observando os resultados rápidos obtidos ao longo de 4 minutos, foram variados o tempo e a intensidade do tratamento (Tabela 7). O objetivo foi de comparar a produção teórica em massa de Al^{3+} (Equação 2) e o consumo de energia (Equação 3) com a redução da absorbância na banda de ressonância plasmônica das nanopartículas de prata, esta comparação reflete diretamente o consumo de matéria-prima e de energia no processo de tratamento, dois parâmetros fundamentais na otimização do mesmo.

Neste sentido, pode-se observar na Figura 32 que quantidades de massa acima de 2,24 mg já mostravam uma redução acima de 99% em absorbância, o que indica aproximadamente o tempo e a intensidade ótima no tratamento por eletrocoagulação para esta via. No entanto com relação à energia consumida o melhor cenário encontrado indica a utilização de um tempo de tratamento superior e uma voltagem menor.

Figura 32: Interferência da produção mássica de Al^{3+} sobre o pico de ressonância plasmônica ao longo do tratamento por eletrocoagulação da via C.

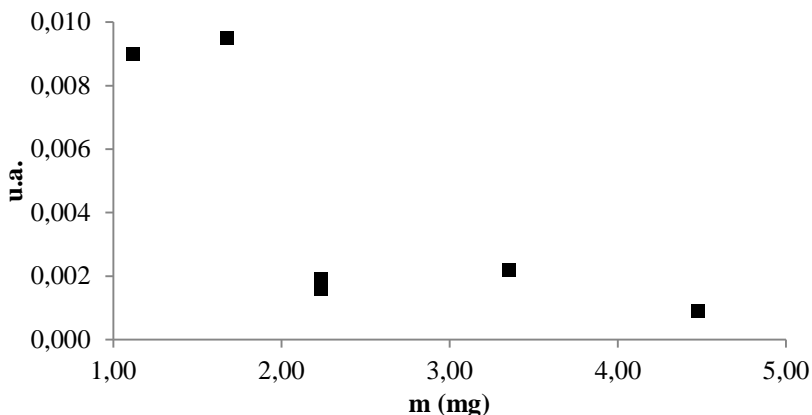


Tabela 7: Parâmetros e resultados obtidos no monitoramento da interferência da produção mássica de Al^{3+} ao longo do tratamento por eletrocoagulação da via C.

t (min)	I (A)	V (V)	m (mg)	¹ Absorbância		Energia consumida
				λ_{max} (nm)	Abs(u.a.)	(J)
1	0,2	21	1,12	420	0,009	252
1	0,3	30	1,68	419	0,010	540
2	0,2	23	2,24	434	0,002	552
2	0,3	32	3,36	444	0,002	1.152
4	0,1	13	2,24	435	0,002	312
4	0,2	23	4,47	438	0,001	1.104
Referência				405	0,434	

I: valor do pico de ressonância plasmônica após centrifugação.

5.2.1.3 Via D

Seguindo o procedimento adotado no tratamento por eletrocoagulação das vias apresentadas anteriormente foi monitorado novamente o espectro de absorção UV/Vis, desta vez ao longo de 10 minutos de tratamento, aplicando-se uma corrente de 0,2 A, como mostra a Tabela 8.

É possível identificar a rápida queda do pico de absorção UV/Vis entre 8 e 9 minutos de tratamento (Figura 33 e Figura 34), o que representa uma diminuição de 99,69 % em termos de massa de nanopartículas e um consumo de energia de $1,0 \cdot 10^4$ J (Equação 3). Se aplicada a Equação 4, é possível estimar uma concentração de 0,025 mg/L de nanopartículas de prata em solução. Após 10 minutos de tratamento foi observado um valor nulo na banda de ressonância plasmônica típica de nanopartículas de prata, o que fornece um resultado duvidoso, como discutido anteriormente, considerando o limite de detecção do espectrômetro UV/Vis utilizado, a taxa de redução em absorbância neste tratamento atingiu um mínimo de 99,89%.

Figura 33: Evolução do pico de ressonância plasmônica ao longo do tempo no tratamento por eletrocoagulação da via D.

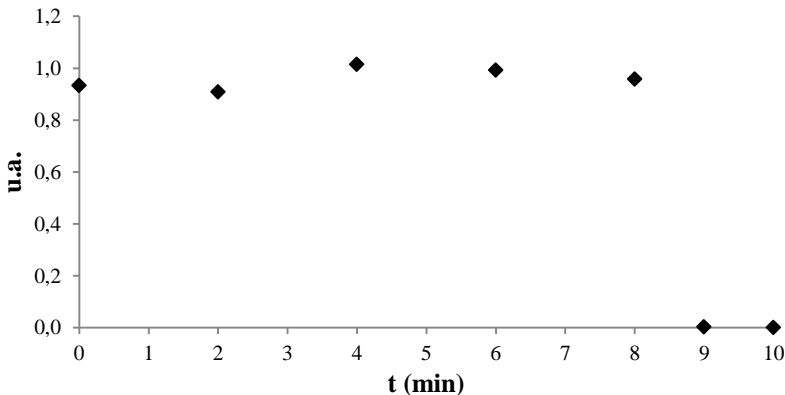


Tabela 8: Parâmetros e resultados obtidos ao longo do tratamento por eletrocoagulação da via D.

