



PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO

COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

**Síntese verde de nanopartículas de prata a partir de flores de
Manacá-da-Serra e incorporação em uma matriz polimérica biodegradável
de quitosana para o tratamento terciário de efluentes industriais**

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Giovanela

Coorientadora: Dra. Jordana Bortoluz

AXEL JOHN PASCAL JACQUOT

Caxias do Sul, 23 de setembro de 2025



Axel John Pascal Jacquot

Síntese verde de nanopartículas de prata a partir de flores de Manacá-da-Serra e incorporação em uma matriz polimérica biodegradável de quitosana para o tratamento de efluentes industriais

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais”, com a orientação do Prof. Dr. Marcelo Giovanela e coorientação da Dra. Jordana Bortoluz.

Caxias do Sul, 2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

J21s Jacquot, Axel John Pascal

Síntese verde de nanopartículas de prata a partir de flores de Manacá-da Serra e incorporação em uma matriz polimérica biodegradável de quitosana para o tratamento de efluentes industriais [recurso eletrônico] / Axel John Pascal Jacquot. – 2025.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2025.

Orientação: Marcelo Giovanela.

Coorientação: Jordana Bortoluz.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Nanopartículas. 2. Prata. 3. Resíduos industriais. 4. Sustentabilidade. I. Giovanela, Marcelo, orient. II. Bortoluz, Jordana, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 620.3

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Márcia Servi Gonçalves - CRB 10/1500

“Síntese verde de nanopartículas de prata a partir de flores de Manacá-da-Serra e incorporação em uma matriz polimérica biodegradável de quitosana para o tratamento de efluentes industriais”

Axel John Pascal Jacquot

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento de Materiais.

Caxias do Sul, 23 de setembro de 2025.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcelo Giovanela (orientador)

Universidade de Caxias do Sul

Dra. Jordana Bortoluz (coorientadora)

UCSGraphene

Dra. Nayrim Brizuela Guerra

Universidade Estadual Paulista

Prof. Dr. Giovani Dambros Telli

Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. Jadna Catafesta

Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

Agradeço profundamente ao Prof. Dr. Marcelo Giovanela, a quem registro minha sincera gratidão pelo suporte contínuo, pela confiança depositada e pelo acompanhamento atento e inspirador, fundamentais para a concretização desta pesquisa. À Dra. Jordana Bortoluz, agradeço pela dedicação, paciência e constante apoio ao longo de todo o desenvolvimento deste trabalho; sua orientação prática nos ensaios laboratoriais, assim como seus ensinamentos em microbiologia, foram essenciais para a realização deste projeto e contribuíram significativamente para o meu crescimento científico.

Agradeço também à Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo pelo acompanhamento durante todo o mestrado e pela valiosa ajuda na estruturação e redação do meu artigo de mestrado. Estendo meus agradecimentos aos membros da banca pelas contribuições que enriqueceram meu trabalho final, além de ampliarem minha compreensão sobre a condução rigorosa de um projeto científico.

Sou grato ao doutorando Wellington Vieira de Souza pelo apoio e pelo tempo dedicado aos ensaios microbiológicos suplementares das AgNPs, permitindo-me conduzir os trabalhos com sucesso, assim como pela avaliação do meu trabalho. Agradeço também à Profa. Dra. Giovana Machado, do CETENE (Recife, PE) pela caracterização das AgNPs por MET, que contribuiu de maneira significativa para a qualidade desse estudo, assim como à Profa. Dra. Mariana Roesch-Ely pela disponibilização do Laboratório de Toxicologia Aplicada e Bioprodutos (LTAB) da UCS e pelo auxílio nas análises microbiológicas.

Por fim, dedico essa seção às queridas pessoas que trabalharam nos bastidores, cujo apoio, embora nem sempre visível, foi fundamental para a realização deste trabalho: técnicos de laboratório, outros professores, amigos e minha família.

“Penser, c’est refuser la facilité du déjà donné pour inventer le sens du possible.”

Simone de Beauvoir

RESUMO

A crescente geração de efluentes industriais, aliada ao uso intensivo de água e às mudanças climáticas, representa um desafio ambiental, contribuindo para a escassez hídrica e a contaminação de corpos receptores. Métodos convencionais de tratamento, como cloração, ozonização e radiação ultravioleta, apresentam limitações, incluindo elevados custos, formação de subprodutos tóxicos e baixa sustentabilidade. Nesse contexto, nanopartículas metálicas (NPs), especialmente as de prata (AgNPs) obtidas por rotas verdes, têm se mostrado promissoras devido ao seu potencial antimicrobiano. Considerando esse cenário, este trabalho teve como objetivo sintetizar AgNPs usando um extrato aquoso de flores de Manacá-da-Serra (*Pleroma sellowianum*) e incorporá-las a uma matriz polimérica biodegradável de quitosana, visando à obtenção de compósitos aplicáveis ao tratamento terciário de efluentes. O extrato floral, rico em compostos fenólicos, possibilitou uma síntese verde eficiente em pH 12,0, a 25 °C e utilizando uma solução 0,01 mol L⁻¹ de AgNO₃, resultando em AgNPs esféricas (20-30 nm) com estabilidade coloidal moderada (PZ ≈ -14 mV) e alta atividade antimicrobiana (MIC 5 µL mL⁻¹ contra *E. coli* e *S. aureus*). A caracterização do compósito (MEV-FEG/EDS, FTIR e TGA) confirmou a integração bem-sucedida das AgNPs à matriz polimérica, evidenciando distribuição homogênea, interações moleculares específicas e maior estabilidade térmica. Ensaio antimicrobianos revelaram halos de inibição de 11 ± 1 mm para *S. aureus* e 9 ± 1 mm para *E. coli*. No processo de desinfecção, o compósito promoveu redução superior a 99,9% de coliformes totais em 180 min, com lixiviação de prata de apenas 0,01 mg L⁻¹, valor dentro dos limites regulamentares. Esses resultados evidenciam o efeito sinérgico entre a quitosana e as AgNPs, confirmando o potencial do Manacá-da-Serra para síntese de NPs e a aplicabilidade do compósito como solução segura, eficiente e sustentável para desinfecção de efluentes industriais.

Palavras-chave: Manacá-da-Serra; síntese verde; compósitos de AgNPs/quitosana; desinfecção de efluentes industriais; sustentabilidade

ABSTRACT

The increasing generation of industrial wastewater, combined with intensive water use and climate change, represents an environmental challenge, contributing to water scarcity and contamination of receiving bodies. Conventional treatment methods, such as chlorination, ozonation, and ultraviolet radiation, present limitations, including high costs, the formation of toxic by-products, and low sustainability. In this context, metallic nanoparticles (NPs), particularly silver nanoparticles (AgNPs) obtained through green routes, have shown promise due to their antimicrobial potential. Considering this scenario, this study aimed to synthesize AgNPs using an aqueous extract of Manacá-da-Serra (*Pleroma sellowianum*) flowers and to incorporate them into a biodegradable chitosan polymer matrix, with the purpose of obtaining composites applicable to tertiary wastewater treatment. The floral extract, rich in phenolic compounds, enabled an efficient green synthesis at pH 12.0, 25 °C, and using a 0.01 mol L⁻¹ AgNO₃, resulting in spherical AgNPs (20-30 nm) with moderate colloidal stability (ZP ≈ -14 mV) and high antimicrobial activity (MIC of 5 µL mL⁻¹ against *E. coli* and *S. aureus*). Characterization of the composite (FEG-SEM/EDS, FTIR, and TGA) confirmed successful integration of AgNPs into the polymeric matrix, revealing homogeneous distribution, specific molecular interactions, and enhanced thermal stability. Antimicrobial assays showed inhibition halos of 11 ± 1 mm for *S. aureus* and 9 ± 1 mm for *E. coli*. In disinfection tests, the composite promoted a reduction greater than 99.9% of total coliforms within 180 min, with silver leaching of only 0.01 mg L⁻¹, a value within regulatory limits. These results highlight the synergistic effect between chitosan and green-synthesized AgNPs, confirming the potential of Manacá-da-Serra for NP synthesis and the applicability of the composite as a safe, efficient, and sustainable solution for the disinfection of industrial wastewater.

Keywords: Manacá-da-Serra; green synthesis; AgNPs/chitosan composites; disinfection of industrial wastewater; sustainability

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Cartografia da escassez hídrica no mundo entre 1981 e 2010 (adaptado de Le Monde, 2015).....	24
Figura 2. Extrato do último relatório mundial das Nações Unidas sobre a gestão da água no mundo em 2024 (adaptado de ONU, 2024).....	25
Figura 3. Levantamento global sobre o tratamento inadequado de águas residuais e a contribuição da atividade industrial na geração desses efluentes (adaptado de Fleck, 2023 e Darweesh et al., 2021)	26
Figura 4. Etapas do processo de tratamento de efluentes industriais (adaptado de Jaskulski, 2022)	28
Figura 5. Métodos físicos e químicos aplicados no tratamento terciário de efluentes (adaptado de Idiclo2, Pacific Water Technology, Method Statement HQ e Science Learning Hub, 2024)	32
Figura 6. Gráfico da evolução do número de publicações em função do biopolímero utilizado como matriz de imobilização (adaptado de Díaz-Montes e Castro-Muñoz, 2021)	33
Figura 7. Principais fontes da quitosana e suas aplicações (adaptado de Xie et al., 2024)	34
Figura 8. Estrutura química da (a) quitosana e da (b) celulose (adaptado de Assis e Silva, 2003)	35
Figura 9. Principais mecanismos de ação da quitosana contra bactérias (adaptado de Khubiev et al., 2023)	36
Figura 10. Compósitos funcionalizados de quitosana (adaptado de Azmana et al., 2021).....	37
Figura 11. Estrutura química do glutaraldeído (adaptado de Sigma-Aldrich, 2025).....	38
Figura 12. Reticulação da quitosana pelo glutaraldeído (adaptado de Amamou et al., 2023)	39

Figura 13. Sistema de tratamento descentralizado de efluentes industriais com AgNPs (adaptado de Lu et al., 2016)	40
Figura 14. Mecanismos antibacterianos das AgNPs: (1) adesão à membrana, (2) penetração na célula e no núcleo, (3) toxicidade celular e geração de espécies reativas de oxigênio (ROS) e (4) interação com o ADN e consequentes danos genéticos (adaptado de Dawadi et al., 2021)	41
Figura 15. Métodos físico-químicos utilizados na síntese de AgNPs (adaptado de Naganthran et al., 2022)	43
Figura 16. Síntese de AgNPs via rota química convencional (adaptado de Kaiser et al., 2023)	44
Figura 17. Representação esquemática da síntese verde de AgNPs, evidenciando as principais biomassas utilizados como fontes de agentes redutores e estabilizantes (adaptado de Cuong et al., 2022).	44
Figura 18. Resumo comparativo dos métodos de síntese de AgNPs: aplicações, vantagens e desafios (adaptado de Dawadi et al., 2021)	45
Figura 19. Fluxograma esquemático da metodologia experimental adotada neste trabalho (o próprio autor, 2025)	47
Figura 20. (a) Arvore de Manacá-da-Serra e (b) flores utilizadas na síntese verde das AgNPs (o próprio autor, 2024)	48
Figura 21. Sequência experimental adotada desde o processamento das flores de Manacá-da-Serra até a obtenção do extrato: (1) triagem da flores e separação das pétalas; (2) lavagem das pétalas; (3) liofilização; (4) obtenção do pó a partir das flores secas; (5) extração com água deionizada (infusão das flores); (6) filtração do extrato resultante; (7) extrato líquido obtido (o próprio autor, 2024)	49
Figura 22. Reação de redução do radical DPPH (adaptado de Ouaket et al., 2022)	50

Figura 23. Reação entre o ácido gálico (AG) e o reagente de Folin-Ciocalteu (adaptado de Pires et al., 2017)	51
Figura 24. Síntese verde das AgNPs usando o extrato de flores de Manacá-da-Serra (o próprio autor, 2024)	52
Figura 25. Síntese verde das AgNPs variando o pH do meio reacional de 6,0 a 12,0: (a) medição do pH e (b) análise por espectroscopia UV-Vis (o próprio autor, 2024).....	53
Figura 26. Cepas de <i>S. aureus</i> utilizadas nos ensaios microbiológicos das AgNPs (o próprio autor, 2024)	56
Figura 27. Visão geral do procedimento adotado para os ensaios antimicrobianos em meio líquido com as AgNPs (o próprio autor, 2024)	57
Figura 28. Preparação da solução de quitosana: (a) imediatamente após a dissolução em ácido acético 0,75 mol L ⁻¹ ; (b) após 24 h de repouso (o próprio autor, 2025)	57
Figura 29. Visão geral do procedimento adotado para os ensaios antimicrobianos em meio sólido com os compósitos de AgNPs/quitosana (o próprio autor, 2025)	60
Figura 30. Aplicação dos compósitos de AgNPs/quitosana no tratamento do efluente industrial em mesa orbital (o próprio autor, 2025)	61
Figura 31. Diferentes diluições do extrato de flores de Manacá-da-Serra em contato direto com o radical DPPH (da esquerda para a direita: padrão, amostra de extrato puro (100%) e diluições de 75, 50, 25 e 10%) (o próprio autor, 2024)	63
Figura 32. (a) Comparação visual da solução contendo o extrato de flores de Manacá-da-Serra com a escala de calibração e (b) curva de calibração usada na quantificação (o próprio autor, 2024)	64
Figura 33. (a) Meio reacional contendo AgNO ₃ 1,0 mmol L ⁻¹ antes da redução dos íons Ag ⁺ em AgNPs e (b) após a mudança de cor para um tom amarelo-amarronzado, seguida de	

diluição em água deionizada (50 vezes) para a análise espectroscópica por UV-Vis (o próprio autor, 2024)	66
Figura 34. Espectro UV-Vis das AgNPs obtidas na primeira abordagem experimental (condições: $[\text{AgNO}_3] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{extrato}] = 5,0 \text{ g } 100 \text{ mL}^{-1}$; $\text{pH} = 3,5\text{-}4,0$; $25 \text{ }^\circ\text{C}$) (o próprio autor, 2024)	67
Figura 35. Espectros UV-Vis das AgNPs obtidas a partir de soluções de AgNO_3 (a) $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, (b) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, (c) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e (d) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando extrato na concentração de $2,5 \text{ g } 100 \text{ mL}^{-1}$, em $\text{pH} = 3,5\text{-}4,0$ e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (o próprio autor, 2024)	69
Figura 36. Espectros UV-Vis das AgNPs obtidas a partir de uma solução de AgNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando extrato na concentração de $2,5 \text{ g } 100 \text{ mL}^{-1}$, em $\text{pH} = 3,5\text{-}4,0$, a (a) $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e (b) $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (o próprio autor, 2024)	70
Figura 37. Espectros UV-Vis de AgNPs obtidas em diferentes valores de pH (o próprio autor)	71
Figura 38. Diagrama de Pourbaix da prata (adaptado de Diard et al., 2024)	72
Figura 39. Imagens de MET e distribuição de tamanho das AgNPs sintetizadas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de AgNO_3 e extrato floral a $2,5 \text{ g } 100 \text{ mL}^{-1}$ em diferentes condições de pH: (a e a.1) ácido ($\text{pH } 3,5\text{-}4,0$), (b e b.1) neutro ($\text{pH } 7,0$) e (c e c.1) básico ($\text{pH } 12,0$) (Sínteses 2, 7 e 12, respectivamente)	76
Figura 40. Potencial zeta das AgNPs sintetizadas em meio aquoso por via verde em função do pH (o próprio autor, 2025)	79
Figura 41. Placa de Petri com diferentes volumes de AgNPs obtidas a partir de uma solução de AgNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando extrato na concentração de $2,5 \text{ g } 100 \text{ mL}^{-1}$, em $\text{pH} = 3,5\text{-}4,0$ e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, após 24 h de incubação em estufa: (a) 5 e 15, (b) 25 e 50 e (c) 75 e $100 \text{ } \mu\text{L}$ (o próprio autor, 2024)	81

Figura 42. (a) Visualização geral dos primeiros <i>pellets</i> de AgNPs/quitosana obtidos em uma placa de Petri (14 cm) e (b) detalhe dos <i>pellets</i> de (a).....	82
Figura 43. (a) Visualização geral do compósito final de AgNPs/quitosana em uma placa de Petri (14 cm) e (b) detalhe dos <i>pellets</i> de quitosana.	83
Figura 44. Micrografias de MEV-FEG da superfície da (a) matriz de quitosana e do (b) compósito de AgNPs/quitosana (o próprio autor, 2025).....	84
Figura 45. Espectros de EDS e mapeamentos químicos da (a, a.1 e a.2) quitosana e do (b, b.1 e b.2) compósito de AgNPs/quitosana.....	86
Figura 46. Espectros de FTIR da quitosana e do compósito de AgNPs/quitosana (o próprio autor, 2025).....	88
Figura 47. Termogramas e curvas de DTG da (a) quitosana e do (b) compósito de AgNPs/quitosana (o próprio autor, 2025)	90
Figura 48. Zonas de inibição observadas contra as cepas de (a) <i>S. aureus</i> (Gram-positiva) e (b) <i>E. coli</i> (Gram-negativa), utilizando o compósito de AgNPs/quitosana (o próprio autor, 2025)	92
Figura 49. Representação esquemática da classificação dos coliformes (adaptado de Basic Water Science, 2025)	94
Figura 50. Redução da contagem de coliformes totais em função do tempo de tratamento do efluente com os <i>pellets</i> de AgNPs/quitosana (o próprio autor, 2025).....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resumo dos ajustes de otimização da síntese verde das AgNPs, variando temperatura, pH do meio reacional, concentração do sal de prata e do extrato de flores de Manacá-da-Serra	54
Tabela 2. Resultados obtidos na otimização da síntese verde das AgNPs utilizando extrato de Manacá-da-Serra	73
Tabela 3. Diâmetros médios das zonas de inibição observados para as bactérias <i>E. coli</i> e <i>S. aureus</i> , após exposição aos <i>pellets</i> de AgNPs/quitosana	92

LISTA DE ABREVIATURAS, FÓRMULAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

°C	Grau Celsius
%	Percentual
ADN	Ácido desoxirribonucleico
AG	Ácido gálico
AgNPs	Nanopartículas de prata
AgNO ₃	Nitrato de prata
ARN	Ácido ribonucleico
ATCC	Coleção de culturas de tipos americanos (do inglês <i>American Type Culture Collection</i>)
C ₆ H ₈ O ₆	Ácido ascórbico
ClO ₂	Dióxido de cloro
CLSI-M2	Métodos de teste de sensibilidade a antimicrobianos por difusão em disco
CLSI-M07	Métodos de teste de sensibilidade a antimicrobianos por diluição para bactérias aeróbias
CuO	Óxido de cobre (II)
CuONPs	Nanopartículas de óxido de cobre
DPPH	1,1-difenil-2-picril-hidrazila
DTG	Primeira derivada da curva termogravimétrica
EAG	Equivalentes de ácido gálico
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia (do inglês <i>Energy Dispersion Spectroscopy</i>)
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
g, mg, µg	Grama, miligrama, micrograma
GD	Grau de desacetilação

Glc-NAc	<i>N</i> -acetil- <i>D</i> -glicosamina
GlcN	<i>D</i> -glicosamina
h	Hora
HOCl	Ácido hipocloroso
ICP-OES	Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i>)
kDa	kilodalton
L, mL, µL	Litro, mililitro, microlitro
M, mM	mol L ⁻¹ , mmol L ⁻¹
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (do inglês <i>Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy</i>)
mm	Milímetro
MM	Massa molar
MIC	Concentração inibitória mínima (do inglês <i>Minimum Inhibitory Concentration</i>)
min	Minuto
NaBH₄	Boroidreto de sódio
Na₂CO₃	Carbonato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NH₃	Amônia
NH₂	Grupo funcional amino
nm	Nanômetro
NMP	Número mais provável
NPs	Nanopartículas
O₃	Ozônio
OCl⁻	Hipoclorito
ODS	Objetivo de Desenvolvimento Sustentável
OH	Grupo funcional hidroxila
OMS	Organização Mundial da Saúde

ONU	Organização das Nações Unidas
pH	Potencial hidrogeniônico
PAA	Ácido poliacrílico
PAH	Polihidrocloreto de alilamina
PLA	Ácido polilático
PVA	Polivinil álcool
PVP	Polivinilpirrolidona
PZ	Potencial zeta
ROS	Espécies reativas de oxigênio (do inglês <i>Reactive Oxygen Species</i>)
<i>S. aureus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
TiO₂	Óxido de titânio
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
UFC mL⁻¹	Unidades formadoras de colônia por mililitro
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
wt%	Percentual em peso (do inglês <i>weight percent</i>)
ZnO	Óxido de zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
1.1. OBJETIVOS	23
1.1.1. Objetivo geral.....	23
1.1.2. Objetivos específicos	23
2. REFERENCIAL TEÓRICO	24
2.1. Água, saneamento e desenvolvimento sustentável: um panorama atual	24
2.2. Etapas do tratamento de efluentes.....	27
2.2.1. Tratamento terciário de efluentes.....	28
2.2.1.1. Cloração	29
2.2.1.2. Dióxido de cloro	29
2.2.1.3. Ozonização.....	30
2.2.1.4. Radiação UV.....	31
2.2.1.5. Compósitos poliméricos funcionalizados com nanopartículas metálicas	32
2.3. Quitosana	34
2.3.1. Agente de reticulação: o glutaraldeído.....	38
2.4. Nanopartículas de prata (AgNPs)	39
2.4.1. Generalidades.....	39
2.4.2. Mecanismos de ação antimicrobiana das AgNPs.....	40
2.4.3. Síntese convencional e verde de AgNPs.....	43
3. MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1. Materiais	46
3.2. Metodologia	46
3.2.1. Coleta das flores de Manacá-da-Serra e preparação do extrato	47
3.2.2. Caracterização do extrato.....	49
3.2.2.1. Avaliação da atividade antioxidante (DPPH).....	49
3.2.2.2. Determinação dos compostos fenólicos totais	50
3.2.3. Síntese verde das AgNPs	51
3.2.3.1. Ensaio preliminares	51
3.2.3.2. Ajuste dos parâmetros experimentais da síntese verde das AgNPs	52
3.2.4. Caracterização das AgNPs	55

3.2.4.1. Análises de MET	55
3.2.4.2. Medidas de PZ	55
3.2.4.3. Avaliação das propriedades antibacterianas	55
3.2.5. Incorporação das AgNPs na matriz de quitosana.....	57
3.2.6. Caracterização dos compósitos de AgNPs/quitosana	58
3.2.6.1. Análises de MEV-FEG e EDS	58
3.2.6.2. Análises de FTIR.....	59
3.2.6.3. Análises de TGA	59
3.2.6.4. Avaliação das propriedades antibacterianas	59
3.2.7. Tratamento do efluente industrial	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1. Caracterização do extrato.....	62
4.1.1. Atividade antioxidante (DPPH)	62
4.1.2. Teor de compostos fenólicos totais	64
4.2. Síntese verde das AgNPs	66
4.2.1. Ensaios preliminares	66
4.2.2. Otimização dos parâmetros experimentais da síntese verde.....	68
4.2.2.1. Efeito da concentração do extrato e do sal de prata.....	68
4.2.2.2. Influência da temperatura	69
4.2.2.3. Efeito do pH do meio reacional	71
4.2.2.4. Considerações gerais sobre a otimização da síntese verde	73
4.3. Caracterização das AgNPs	75
4.3.1. Análises de MET	75
4.3.2. Medidas de PZ	78
4.3.3. Avaliação das propriedades antibacterianas	80
4.4. Preparação do compósito de AgNPs/quitosana.....	82
4.5. Caracterização do compósito de AgNPs/quitosana.....	83
4.5.1. Análises de MEV-FEG e EDS	83
4.5.2. Análises de FTIR.....	87
4.5.3. Análises de TGA	89
4.5.4. Avaliação da atividade antimicrobiana	91
4.6. Tratamento do efluente industrial e análise de ICP-OES.....	94
5. CONCLUSÕES	98

6. PERSPECTIVAS FUTURAS DE TRABALHO.....	100
7. REFERÊNCIAS.....	101

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o planeta tem sido afetado por alterações climáticas e biológicas relevantes, tornando a preservação ambiental uma prioridade global. Diante desses desafios e das metas estabelecidas por acordos nacionais e internacionais, a pesquisa científica tem buscado desenvolver processos e produtos mais sustentáveis e inovadores, com foco na redução dos resíduos gerados pelas atividades humanas (Vezzoli e Manzini, 2008). Nesse contexto, o tratamento e reuso de águas residuais se consolidam como estratégias fundamentais para a conservação ambiental, especialmente diante da previsão de escassez de água potável em diversas regiões nas próximas décadas (Bouaich et al., 2021; Jhansi e Mishra, 2013).