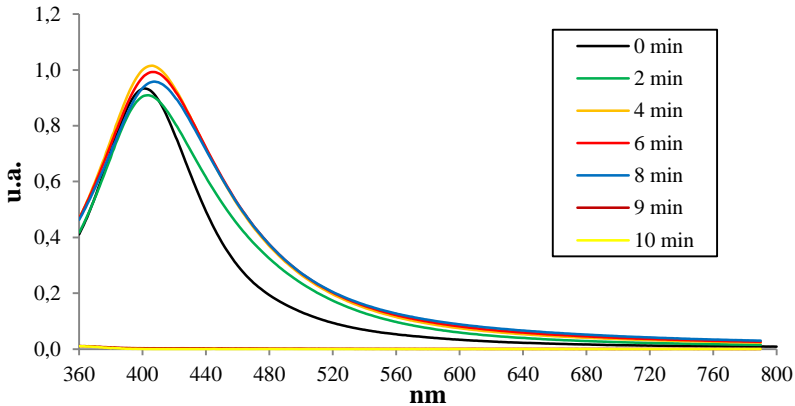
t (min)	I (A)	V (V)	pH		Condutividade ($\mu S/cm$)		³ Absorbância	
			¹ Ini.	² Fin.	¹ Ini.	² Fin.	$\lambda_{max}(nm)$	Abs(u.a.)
2	0,2	22	7,5	8,6	521	517	403	0,909
4	0,2	23	7,8	9,0	535	521	406	1,015
6	0,2	23	8,1	8,9	490	482	406	0,993
8	0,2	23	8,0	8,9	511	501	407	0,958
9	0,2	21	8,3	8,7	522	511	407	0,003
10	0,2	23	8,0	8,7	523	520	407	0,000
Referência							401	0,934

1: valores após a adição de $NaNO_3$.

2: valores após o tratamento por eletrocoagulação.

3: valores do pico de ressonância plasmônica após centrifugação.

Figura 34: Evolução do espectro de ressonância plasmônica ao longo do tempo durante o tratamento por eletrocoagulação da via D.



5.2.1.4 *Resumo*

A Tabela 9 resume os principais resultados obtidos ao longo do tratamento por eletrocoagulação. Nesta tabela são colocados em evidência parâmetros tais como a densidade de corrente (Equação 1) para estabelecer um padrão em termos comparativos entre as vias, o tempo de tratamento final, a energia consumida (Equação 3), o consumo mássico teórico do ânodo pelo volume tratado ao longo do tempo indicado (Equação 2) e as concentrações final e inicial (Equação 4) das nanopartículas de prata em solução. É confirmado desta forma o caráter heterogêneo do comportamento do tratamento de nanopartículas de prata por eletrocoagulação.

Tabela 9: Resumo dos resultados obtidos através do tratamento de AgNPs.

	Densidade de corrente (A/m^2)	Tempo de tratamento (min)	Energia consumida (J)	Consumo mássico dos eletrodos ¹ (mg/L)	Concentração inicial AgNPs (mg/L)	Concentração final AgNPs ($\mu g/L$)	
Via A	89,8	85	807.660	713,10	1,955	31,0	
Via B	89,8	12	27.306	100,67	6,051	7,8	*
Via C	59,9	4	1.908	22,37	3,367	7,8	*
Via D	59,9	10	10.524	55,93	7,246	7,8	*

1: consumo mássico dos eletrodos (mg) pelo volume tratado (L)

2: concentração estimada pela Equação 4

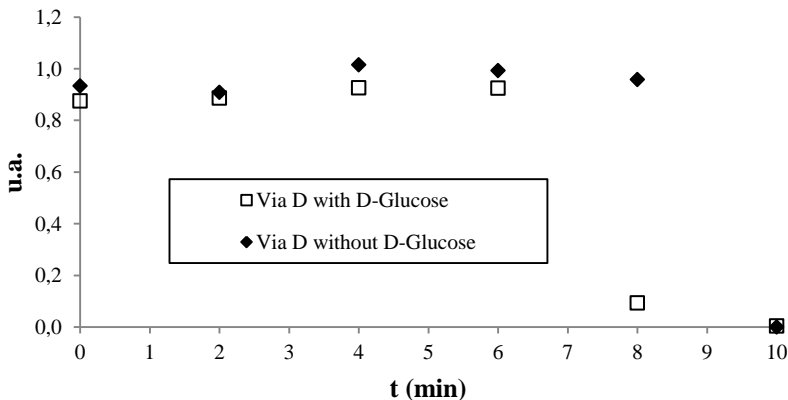
* abaixo do limite de detecção

5.2.2 Influência dos Reagentes

Com o propósito de verificar a interferência dos reagentes no processo de eletrocoagulação dois ensaios foram realizados para identificar a influência da D-glucose, do citrato de sódio e do pirofosfato de sódio nos resultados de tratamento obtidos.

O primeiro deles utilizou a via de síntese D em presença de D-Glucose (1,6 mM) para estimar a possível interferência deste reagente na eliminação das nanopartículas de prata da solução. É possível verificar pela Figura 35 que a presença de D-Glucose apresenta uma tendência a reduzir o tempo de tratamento por eletrocoagulação. Este fato pode explicar a rápida diminuição do pico de ressonância plasmônica verificada nos primeiros quatro minutos de tratamento da via C em comparação com o tratamento das vias B e D. Levanta-se a hipótese de que a D-glucose possa sofrer uma espécie de polimerização ao longo do processo de eletrocoagulação, o que favoreceria a formação dos flocos.