Entre as alternativas tecnológicas reportadas em estudos recentes, destacam-se as nanopartículas (NPs) metálicas, como as de cobre, zinco e em particular de prata, em virtude de suas reconhecidas propriedades bactericidas. Essas NPs vêm sendo exploradas como agentes inovadores para a desinfecção de água e o tratamento terciário de efluentes (Yaqoob et al., 2020). Na literatura, diversos trabalhos têm relatado o uso de sistemas antimicrobianos baseados em AgNPs para a desinfecção eficiente de efluentes. Raota et al. (2019), por exemplo, desenvolveram *pellets* de quitosana incorporando AgNPs sintetizadas a partir de extrato de bagaço de uva, os quais alcançaram uma redução de 47% nos coliformes totais após 60 min de tratamento. De forma semelhante, Zarpelon et al. (2016) demonstraram que filmes finos de poli(cloridrato de alilamina) (PAH) e poli(ácido acrílico) (PLA) contendo AgNPs reduziram em 90% a contagem de *Escherichia coli* (*E. coli*) após 360 min, percentual que se elevou para 93% em um segundo ciclo de tratamento devido à maior lixiviação de prata para o efluente industrial. Além disso, Lovatel et al. (2020) observaram uma redução de 98,5% na contagem de coliformes totais em apenas 90 min de tratamento de outro efluente industrial, utilizando um sistema híbrido constituído por montmorilonita, alginato e AgNPs.

Diversos mecanismos têm sido propostos para explicar como as AgNPs interagem com membranas bacterianas, incluindo: (1) a ruptura da integridade da membrana (Bruna et al., 2021); (2) a penetração intracelular, seguida da (3) geração de espécies reativas de oxigênio (ROS) e da inibição das enzimas (Saleh et al., 2020); e a (4) liberação de íons Ag^+ , que interferem no metabolismo celular e na replicação do ácido desoxirribonucleico (ADN) (Sun et al., 2020; Sukla et al., 2021). No entanto, os mecanismos exatos pelos quais essas NPs atuam sobre os micro-organismos ainda não estão completamente elucidados, o que reforça a necessidade de investigações adicionais (Kumar-Krishnan et al., 2015).

Tradicionalmente, as NPs são sintetizadas por métodos físicos e químicos convencionais que, embora eficazes, envolvem o uso de reagentes tóxicos e de solventes nocivos ao meio ambiente (Galatage et al., 2021). Com o intuito de mitigar esses impactos, o interesse pela síntese verde, utilizando extratos de biomassas de origem vegetal, como folhas (Ajith et al., 2019), flores (Chidambaram, 2014; Surya, 2016; Padalia et al., 2015) e frutos (Jayaprakash et al., 2017), tem crescido significativamente nestes últimos 10 anos, configurando-se como uma alternativa promissora e ambientalmente sustentável. No entanto, a produção de NPs, em especial das AgNPs, por meio de rotas verdes ainda enfrenta desafios técnicos, como a tendência à aglomeração das partículas em suspensão e a degradação dos compostos bioativos presentes nos extratos utilizados (Kumar-Krishnan et al., 2015).

Para superar essas limitações, diversos estudos têm explorado a imobilização de AgNPs em matrizes poliméricas, como polivinilpirrolidona (PVP), polivinil álcool (PVA) e PLA (Velgosova et al., 2022; Kumar-Krishnan et al., 2015). Contudo, a busca por alternativas mais ecológicas tem direcionado o foco para biopolímeros, como a celulose (Ahmad, 2021), o alginato (Belattmania, 2018) e, especialmente, a quitosana. Obtida de crustáceos, insetos ou fungos, a quitosana destaca-se por suas propriedades biodegradáveis, biocompatíveis e antimicrobianas (Bakshi et al., 2020; Khubiev et al., 2023), além de ser um

dos biopolímeros mais abundantes no planeta. Neste sentido, materiais desenvolvidos a partir desse biopolímero têm demonstrado excelente atividade antibacteriana contra cepas Gram-positivas e Gram-negativas, atingindo taxas de remoção microbiana superiores a 80%. Esse potencial foi evidenciado, por exemplo, no estudo de Marin-Silva et al. (2023) que relataram a eliminação de 79% de *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) e 90% de *E. coli* em um ensaio bactericida, após a incorporação de NPs de cobre (CuNPs) em uma matriz de quitosana.

Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar AgNPs verdes a partir do extrato de flores de Manacá-da-Serra (*Pleroma sellowianum*), uma espécie típica do bioma da Mata Atlântica, e posteriormente incorporá-las em uma matriz polimérica biodegradável de quitosana para a produção de compósitos com propriedades bactericidas voltadas à desinfecção de efluentes industriais. Até o momento, não há relatos na literatura sobre a utilização desta planta na síntese de AgNPs, o que evidencia a originalidade e a relevância científica do presente estudo.

A proposta de inovação na desinfecção de águas residuais aqui apresentada vai além da mera otimização de processos, ao integrar soluções sustentáveis alinhadas aos princípios da economia circular e à preservação ambiental. Ao combinar tecnologia verde e abordagens aplicadas, este trabalho buscou não apenas contribuir para a mitigação dos impactos ambientais, mas também oferecer alternativas viáveis para o reaproveitamento de efluentes, em consonância com os desafios contemporâneos relacionados à sustentabilidade e com o Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS) nº 6 da Organização das Nações Unidas (ONU), que visa assegurar a disponibilidade e a gestão sustentável da água e saneamento para todos.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

Desenvolver e caracterizar um compósito constituído por uma matriz biodegradável de quitosana e AgNPs verdes, com o objetivo de aplicá-lo posteriormente na desinfecção de efluentes industriais.

1.1.2. Objetivos específicos

Para que o objetivo geral desse trabalho seja alcançado, delinearam-se os seguintes objetivos específicos:

- a) sintetizar AgNPs a partir do extrato de flores de Manacá-da-Serra (*Pleroma sellowianum*), utilizando uma abordagem de síntese verde;
- b) definir os parâmetros experimentais, como pH do meio reacional, temperatura e concentração do sal de prata e do extrato de flores de Manacá-da-Serra na síntese das AgNPs;
- c) caracterizar as AgNPs obtidas por meio das técnicas de espectroscopia de absorção na região de ultravioleta e visível (UV-Vis), potencial zeta (PZ) e microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- d) determinar a atividade antimicrobiana das AgNPs e dos compósitos frente a cepas bacterianas de *E. coli* e *S. aureus*;
- e) preparar compósitos à base de quitosana e AgNPs, e aplicá-los no processo de desinfecção de efluentes industriais;
- f) caracterizar os compósitos obtidos quanto às suas propriedades morfológicas, químicas e térmicas, utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), espectroscopia por dispersão de energia (EDS), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA);
- g) quantificar o teor total de prata no efluente industrial, antes e após o processo de desinfecção, por meio da técnica de espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES);
- h) comparar os teores de prata lixiviados com os limites estabelecidos pela legislação ambiental brasileira vigente para o lançamento de efluentes.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Água, saneamento e desenvolvimento sustentável: um panorama atual

Atualmente, o planeta enfrenta uma série de mudanças climáticas que agravam ainda mais os problemas já existentes relacionados à água. A escassez hídrica, antes restrita a regiões áridas, tornou-se uma realidade global, afetando inclusive áreas historicamente abundantes em recursos hídricos, como ilustrado na **Figura 1**. Paralelamente, a demanda por água tem aumentado de forma exponencial, impulsionada pelo crescimento populacional, pela intensificação das atividades agropecuárias e pelo avanço industrial (ONU, 2024).

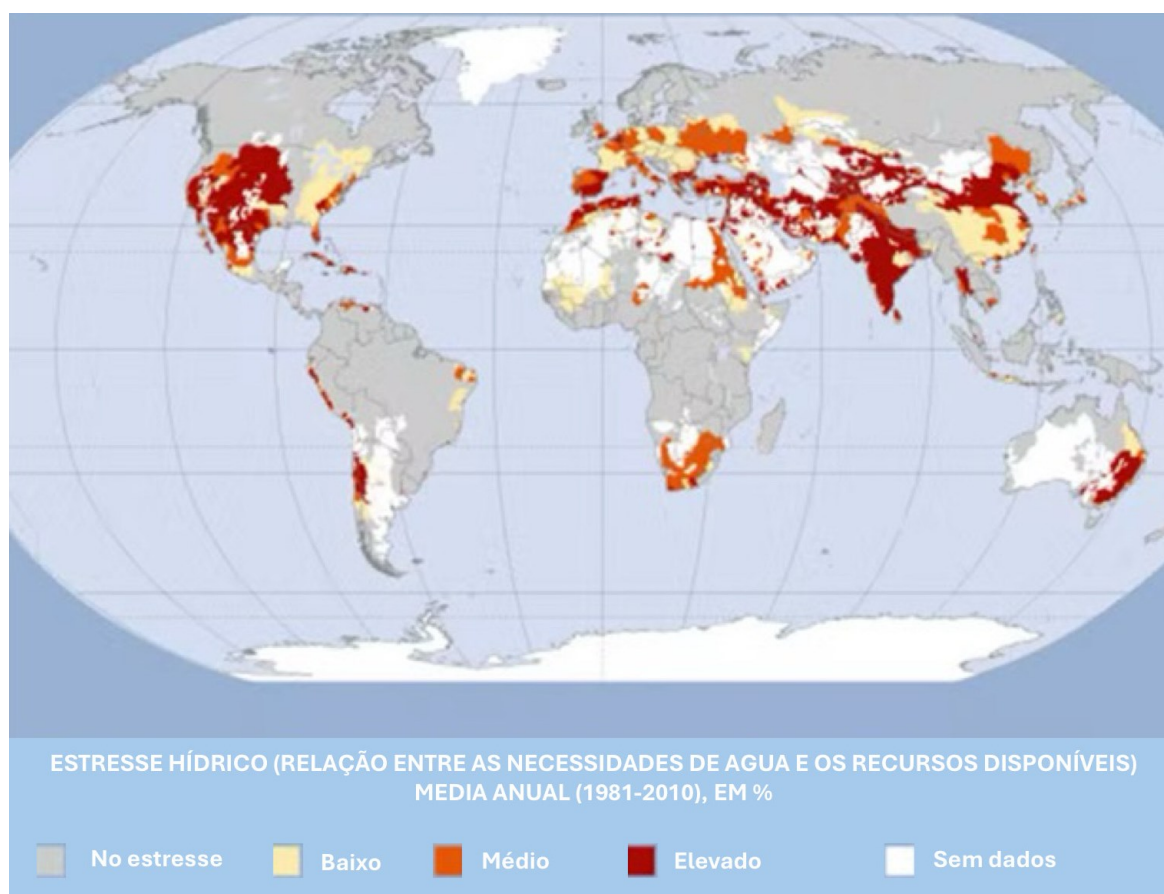


Figura 1. Cartografia da escassez hídrica no mundo entre 1981 e 2010 (adaptado de Le Monde, 2015)

Os números mais recentes da ONU revelam a dimensão da crise (**Figura 2**). Em 2022, aproximadamente 2,2 bilhões de pessoas ainda não tinham acesso seguro à água potável, das

quais 703 milhões careciam até mesmo de um serviço básico de abastecimento. Além disso, 3,5 bilhões de pessoas não dispunham de saneamento seguro, sendo que 1,5 bilhão vivia sem acesso a serviços básicos. No que diz respeito à higiene, 2 bilhões de pessoas não possuíam instalações adequadas para lavar as mãos, e 653 milhões estavam completamente desassistidas nesse aspecto (ONU, 2024). Projeções mais recentes apontam que, se as tendências atuais persistirem, cerca de 785 milhões de pessoas ainda estarão sem acesso básico à água potável até 2030 (ONU, 2024).



Figura 2. Extrato do último relatório mundial das Nações Unidas sobre a gestão da água no mundo em 2024 (adaptado de ONU, 2024)

Diante desse cenário alarmante, a ONU incorporou o acesso à água potável e ao saneamento como prioridade da Agenda 2030, por meio do ODS nº 6. Esse objetivo não se limita apenas à ampliação do fornecimento de água de qualidade, mas também contempla a gestão sustentável dos recursos hídricos e das águas residuais. Entre suas metas, destaca-se a necessidade de melhorar substancialmente a qualidade da água até 2030, reduzindo a

poluição, eliminando o despejo inadequado e controlando o lançamento de produtos químicos perigosos. Além disso, busca-se reduzir à metade a proporção de águas residuais não tratadas, ao mesmo tempo em que se promove a reciclagem e o reuso seguro da água em todo o mundo (ONU, 2024).

Considerando tais diretrizes, a água se consolida não apenas como um recurso vital, mas também como um tema de relevância global, com implicações sociais, econômicas e ambientais. O uso indiscriminado e o tratamento inadequado das águas residuais (**Figura 3**) intensificam os cenários de escassez e contaminação, exigindo avanços em políticas públicas e soluções tecnológicas voltadas à preservação dos recursos hídricos. Nesse contexto, o tratamento eficiente de efluentes, especialmente os industriais, configura-se como uma medida essencial para assegurar a segurança hídrica e fomentar a justiça ambiental, uma vez que esse setor responde por um consumo expressivo de água e pela geração de resíduos líquidos que representam mais de 16% das águas residuais produzidas atualmente (Darweesh et al., 2021).

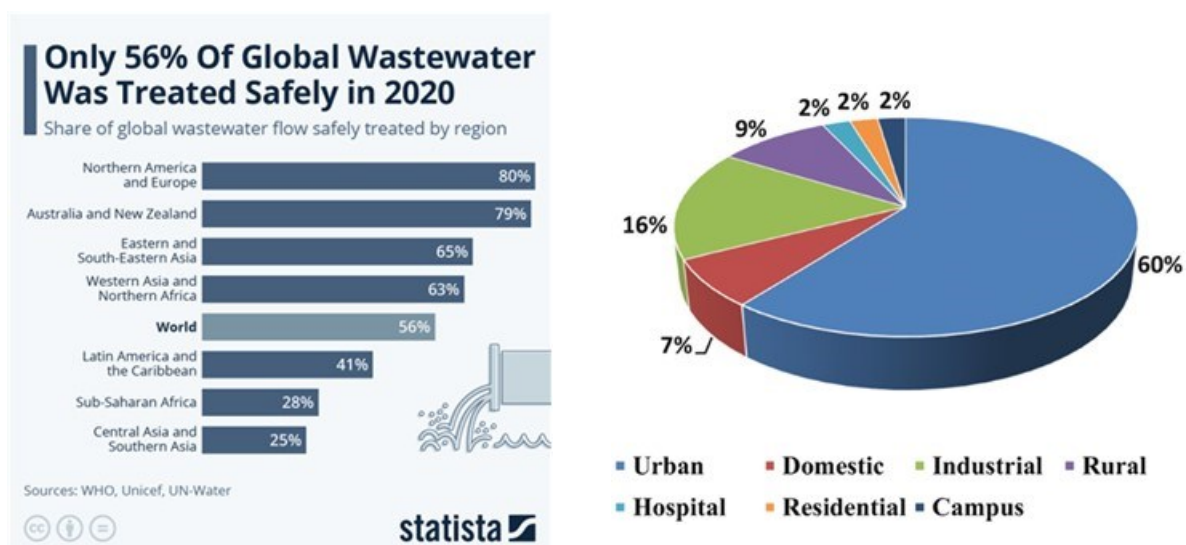


Figura 3. Levantamento global sobre o tratamento inadequado de águas residuais e a contribuição da atividade industrial na geração desses efluentes (adaptado de Fleck, 2023 e Darweesh et al., 2021)

2.2. Etapas do tratamento de efluentes

Os efluentes podem ser classificados, de forma geral, em duas categorias principais: domésticos e industriais. Os efluentes domésticos originam-se de residências, edifícios e estabelecimentos comerciais, enquanto os industriais são provenientes de atividades agrícolas e fabris. Estes últimos apresentam composição físico-química e biológica variável, dependendo dos insumos utilizados e das particularidades dos processos envolvidos (Crini e Lichtfouse, 2019).

O tratamento adequado de efluentes industriais é essencial antes de seu descarte ou reuso, e geralmente segue um ciclo composto por quatro etapas principais (Moulin et al., 2013):

- a) *tratamento preliminar*: visa à remoção de sólidos grosseiros, areia, óleos e graxas, prevenindo danos aos equipamentos e obstruções nas etapas subsequentes por meio de processos como gradeamento, desarenação e desgorduramento. Estima-se que até um terço da carga poluente possa ser removida nesta fase;
- b) *tratamento primário*: utiliza agentes de floculação e coagulação para aglutinar partículas suspensas, que são removidas por decantação, filtração ou flotação. Essa etapa reduz significativamente a turbidez do efluente e pode remover até 90% das partículas suspensas;
- c) *tratamento secundário*: de natureza biológica, tem por objetivo eliminar a matéria orgânica dissolvida, utilizando microrganismos aeróbios que degradam os poluentes. Técnicas como lodos ativados, lagoas de estabilização e biofiltros são amplamente empregadas nessa etapa;
- d) *tratamento terciário*: tem por objetivo a obtenção de um efluente de alta qualidade por meio da remoção de compostos nitrogenados, fosfatos, metais pesados, substâncias orgânicas e patógenos. Na etapa de desinfecção, especificamente, são

aplicadas técnicas como cloração, ozonização e radiação ultravioleta (UV), que garantem um efluente adequado ao reuso.

A **Figura 4** ilustra cada uma das etapas de tratamento descritas acima. Além dessas etapas, o gerenciamento do lodo gerado durante o tratamento, seja por descarte supervisionado, reciclagem ou incineração, é igualmente indispensável, exigindo planejamento técnico e ambiental (Moulin et al., 2013).

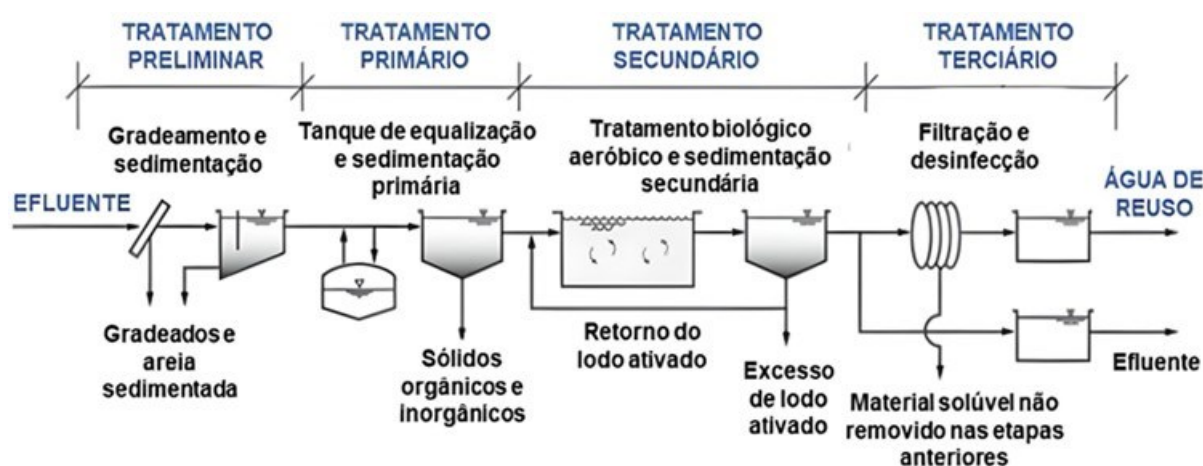


Figura 4. Etapas do processo de tratamento de efluentes industriais (adaptado de Jaskulski, 2022)

2.2.1. Tratamento terciário de efluentes

A desinfecção representa a etapa final no tratamento de águas residuárias, sendo fundamental para a proteção da saúde humana e ambiental. A presença de microrganismos patogênicos, frequentemente monitorados por meio da contagem de coliformes fecais e totais, constitui um dos principais desafios para garantir a reutilização segura da água tratada (Amin et al., 2013; Collivignarelli et al., 2017).

Após o tratamento secundário, a desinfecção visa inativar ou eliminar agentes patogênicos por meio de processos físicos ou químicos. Os mecanismos incluem a destruição da estrutura celular, a inibição de enzimas essenciais ao metabolismo e alterações no material

genético. Um desinfetante ideal deve ser eficaz na eliminação de patógenos, sem representar riscos à saúde humana ou ao meio ambiente. Além disso, deve ser estável e de fácil detecção e quantificação (Crini e Lichtfouse, 2019; Moulin et al., 2013).

Atualmente, diversas técnicas são empregadas nesse contexto, podendo ser classificadas como químicas (cloro, dióxido de cloro e ozônio) ou físicas (radiação UV), cada uma com vantagens e limitações específicas.

2.2.1.1. Cloração

A cloração continua sendo o método de desinfecção mais amplamente utilizado, tanto no tratamento de água potável quanto de efluentes industriais. Sua ação desinfetante decorre do forte poder oxidante do hipoclorito (OCl^-), que penetra nas células bacterianas e reage com enzimas essenciais ao metabolismo microbiano. A eficácia desse processo é comprovada contra uma ampla variedade de bactérias, incluindo *E. coli* e *S. aureus* (Collivignarelli et al., 2017).

Apesar de sua eficácia, a cloração apresenta limitações importantes. A reação entre o cloro e compostos orgânicos presentes no efluente pode gerar subprodutos de desinfecção mutagênicos e carcinogênicos, como os trihalometanos. Além disso, o processo é sensível ao pH do meio, o que influencia a forma predominante do cloro residual (ácido hipocloroso – HOCl , ou OCl^-) e, conseqüentemente, sua reatividade. A necessidade de uma etapa de decloração após o tratamento é frequentemente indicada para minimizar impactos ambientais e à saúde humana (Amin et al., 2013), tornando o processo ambientalmente e economicamente insustentável.

2.2.1.2. Dióxido de cloro

O dióxido de cloro (ClO_2) é considerado uma alternativa eficaz ao cloro, destacando-se por seu elevado poder oxidante e ação germicida eficiente em amplas faixas de pH. Sua

ação ocorre por meio da oxidação de componentes celulares, sem a formação de HOCl, sendo particularmente eficaz na inativação de enzimas essenciais à sobrevivência microbiana (Amin et al., 2013; Collivignarelli et al., 2017).

Em comparação com o cloro, o ClO_2 apresenta a vantagem de não gerar trihalometanos, sendo, portanto, considerado mais seguro do ponto de vista toxicológico. Entretanto, seu uso pode levar à formação de subprodutos como clorito (ClO_2^-) e clorato (ClO_3^-), que também requerem monitoramento. Além disso, os custos operacionais são mais elevados, podendo haver aumento na concentração de sólidos no efluente tratado. Ainda assim, a rápida degradação do ClO_2 reduz o risco de impactos ambientais persistentes (Collivignarelli et al., 2017).