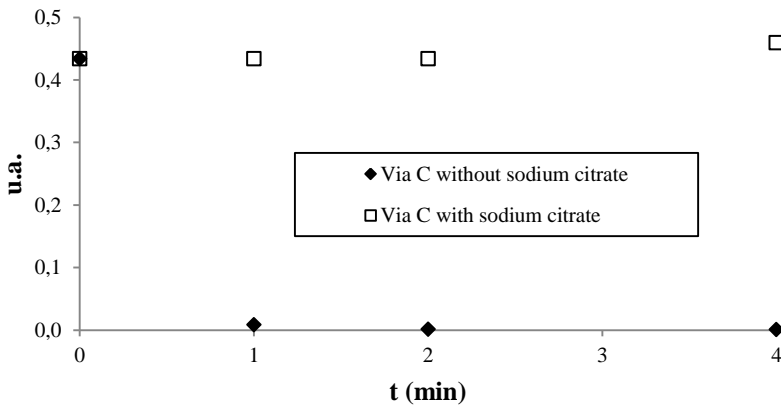
Figura 35: Influência do D-glucose no tratamento por eletrocoagulação de nanopartículas de prata.



O segundo ensaio teve como propósito confirmar a interferência do citrato de sódio em solução. Para isso fez-se um estudo comparativo da eletrocoagulação da solução sintetizada pela via C na presença e na ausência de citrato de sódio a uma concentração de 5 mM. A Figura 36 mostra com clareza a influência do tratamento em presença de citrato de

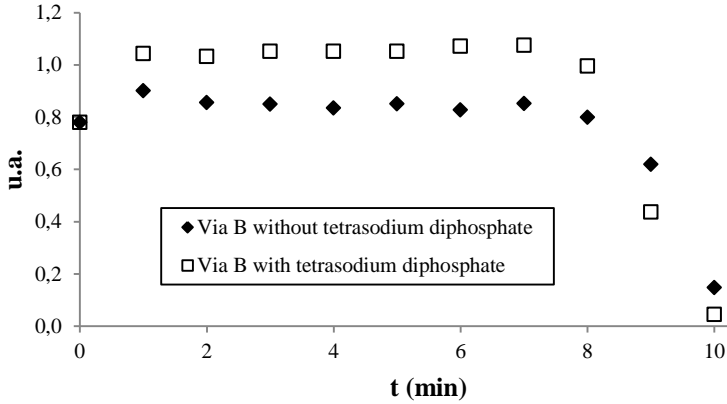
sódio, ou seja, não houve redução do pico de absorbância UV/Vis da amostra contendo este composto ao longo de 4 minutos de tratamento, confirmando a influência negativa do mesmo no tratamento por eletrocoagulação.

Figura 36: Influência do citrato de sódio no tratamento por eletrocoagulação de nanopartículas de prata.



O último ensaio realizado mensurou a interferência do pirofosfato de sódio no tratamento por eletrocoagulação. Através da comparação entre a eletrólise da solução sintetizada pela via B com e sem a presença do pirofosfato de sódio decahidratado (0,025 mM) pode ser observado na Figura 37 um aumento notável no pico de ressonância plasmônica entre 0 e 7 minutos de tratamento, seguido de uma queda ligeiramente mais rápida a partir do nono minuto quando em presença deste reagente. Neste sentido conclui-se que é fundamental o conhecimento do tempo ótimo de eletrocoagulação, caso contrário haverá um aumento das nanopartículas alvo na solução tratada em um eventual curto-circuito, ou seja, em um eventual tempo de passagem do efluente no reator inferior ao dimensionado.

Figura 37: Influência do pirofosfato de sódio sobre o tratamento por eletrocoagulação de nanopartículas de prata.



6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O desenvolvimento da nanociência e das nanotecnologias é hoje uma realidade nunca antes vista. A quantidade de estudos e pesquisas relacionadas a este setor vem se tornando cada vez maior no seio das pesquisas científicas. Tem-se claro que as peculiaridades destes novos materiais é o principal fator que impulsionou a utilização dos mesmos em diversos setores da economia mundial. A necessidade de interpretação de suas novas propriedades relaciona-se diretamente com a necessidade de compreensão de suas características físicas e químicas, o que direciona ao estudo da correta manipulação dos mesmos, desde sua produção até seu descarte.

Apoiada no desenvolvimento científico lento das técnicas de eliminação de nanopartículas em efluentes esta pesquisa mostra-se uma ferramenta importante para estudos relacionados à problemática ambiental que o envolve. Os resultados obtidos mostraram-se variados e as interpretações confirmaram que o tratamento de efluentes contendo nanopartículas não é um assunto simples de ser resolvido. Percebemos que o meio onde se encontram as nanopartículas influencia diretamente os resultados do tratamento por eletrocoagulação. Soluções contendo citrato de sódio alteraram de forma considerável o tempo necessário para a eliminação das nanopartículas de prata do efluente sintetizado, enquanto que soluções absentes desta substância, e na presença de D-glucose, mostraram o melhor cenário quanto à formação de flocos, e por conseguinte ao tratamento. Desta forma conclui-se que a eliminação de nanopartículas de prata de efluentes é possível e que a problemática do tratamento por eletrocoagulação, em termos de eficiência e rendimento, envolve diretamente o meio onde elas estão inseridas, não apenas a suspensão coloidal.

Neste sentido, tem-se claro que a eliminação de nanopartículas de prata do meio aquoso é um assunto amplo, onde diversas características devem ser estudadas e interpretadas. Hoje se dispõe de diversas vias de síntese e os resultados de cada uma delas quanto ao tratamento proposto por essa pesquisa podem ser perfeitamente distintos.

Esta pesquisa reservou-se no objetivo de identificar a aplicabilidade da eletrocoagulação em soluções contendo nanopartículas de prata fixando parâmetros como a geometria do sistema de tratamento

e alguns parâmetros operacionais. Neste sentido, para fornecer maiores dados que concretizem a eficiência desta via de tratamento é fundamental extrapolar os resultados - utilizando os tempos de tratamento ótimos encontrados - para regimes de escoamento diferentes daquele estudado, assim como escalas maiores de tratamento, como a utilização de reatores que comportem volumes maiores em regime contínuo ou semi-contínuo e com densidades de corrente diferentes daquelas aplicadas até aqui. Estes dados são essenciais para uma aplicação industrial futura.

O comportamento de suspensões coloidais é um domínio complexo e ao longo desta pesquisa algumas observações também puderam ser feitas no que diz respeito à estabilidade das suspensões coloidais, ou seja, alterações da força iônica das soluções indicou uma forte desestabilidade das nanopartículas, assim como temperaturas abaixo de 0°C, levando à precipitação da prata coloidal. Estas observações não puderam ser discutidas com precisão ao longo deste trabalho, porém estes são parâmetros importantes no desenvolvimento de vias de tratamento de nanopartículas, o que deve ser também considerado no prosseguimento deste estudo.

Sendo assim, a compreensão de algumas variáveis interferentes no processo por eletrocoagulação permitiu a identificação da aplicabilidade desta via de tratamento sobre as nanopartículas de prata, cabe agora verificar também sua eficiência para outras suspensões nanométricas com o objetivo de consolidar esta tecnologia na nanociência.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARBOSA, I. M.; TERAN, F. J. C. Electrocoagulation-flotation applied to the treatment of wastewater generated in plastic recycling industry. **Holos Environment**, Campinas, v. 9, n. 1, p. 93-112, 2009.

BONIFÁCIO, L. S. Processos de agregação e fusão de nanopartículas de ouro: Uma abordagem química. **Universidade de São Paulo**, p. 1-116, 2006. Thesis (Master of Chemistry).

CERQUEIRA, A. A. Aplicação da técnica de eletroflotação no tratamento de efluentes têxteis. **Universidade do Estado do Rio de Janeiro**, Rio de Janeiro, p. 1-111, March 2006. Thesis (Master of Chemistry).

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, Hong Kong, v. 38, n. 1, p. 11-41, July 2004.

CHOI, O.; DENG, K. K.; HU, Z. The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth. **Water Research**, v. 42, n. 12, p. 3066-3074, 2008.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON A. D. (Eds.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20. ed. Washington, D.C.: American Public Health Association, 1998. 2/1-2/11 p.

COSTA, P. Nanomatériaux: structure et élaboration. **Techniques de l'Ingénieur**, p. 1-14, September 2001. Ref. NM 3010.

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. O. **Eletroflotação: Princípios e Aplicações**. São Carlos: Rima, 2004. 96 p.

CUMBERLAND, S. A.; LEAD, J. R. Particle size distributions of silver nanoparticles at environmentally relevant conditions. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 52, p. 9099-9105, 2009.

DALIBART, M.; SERVANT, L. Spectroscopie dans l'infrarouge. **Techniques de l'Ingénieur**, p. 1-26, December 2000. Ref. P 2845.

DENG, Y.; SUN, Y.; ZHANG, D. Nonlinear optical properties of silver colloidal solution by in situ synthesis technique. **Current Applied Physics**, v. 8, n. 1, p. 13-17, 2008.

DESPUJOLS, J. Spectrométrie d'émission des rayons X. Fluorescence X. **Techniques de l'Ingénieur**, p. 1-18, September 2000. Ref. P 2695.

DI MEGLIO, J. M. Colloïdes et nanosciences. **Techniques de l'Ingénieur**, p. 1-12, September 2007. Ref. J 2130.

DUQUET, D.; TROTTIER, E.; CARTER, D. **Éthique et nanotechnologies, se donner les moyens d'agir (Avis)**. Québec: Commission de l'Éthique de la Science et de la Technologie, 2006. 121 p. ISBN 9782550474807.

DURAN, G.; TRÉMILLON, B. Électrochimie - Présentation générale. **Techniques de l'Ingénieur**, p. 1-5, September 1999. Réf. J 1600.

FORNARI, M. M. T. Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes de curtume. **Universidade Estadual do Oeste do Paraná**, Toledo, p. 1-112, August 2007. Thesis (Master of Chemical Engineering).

GOUGET, B.; CARRIÈRE, M. Nanomatériaux et risques humains au poste de travail. **Techniques de l'Ingénieur**, p. 1-10, December 2007. Ref. SL 6410.