2.2.1.3. Ozonização

A ozonização é amplamente empregada nos Estados Unidos e nos países membros da União Europeia, destacando-se pelo seu elevado poder oxidante e competitividade econômica. O ozônio (O_3) atua de forma eficiente contra vírus, bactérias e protozoários, promovendo a ruptura da parede celular e a destruição do material genético dos microrganismos em curtos intervalos de tempo (Collivignarelli et al., 2017).

Entre suas principais vantagens estão a ausência de formação de compostos organoclorados, a manutenção da eficiência mesmo na presença de amônia (NH_3) e o fato de não aumentar a carga de sólidos dissolvidos. Por outro lado, a tecnologia apresenta desvantagens, como alto consumo energético, elevado custo de implantação e a potencial formação de subprodutos tóxicos que podem impactar a biota aquática. Além disso, a alta instabilidade do O_3 limita sua ação residual, exigindo um controle rigoroso durante a aplicação (Amin et al., 2013).

2.2.1.4. Radiação UV

A radiação UV representa uma alternativa física à desinfecção química, destacando-se pela capacidade de inativar microrganismos por meio da danificação de ácidos nucleicos (ADN, e ribonucleico – ARN), impedindo a replicação celular. O processo consiste na exposição da água à radiação UV, geralmente emitida por lâmpadas de vapor de mercúrio, sem a introdução de substâncias externas no efluente (Collivignarelli et al., 2017).

Entre seus principais benefícios, destacam-se a ausência de formação de subprodutos tóxicos, a eliminação da necessidade de transporte e armazenamento de agentes químicos, além do curto tempo de contato requerido para a ação germicida. Entretanto, a eficácia do método pode ser comprometida em águas com alta turbidez, presença de sólidos em suspensão ou matéria orgânica dissolvida. Adicionalmente, o sistema demanda consumo considerável de energia elétrica e exige rigorosas medidas de segurança ocupacional, devido ao potencial carcinogênico da radiação UV sobre a pele e os olhos em caso de exposição direta (Collivignarelli et al., 2017).

Apesar da eficácia desses métodos, suas limitações, tais como a formação de subprodutos tóxicos, os elevados custos operacionais e as restrições ambientais, evidenciam a necessidade de desenvolver alternativas mais seguras e sustentáveis, dentre as quais podem ser citados os compósitos poliméricos funcionalizados com NPs metálicas. Esses materiais apresentam potencial para atuar de forma complementar às abordagens tradicionais, o que pode favorecer o aprimoramento dos métodos de desinfecção de efluentes já existentes (Yaqoob et al., 2020).

A **Figura 5** ilustra, de forma esquemática, os principais métodos físicos e químicos tradicionalmente aplicados no tratamento terciário de efluentes e que foram abordados nesta seção.

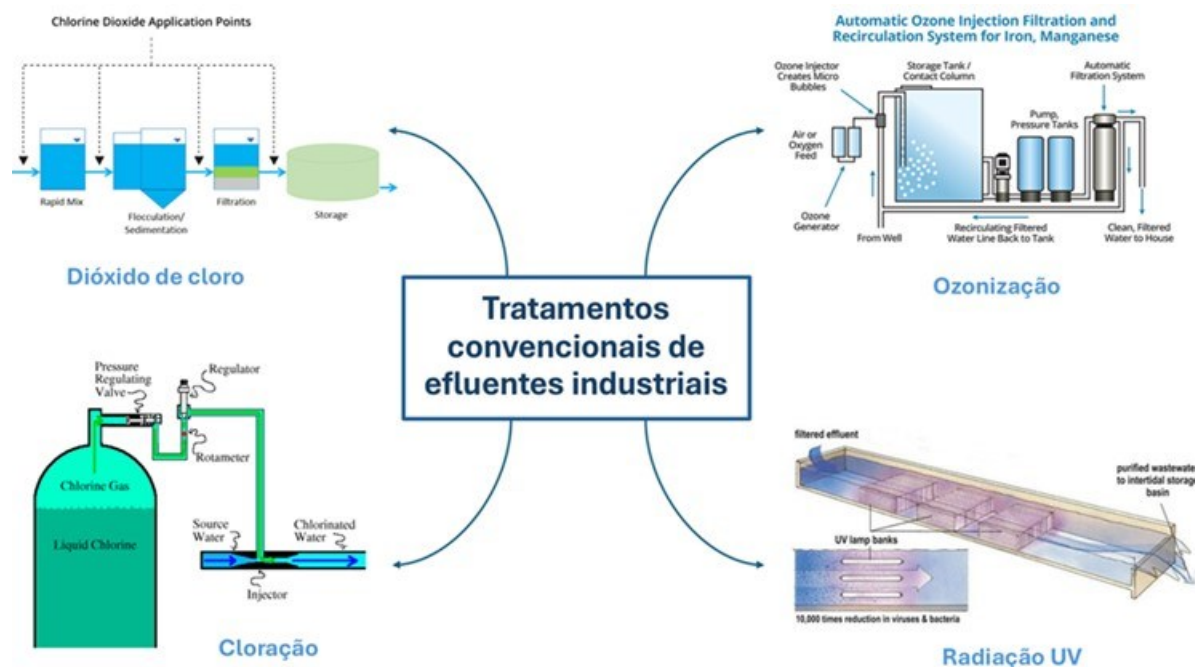


Figura 5. Métodos físicos e químicos aplicados no tratamento terciário de efluentes (adaptado de Idiclo2, Pacific Water Technology, Method Statement HQ e Science Learning Hub, 2024)

2.2.1.5. Compósitos poliméricos funcionalizados com nanopartículas metálicas

Compósitos poliméricos são materiais formados por uma matriz polimérica (natural, sintética ou híbrida) associada a uma fase dispersa, que pode incluir cargas inorgânicas, fibras ou, mais recentemente, NPs metálicas (Reinhart, 1998).

A funcionalização com AgNPs, CuNPs e óxidos metálicos (como ZnO, TiO₂ e CuO), confere ao compósito propriedades antimicrobianas, demonstrando excelente desempenho na inativação de microrganismos patogênicos (Volova et al., 2017), catalíticas, na degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes e, também, adsorventes, na remoção de metais pesados (Chandra et al., 2020). Isso torna esses compósitos particularmente interessantes para aplicações biomédicas e ambientais (Xu et al., 2018; Zhao et al., 2015; Chandra et al., 2020; Saheed et al., 2021).

A escolha do polímero como matriz, portanto, influencia diretamente a estabilidade e o desempenho de compósitos dessa natureza (Andrew et al., 2019). Nesse contexto, aqueles à

base de alginato, celulose, PLA e quitosana têm sido amplamente investigados (**Figura 6**), uma vez que derivam de fontes naturais e apresentam baixa pegada de carbono associada à sua produção (Azmana et al., 2021). Estes últimos, ainda, se destacam pela diversidade de aplicações e pela capacidade de formar filmes e hidrogéis (Khubiev et al., 2023).

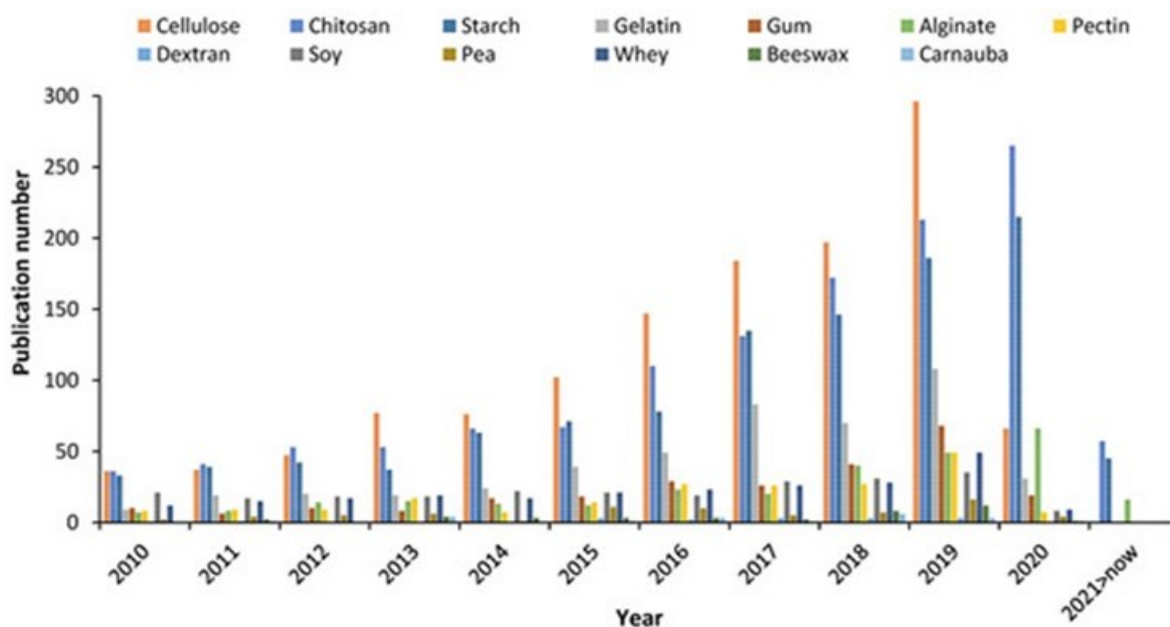


Figura 6. Gráfico da evolução do número de publicações em função do biopolímero utilizado como matriz de imobilização (adaptado de Díaz-Montes e Castro-Muñoz, 2021)

No campo do desenvolvimento de compósitos poliméricos com ação antimicrobiana, há um crescente interesse e esforço da comunidade científica na funcionalização de matrizes poliméricas com NPs, dada sua reconhecida capacidade de inibir microrganismos. Kadam et al. (2019), por exemplo, prepararam compósitos de quitosana e AgNPs e demonstraram sua eficácia contra cepas bacterianas Gram-positivas e Gram-negativas. De modo semelhante, Marin-Silva et al. (2023) verificaram que a adição de CuNPs à mesma matriz resultou em compósitos capazes de inativar microrganismos patogênicos, com taxas de remoção superiores a 80% para todas as cepas testadas (Gram-positiva: *S. aureus*; Gram-negativas: *Salmonella spp* e *E. coli*).

Esses resultados evidenciam o potencial da quitosana como material suporte para NPs com atividade bactericida, embora ainda sejam necessários avanços nos métodos de síntese, bem como uma compreensão mais aprofundada dos mecanismos de ação envolvidos. Tais características, aliadas à reconhecida biocompatibilidade da quitosana e ao seu amplo potencial de aplicação em sistemas funcionais, justificam sua escolha como polímero base no compósito funcionalizado que será desenvolvido neste trabalho de mestrado.

2.3. Quitosana

A quitosana é um biopolímero linear comumente obtido a partir da desacetilação alcalina da quitina, principal constituinte do exoesqueleto de crustáceos e da parede celular de determinados fungos (**Figura 7**). É considerada o segundo polissacarídeo mais abundante do planeta, ficando atrás apenas da celulose (Azmana et al., 2021; Bakshi et al., 2020; Khubiev et al., 2023).