JIANG, X. C.; CHEN, C. Y.; YU, A. B. Role of citric acid in the formation of silver nanoplates through a synergistic reduction approach. **Langmuir**, v. 26, n. 6, p. 4400-4408, 2010.

KANG, B.-K.; SON, D.-M.; KIM, Y. Preparation and characterization of silver nanoparticles embedded in silica sol particles. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 32, n. 10, p. 3707-3711, 2011.

KHAN, M. A. M.; KUMAR, S.; ALDWAYYAN, A. S. Structural and spectroscopic studies of thin film of silver nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 24, p. 10607-10612, 2011.

KHEYBARI, S.; SAMADI, N.; FAZELI, M. R. Synthesis and antimicrobial effects of silver nanoparticles produced by chemical reduction method. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 18, n. 3, p. 168-172, 2010.

KHOLOUD, M. M.; ABOU, E.-N.; ALA`A, E. Synthesis and applications of silver nanoparticles. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 3, n. 3, p. 135-140, 2010.

KRUTYAKOV, Y. A.; KUDRINSKIY, A. A.; LISICHKIN, G. V. Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects. **Russian Academy of Sciences and Turpion**, Moscow, v. 77, n. 3, p. 233-257, March 2008.

LEE, D.; PARK, K.; ZACHARIAH, M. R. Determination of the Size Distribution of Polydisperse Nanoparticles with Single-Particle Mass Spectrometry: The Role of Ion Kinetic Energy. **Aerosol Science and Technology**, Busan, v. 32, n. 2, p. 162-169, February 2005. ISSN 02786826.

LIZ-MARZÁN, L. Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles. **Langmuir**, v. 22, n. 1, p. 32-41, 2006.

MASSCHELEIN, W. J. **Processus unitaires du traitement de l'eau potable**. Liège: CEBEDOC, 1996. 693 p. ISBN 2870800355.

MOLLAH, M. Y.; SCHENNACH, R.; COCKE, D. L. Electrocoagulation (EC) - science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, n. 1, p. 29-41, 2001.

MORETTO, P.; BECK, L. Émission X induite par particules chargées (PIXE) : applications. **Techniques de l'Ingénieur**, p. 1-17, December 2003. Ref. P 2558.

NETO, E. A. B.; RIBEIRO, C.; ZUCOLOTTI, V. Desenvolvimento de nanobiocompósitos contendo nanopartículas de prata para aplicações bactericidas. **Universidade de São Paulo**, São Carlos, p. 1-112, Junho 2010. Thesis (Master of Science in Physics).

PAPP, S.; PATAKFALVI, R.; DÉKÁNY, I. Formation and Stabilization of Noble Metal Nanoparticles. **Croatica Chemica Acta**, Szeged, v. 80, n. 3-4, p. 493-502, February 2007.

PINTO, V. V.; FERREIRA, M. J.; PEREIRA, C. M. Long time effect on the stability of silver nanoparticles in aqueous medium: Effect of the synthesis and storage conditions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 364, n. 1-3, p. 19-25, 2010.

RATNER, M.; RATNER, D. **Nanotechnologies, La Révolution de demain**. Paris: CampusPress, 2003. 224 p. ISBN 274401604.

SELLERS, K.; MACKAY, C.; HAMBELN, J. **Nanotechnology and the environment**. Boca Raton: CRC Press, 2009. 281 p. ISBN 9781420060195.

SHI, Y.; QI, Z.; WANG, H. A facile method for the synthesis of silver nanoparticles in the presence of sodium phosphate. **Applied Mechanics and Materials**, v. 109, n. 2012, p. 174-177, 2011.

ŠILEIKAITĖ, A.; PROSYČEVAS, I.; GUOBIENĖ, A. Analysis of silver nanoparticles produced by chemical reduction of silver salt solution. **Materials Science**, Studentų, v. 12, n. 4, p. 287-291, October 2006.

SILVA, A. A. R. Avaliação das técnicas de eletrocoagulação e eletroflotação na recuperação de efluentes de lavagem de veículos. **Universidade Estadual de Londrina**, Londrina, p. 1-101, March 2009. Thesis (Master of Chemistry).

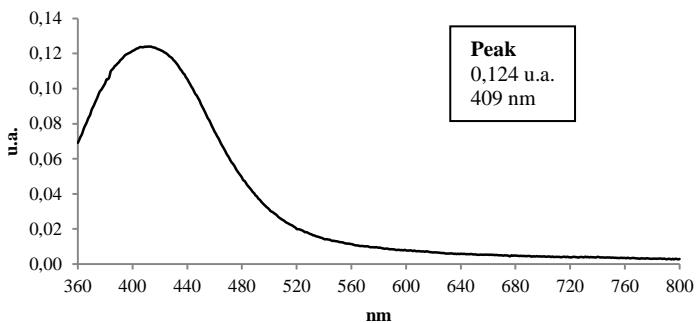
SOBCZAK-KUPIEC, A.; MALINA, D.; ZIMOWSKA, M. Influence of silver nitrate concentration on the properties of silver nanoparticles. **Micro and Nano Letters**, v. 6, n. 8, p. 656-660, 2011.

TRÉMILLON, B.; DURAND, G. Électrochimie - Préliminaires à l'étude de l'électrolyse. **Techniques de l'Ingénieur**, p. 1-19, September 1999. Réf. J 1602.