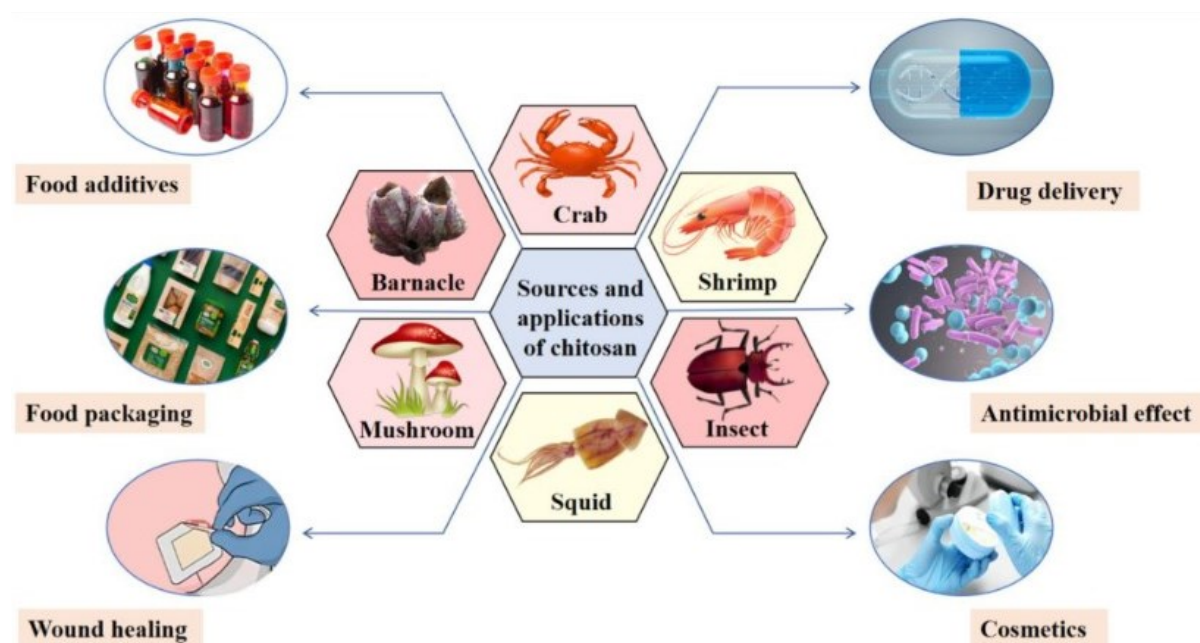


Figura 7. Principais fontes da quitosana e suas aplicações (adaptado de Xie et al., 2024)

Além da desacetilação, a quitosana também pode ser obtida por meio de rotas enzimáticas ou fermentação microbiana (Kou et al., 2021). A primeira rota, realizada com hidróxido de sódio (NaOH) em altas temperaturas, é a mais amplamente empregada, embora esteja associada a impactos ambientais relevantes, como o consumo elevado de reagentes químicos e a geração de resíduos alcalinos. A via enzimática, por sua vez, é mais seletiva e ambientalmente amigável, mas apresenta custos elevados e baixos rendimentos. Já a fermentação microbiana, que utiliza microrganismos como *Streptomyces* ou *Bacillus*, surge como uma alternativa promissora, embora ainda enfrente desafios relacionados à escalabilidade e viabilidade econômica (Azmana et al., 2021; Khubiev et al., 2023).

Sua estrutura química é composta por unidades de *N*-acetil-*D*-glicosamina e *D*-glicosamina unidas por ligações β -(1 $\rightarrow$ 4), nas quais os grupos funcionais amino (NH_2) substituem os grupos funcionais hidroxila (OH) no carbono 2 da celulose, o que lhe confere alta reatividade (**Figura 8**). Entre suas principais vantagens estão a biodegradabilidade e ausência de toxicidade (Elmehbad e Mohamed., 2020).

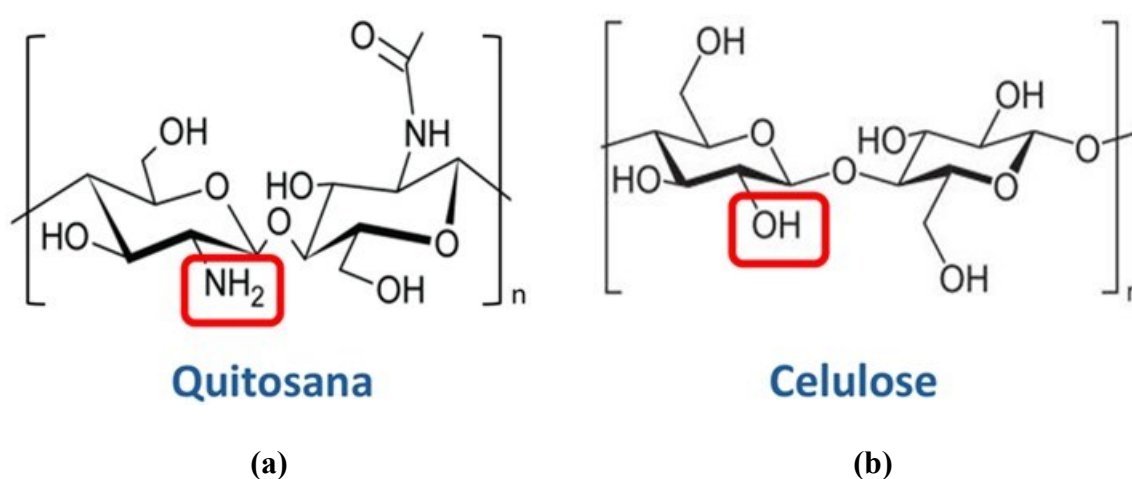


Figura 8. Estrutura química da (a) quitosana e da (b) celulose (adaptado de Assis e Silva, 2003)

As propriedades físico-químicas da quitosana são influenciadas por sua massa molar (MM) e grau de desacetilação (GD). A MM (de 50 a 2000 kDa) afeta a viscosidade,

elasticidade, solubilidade e bioatividade, enquanto o GD impacta a solubilidade e a atividade antimicrobiana (Bakshi et al., 2019). Além de sua versatilidade estrutural, a quitosana possui reconhecida atividade antimicrobiana, atuando contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, fungos e leveduras (Sun et al., 2020). Entre os principais mecanismos de ação (**Figura 9**), destacam-se:

- a ruptura da membrana celular bacteriana por interação eletrostática (**1**);
- a quelatação de nutrientes essenciais como cálcio e ferro (**2**);
- a interferência na expressão gênica (**3**);
- e a geração de espécies reativas de oxigênio (ROS), levando à morte celular (**4**)

(Azmana et al., 2021; Bakshi et al., 2020).

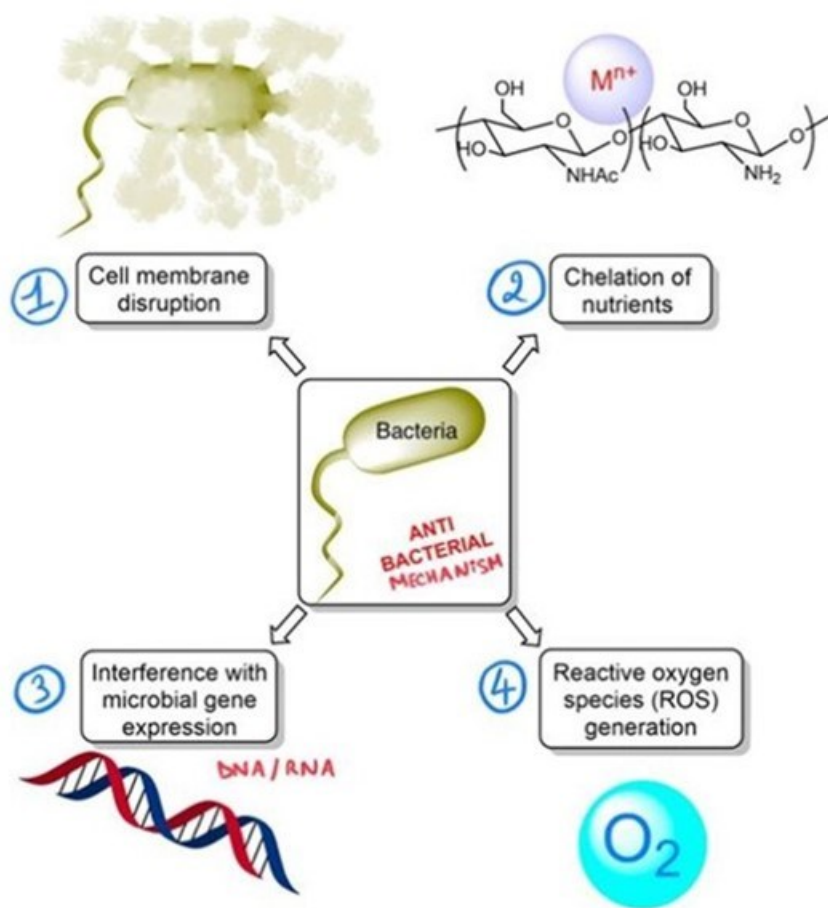


Figura 9. Principais mecanismos de ação da quitosana contra bactérias (adaptado de Khubiev et al., 2023)

Em geral, a funcionalização com NPs metálicas promove o aumento da área superficial e da razão de aspecto (**Figura 10**), resultando em compósitos mais eficientes e estruturalmente estáveis (Azmana et al., 2021). Apesar de apresentarem desempenho mecânico ligeiramente inferior ao de compósitos convencionais, os materiais à base de quitosana oferecem vantagens no que se refere à conformação tridimensional e à interação com espécies contaminantes em solução (Bakshi et al., 2020). No entanto, por ser solúvel em meio ácido, a quitosana requer a adição de agentes reticulantes, tais como o glutaraldeído, o glioxal, a benzoquinona, a ciclodextrina ou o ácido nitriloacético, com o objetivo de conferir maior estabilidade estrutural aos compósitos, especialmente em aplicações voltadas ao tratamento de efluentes industriais e domésticos (Saheed et al., 2021).

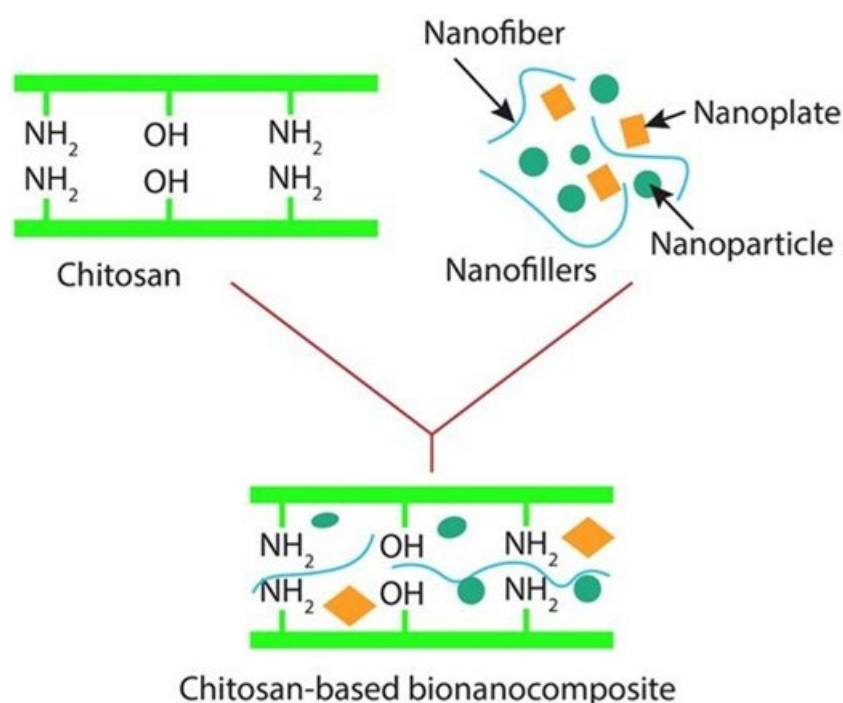


Figura 10. Compósitos funcionalizados de quitosana (adaptado de Azmana et al., 2021)

Ainda que importantes avanços tenham sido alcançados na pesquisa e no desenvolvimento desses materiais, alguns desafios ainda precisam ser superados para sua ampla aplicação em escala industrial. Entre eles, destacam-se a necessidade de rotas de

síntese mais ecológicas e escaláveis, a avaliação da toxicidade das NPs liberadas no meio ambiente, além do estabelecimento de normas técnicas que regulamentem seu uso (Dawadi et al., 2021).

2.3.1. Agente de reticulação: o glutaraldeído

O glutaraldeído ($C_5H_8O_2$) é um dialdeído alifático amplamente empregado como agente de reticulação em sistemas poliméricos (**Figura 11**). Sua elevada solubilidade em água e em diversos solventes orgânicos contribui para sua versatilidade em múltiplas aplicações. Apesar de sua reconhecida eficácia, especialmente por apresentar propriedades antibacterianas, o uso do glutaraldeído é limitado por sua alta toxicidade, o que suscita preocupações quanto à segurança ambiental e ocupacional. Ainda assim, permanece amplamente adotado nas áreas médica e biotecnológica, devido à sua capacidade de promover reticulação eficiente e durável em biopolímeros (Amamou et al., 2023).