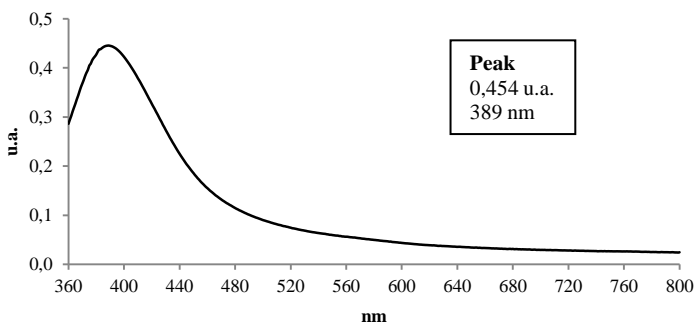
XUE, Y.; YANG, H. Y.; YANG, Y. T. Determination of size distribution of nano-particles by capillary zone electrophoresis. **Chinese Chemical Letters**, Beijing, v. 16, n. 1, p. 67-70, January 2005. ISSN 10018417.

8 ANEXOS

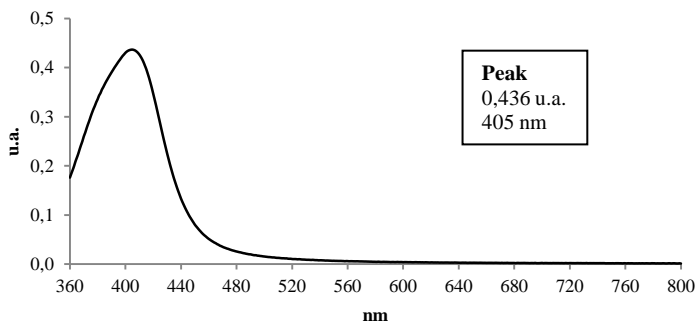
1. ESPECTROS UV-VIS



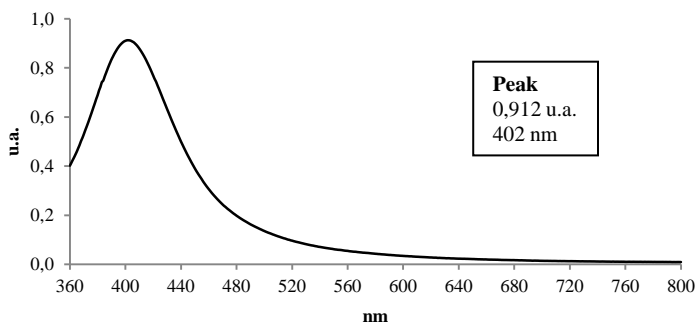
Anexo 1.1: Espectro de absorbância UV-Vis da via de síntese A.



Anexo 1.2: Espectro de absorbância UV-Vis da via de síntese B.

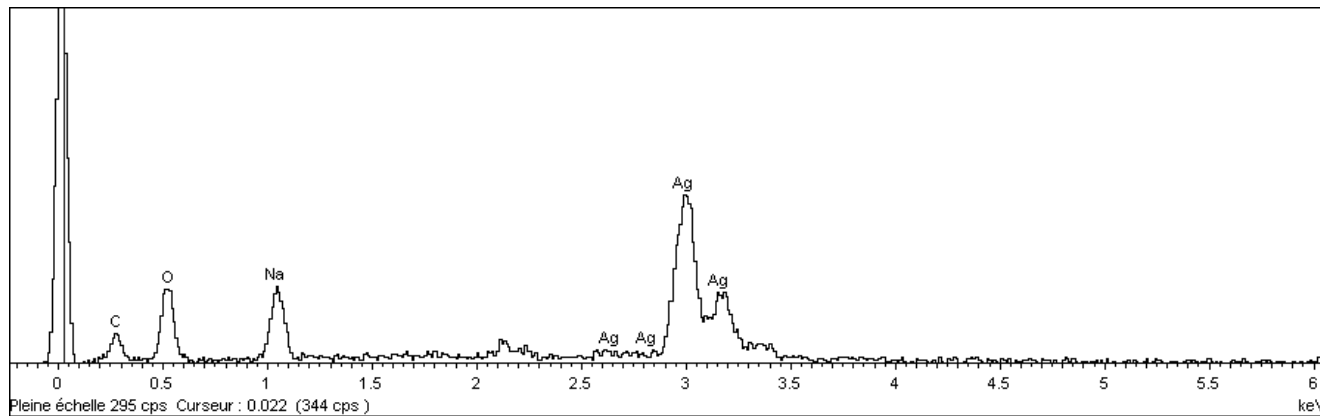


Anexo 1.3: Espectro de absorbância UV-Vis da via de síntese C.

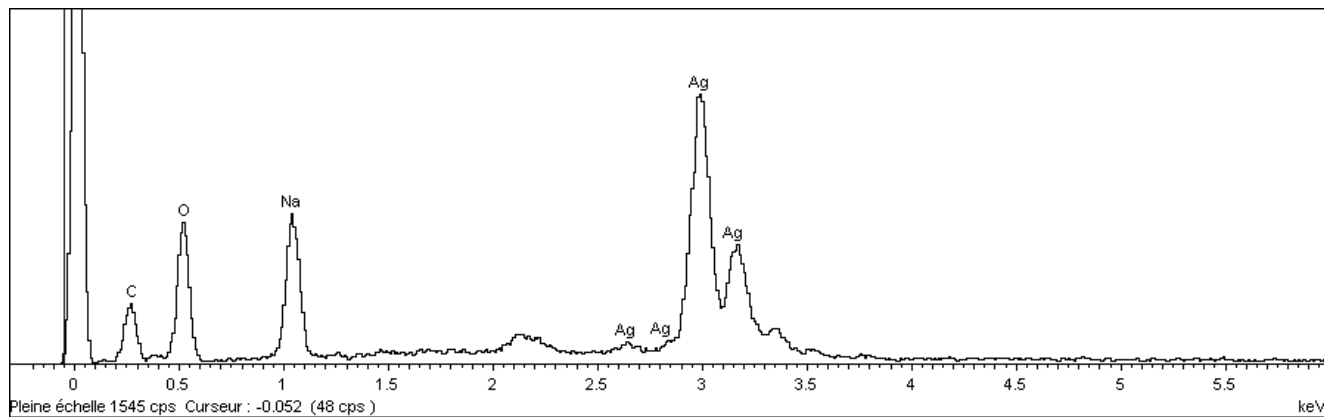


Anexo 1.4: Espectro de absorbância UV-Vis da via de síntese D.

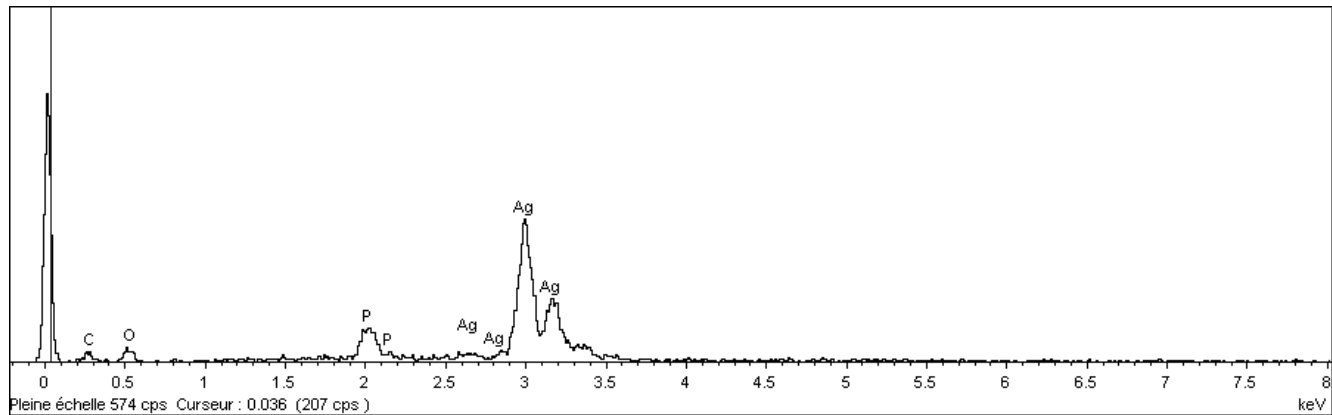
2. ESPECTROS EDS



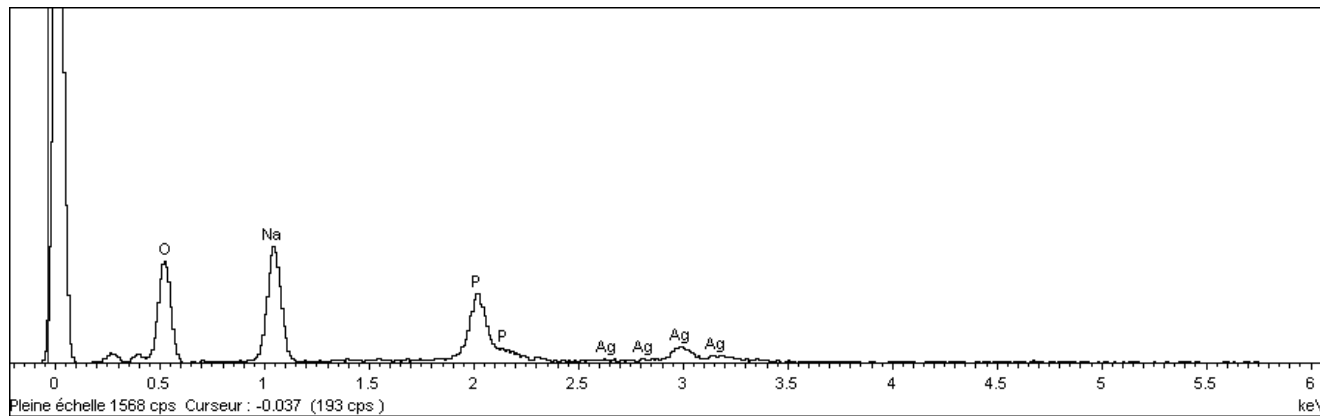
Anexo 2.1: Espectro EDS da via de síntese A.



Anexo 2.2: Espectro EDS da via de síntese B.