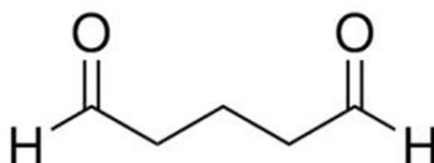


Figura 11. Estrutura química do glutaraldeído (adaptado de Sigma-Aldrich, 2025)

O processo de reticulação ocorre por meio de reações entre os grupos funcionais OH e NH_2 . No caso específico da quitosana, a reação de reticulação envolve a interação entre os grupos funcionais carbonila ($C=O$) do glutaraldeído e os grupos funcionais NH_2 do biopolímero, formando ligações de nitrogênio entre as cadeias poliméricas. Esse mecanismo resulta em uma estrutura tridimensional reticulada, conforme ilustrado na **Figura 12**. Ao introduzir interconexões entre as macromoléculas de quitosana, a reticulação reduz a

mobilidade das cadeias poliméricas, o que aumenta a estabilidade química, a resistência mecânica e a durabilidade do material.

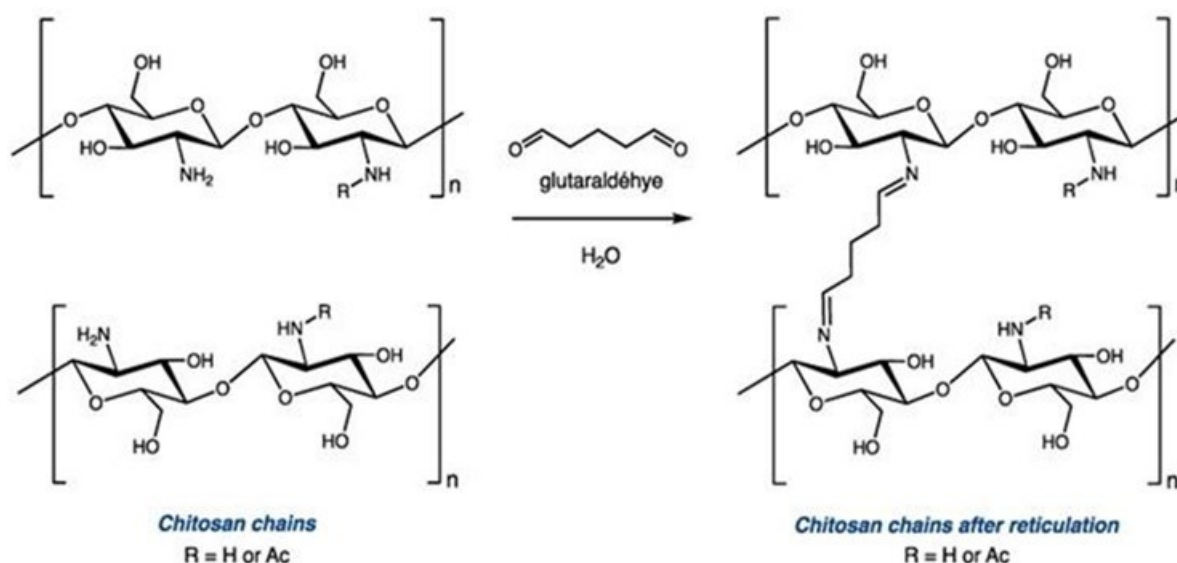


Figura 12. Reticulação da quitosana pelo glutaraldeído (adaptado de Amamou et al., 2023)

2.4. Nanopartículas de prata (AgNPs)

2.4.1. Generalidades

As NPs metálicas, especialmente as AgNPs, têm ganhado destaque em diversas áreas, tais como a biomédica e a de saneamento ambiental, voltada ao tratamento de efluentes industriais (Berni Neto, 2010; Eltz et al., 2018). Quando funcionalizadas quimicamente e incorporadas em matrizes poliméricas como alginato e quitosana, as AgNPs demonstram alta capacidade de inativar microrganismos, incluindo cepas multirresistentes a antibióticos, devido à sua elevada área superficial, estabilidade química e atividade catalítica.

Essa atividade antimicrobiana, amplamente documentada na literatura, tem sido explorada com sucesso na remoção de diferentes microrganismos da água. Lu et al. (2016), por exemplo, observaram que filtros cerâmicos revestidos com AgNPs, por imersão ou pintura, alcançaram taxas de remoção de *E. coli* entre 97,8 e 100%, além de prevenirem a

formação de bioincrustações, especialmente em sistemas de tratamento descentralizados (**Figura 13**). De forma complementar, Sartori et al. (2022) observaram que híbridos de quitosana com AgNPs promoveram uma redução significativa de coliformes fecais, sendo que, após 60 min de tratamento de um efluente industrial, não foi mais possível detectar a bactéria.

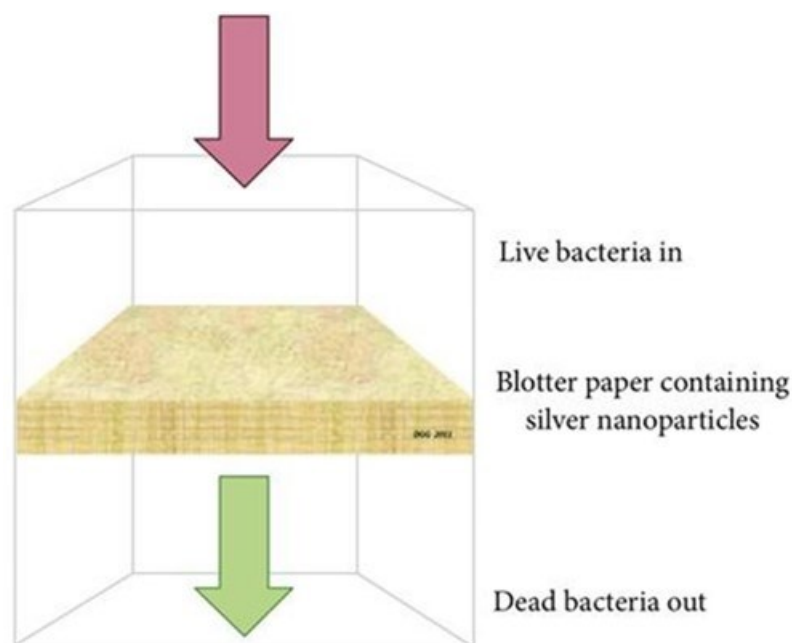


Figura 13. Sistema de tratamento descentralizado de efluentes industriais com AgNPs (adaptado de Lu et al., 2016)

Os resultados promissores obtidos com o uso de AgNPs em sistemas de tratamento de água refletem seus múltiplos mecanismos de ação antimicrobiana, que serão detalhados a seguir. Entretanto, devido a seu potencial tóxico, são necessárias avaliações rigorosas quanto à segurança e aos impactos ambientais envolvidos (Bruna et al., 2021).

2.4.2. Mecanismos de ação antimicrobiana das AgNPs

Embora os mecanismos de ação das AgNPs ainda estejam sob investigação, diversas hipóteses têm sido propostas para explicar sua atividade antimicrobiana (**Figura 14**). Uma

delas sugere que as NPs aderem à membrana celular bacteriana, aumentando sua permeabilidade e causando extravasamento do conteúdo intracelular, o que resulta em morte celular (Bruna et al., 2021). Outra hipótese propõe que as AgNPs penetram no interior da célula, interagindo com proteínas e ácidos nucleicos, comprometendo o metabolismo celular. Além disso, a geração de espécies reativas de oxigênio (ROS) também é apontada como um mecanismo central, promovendo estresse oxidativo e danos ao ADN (Saleh, 2020).

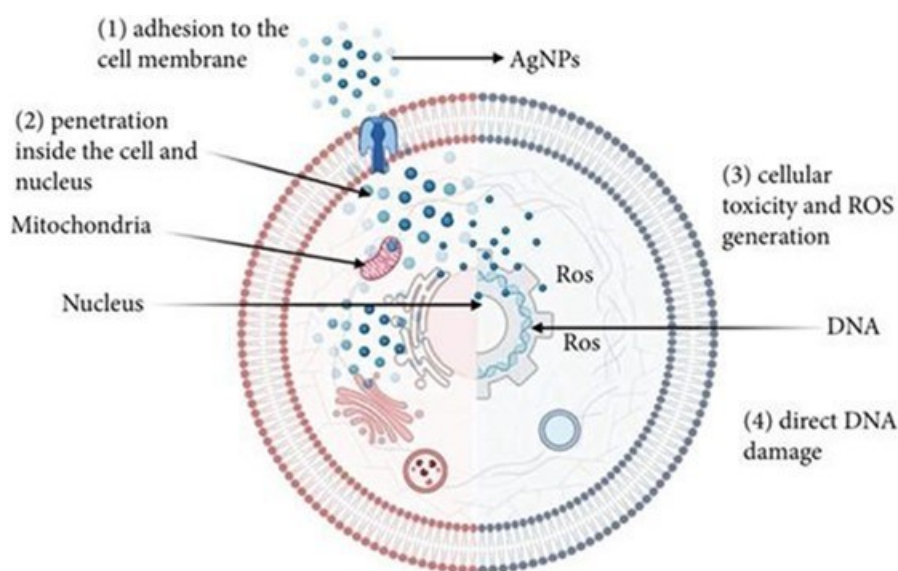


Figura 14. Mecanismos antibacterianos das AgNPs: (1) adesão à membrana, (2) penetração na célula e no núcleo, (3) toxicidade celular e geração de espécies reativas de oxigênio (ROS) e (4) interação com o ADN e consequentes danos genéticos (adaptado de Dawadi et al., 2021)

Adicionalmente, acredita-se que a liberação de íons Ag^+ pelas NPs desempenhe papel fundamental nesse processo. Esses íons interagem com grupos sulfidríla de enzimas respiratórias, inibem processos metabólicos e aumentam a toxicidade celular (Shukla et al., 2021; Sun et al., 2020). A eficácia antimicrobiana está diretamente relacionada a propriedades físico-químicas como tamanho, carga superficial e estabilidade das NPs, sendo que partículas menores e positivamente carregadas tendem a apresentar maior eficácia (Kumar-Krishnan et al., 2015).

O uso de AgNPs no tratamento de efluentes tem sido amplamente investigado em razão de suas propriedades antimicrobianas e de adsorção (Ganguly et al., 2021), que possibilitam a inativação de uma variedade de microrganismos, incluindo bactérias, fungos e vírus, além da remoção de outros contaminantes como corantes (Palani et al., 2023). Sua elevada razão superfície/volume favorece interações eficientes com diferentes poluentes, tornando-as promissoras para aplicações em sistemas de desinfecção sustentáveis, como membranas funcionalizadas e compósitos poliméricos.

Apesar desse potencial, a liberação não controlada de AgNPs no ambiente aquático pode resultar em efeitos tóxicos para organismos vivos, comprometendo a biota e a qualidade dos corpos hídricos receptores. Estudos relatam que essas NPs podem inibir o crescimento e o desenvolvimento de plantas aquáticas, causar danos teciduais, induzir estresse oxidativo, genotoxicidade e toxicidade reprodutiva (Khan et al., 2022). Além disso, a exposição prolongada pode resultar em bioacumulação, persistência ambiental e até mesmo no surgimento de resistência bacteriana. Outro desafio diz respeito à aplicação em larga escala, ainda limitada por custos de produção e pela necessidade de estratégias eficazes de recuperação ou imobilização dessas NPs.

Portanto, é fundamental desenvolver abordagens capazes de assegurar simultaneamente a eficácia antimicrobiana das AgNPs e a mitigação dos riscos ambientais e operacionais associados ao seu uso. Em síntese, embora promissoras, as AgNPs demandam estratégias integradas que viabilizem sua aplicação de forma segura e sustentável.