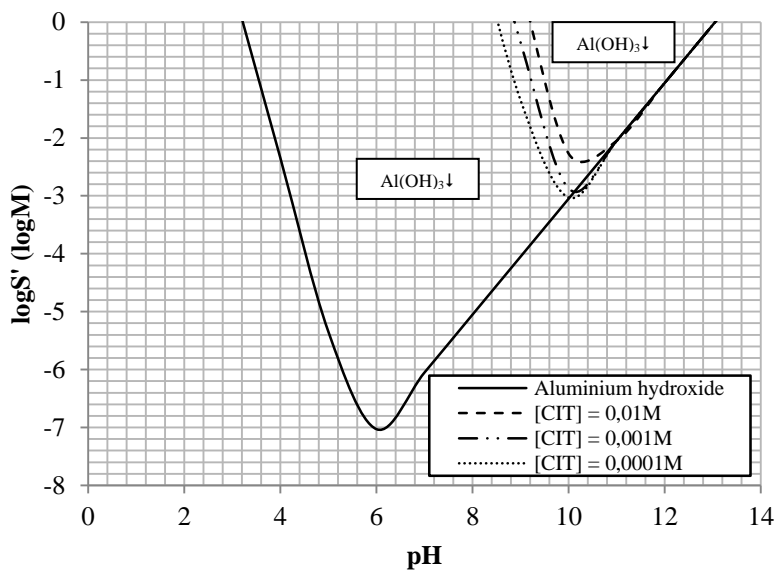


Anexo 2.3: Espectro EDS da via de síntese C.



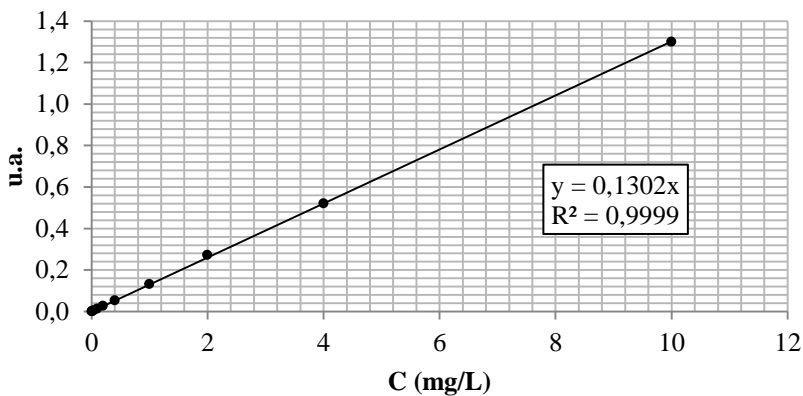
Anexo 2.4: Espectro EDS da via de síntese D.

3. CURVA DE SOLUBILIDADE CONDICIONAL (S')

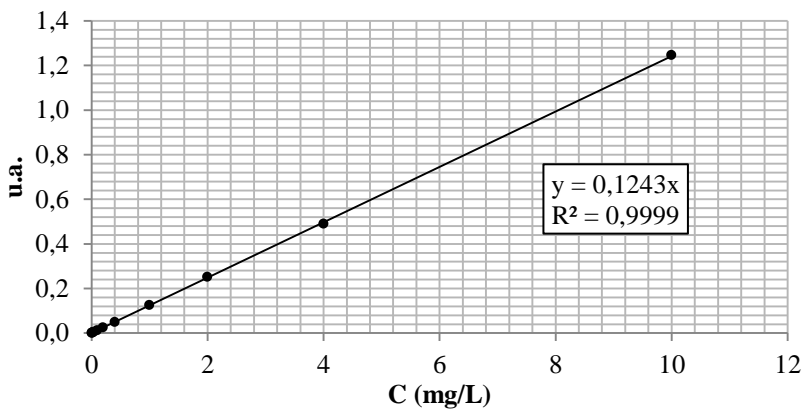


Anexo 3.1: Curva de solubilidade condicional (S') do hidróxido de alumínio em presença de citrato.

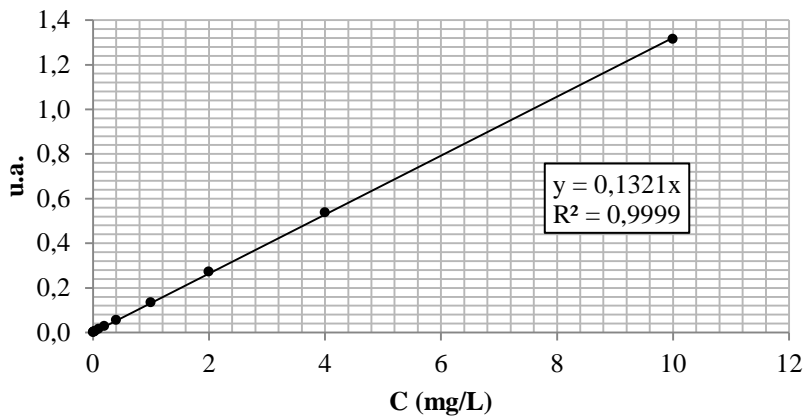
4. CURVAS DE DILUIÇÃO



Anexo 4.1: Curva de diluição de nanopartículas de prata comerciais (d = 10 nm).



Anexo 4.2: Curva de diluição de nanopartículas de prata comerciais (d = 20 nm).



Anexo 4.3: Curva de diluição de nanopartículas de prata comerciais (d = 40 nm).

**Trabalho submetido à Banca Examinadora como parte dos
requisitos para Conclusão do Curso de Graduação em
Engenharia Sanitária e Ambiental.**

Orientador: Professor, Dr. Flávio Rubens Lapolli

Florianópolis, 2012