Diante de sua ampla aplicabilidade e das propriedades funcionais desejáveis, diversas metodologias têm sido desenvolvidas para a síntese de AgNPs, variando desde abordagens convencionais até rotas verdes, que buscam minimizar impactos ambientais e eliminar o uso de reagentes tóxicos. Estas últimas têm se destacado como alternativas promissoras na

produção sustentável de nanomateriais (Alharbi et al., 2022; Dawadi et al., 2021; Bruna et al., 2021; Saleh, 2020).

2.4.3. Síntese convencional e verde de AgNPs

As AgNPs podem ser sintetizadas por meio de diferentes métodos físico-químicos (**Figura 15**), geralmente classificados em duas abordagens principais: *top-down* e *bottom-up* (Saleh, 2020). A abordagem *top-down* consiste na fragmentação de materiais maiores até a escala nanométrica. Embora possa resultar em partículas puras e com boa estabilidade, essa técnica apresenta custos operacionais elevados e demanda significativa de energia (Bruna et al., 2021).

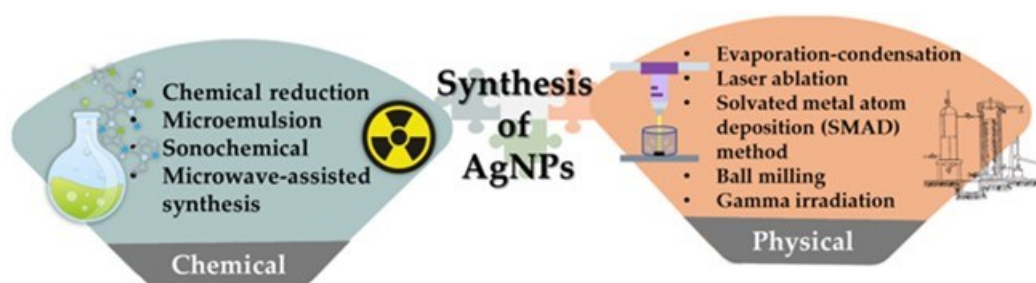


Figura 15. Métodos físico-químicos utilizados na síntese de AgNPs (adaptado de Naganthran et al., 2022)

Por outro lado, a abordagem *bottom-up* parte da redução de precursores metálicos para formar as NPs. Na síntese química convencional (**Figura 16**) são utilizados agentes redutores, como boroidreto de sódio (NaBH_4) ou ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), e estabilizantes (como surfactantes) para controlar o crescimento e a forma das partículas. Esse tipo de síntese geralmente resulta em NPs menores e mais homogêneas (5-20 nm), com elevada eficiência de conversão (>90%), mas com estabilidade coloidal moderada (−15 a −25 mV). Entretanto, essa abordagem envolve o uso de reagentes tóxicos e a geração de resíduos nocivos ao meio ambiente, o que limita sua aplicação em contextos sustentáveis (Saleh, 2020; Bruna et al., 2021; Kaiser et al., 2023).

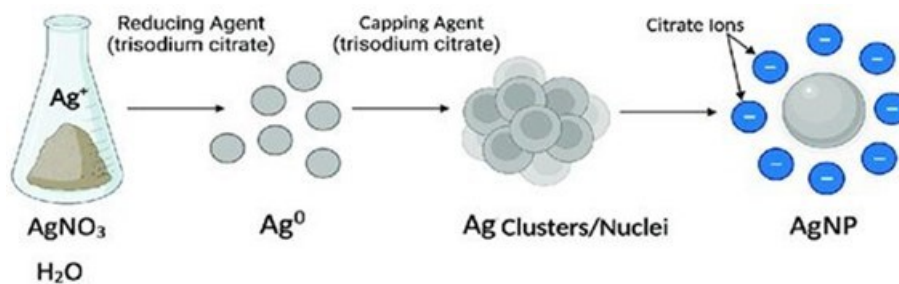


Figura 16. Síntese de AgNPs via rota química convencional (adaptado de Kaiser et al., 2023)

Como alternativa, a síntese biológica ou “verde” (**Figura 17**) tem sido amplamente explorada por empregar agentes redutores e estabilizantes naturais, como extratos vegetais, fungos ou bactérias.

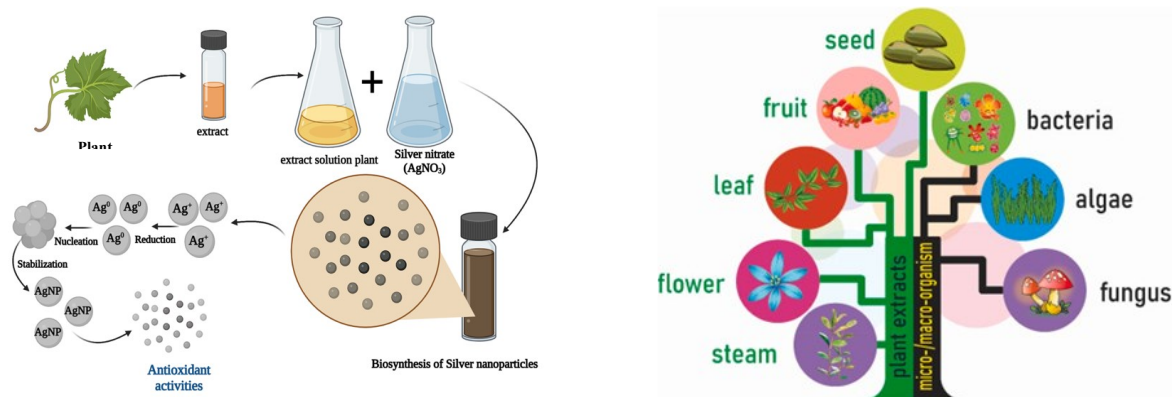


Figura 17. Representação esquemática da síntese verde de AgNPs, evidenciando as principais biomassas utilizados como fontes de agentes redutores e estabilizantes (adaptado de Cuong et al., 2022).

Essa abordagem tende a produzir NPs maiores e mais polidispersas (20-80 nm, podendo alcançar até 100 nm), com rendimentos variáveis (60-85%) comparáveis aos da síntese química convencional, mas geralmente associada a maior estabilidade coloidal (−25 a −40 mV), atribuída à presença de metabólitos presentes nos extratos biológicos. Além disso, apresenta baixo impacto ambiental, é econômica, sustentável e gera AgNPs com boa biocompatibilidade (Alharbi et al., 2022; Dawadi et al., 2021; Bruna et al., 2021; Saleh, 2020, Cuong et al., 2022).

Parâmetros como a concentração do extrato utilizado, a temperatura e o pH do meio reacional influenciam diretamente o tamanho, a morfologia e a estabilidade das AgNPs. De modo geral, meios alcalinos e temperaturas moderadas favorecem a formação de NPs menores e mais homogêneas, enquanto ambientes ácidos tendem a produzir NPs maiores e menos estáveis (Dawadi et al., 2021).

De acordo com Dawadi et al. (2021), tanto os métodos convencionais quanto os métodos verdes de síntese de AgNPs ainda apresentam algumas limitações, como o controle preciso da morfologia das NPs e a mitigação dos possíveis efeitos tóxicos associados à exposição prolongada, tanto em humanos quanto no meio ambiente. A **Figura 18** resume essas questões, oferecendo uma visão comparativa dos principais métodos de síntese, suas respectivas aplicações e limitações.

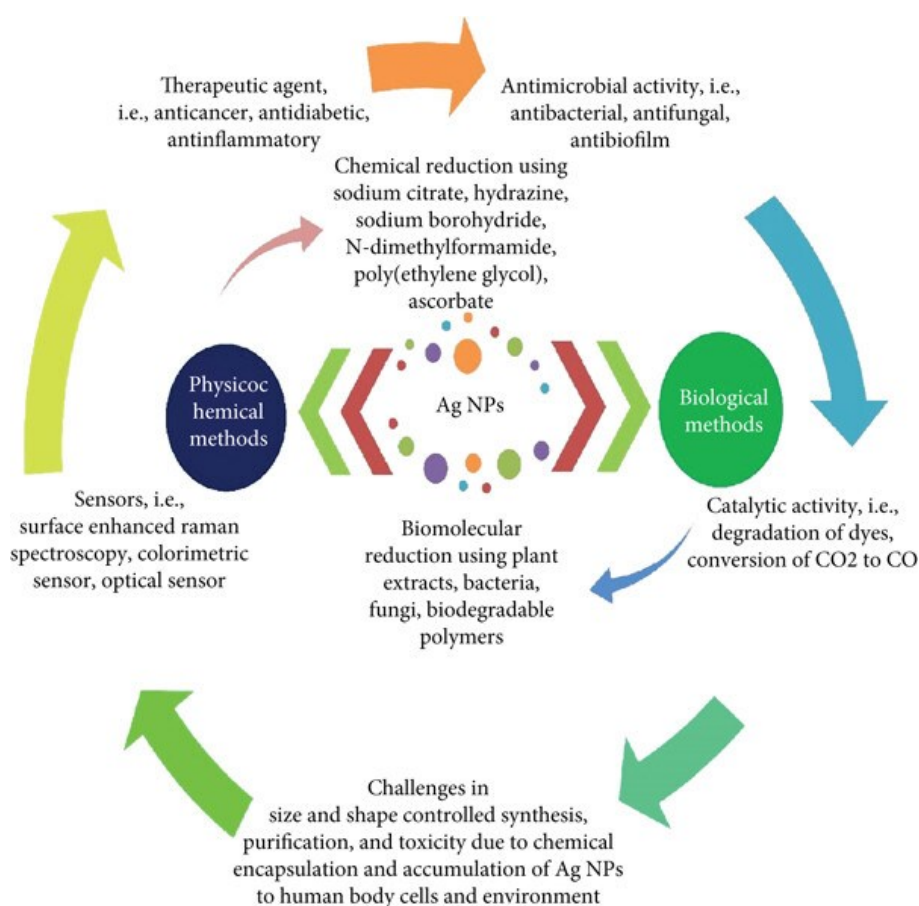


Figura 18. Resumo comparativo dos métodos de síntese de AgNPs: aplicações, vantagens e desafios (adaptado de Dawadi et al., 2021)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção descreve os materiais utilizados e os procedimentos metodológicos adotados neste estudo, e que serviram de base para a obtenção, o tratamento e a interpretação dos resultados.

3.1. Materiais

Diversos reagentes foram utilizados na caracterização do extrato de flores de Manacá-da-Serra, incluindo reagente de Folin-Ciocalteu 2N (Dinâmica Química Contemporânea Ltda), carbonato de cálcio P.A. (Dinâmica Química Contemporânea Ltda), Tris (hidroximetil) aminometano hidrocloreto (Tris-HCl) ($\geq 99,0\%$, Sigma-Aldrich), 1,1-difenil-2-picrilhidrazil (DPPH, Sigma-Aldrich) e etanol 99% (Dinâmica Química Contemporânea Ltda).

Para a síntese verde das AgNPs foram utilizados nitrato de prata (AgNO_3) (Sigma-Aldrich) e água deionizada, obtida por meio de um sistema Millipore Direct-Q 3 UV. A atividade antimicrobiana dessas NPs foi avaliada contra cepas de *E. coli* (ATCC 25922) e *S. aureus* (ATCC 25923). O cultivo bacteriano foi realizado em ágar Müeller-Hinton (K25-1058, Kasvi) e caldo Müeller-Hinton (K25-1214, Kasvi).

Na preparação dos compósitos foram empregados quitosana (Sigma-Aldrich, de alta massa molar) e glutaraldeído com agente reticulante (Dinâmica Química Contemporânea Ltda, 50% v/v).

3.2. Metodologia

Com o intuito de proporcionar uma visão clara e organizada do percurso experimental, elaborou-se um fluxograma esquemático (**Figura 19**) que sintetiza a metodologia utilizada no desenvolvimento deste trabalho.



Figura 19. Fluxograma esquemático da metodologia experimental adotada neste trabalho (o próprio autor, 2025)

3.2.1. Coleta das flores de Manacá-da-Serra e preparação do extrato

As flores utilizadas na síntese verde das AgNPs foram coletadas no campus-sede da Universidade de Caxias do Sul (UCS), nas proximidades do restaurante universitário (coordenadas geográficas 29.16264° S, 51.15098° O). No local, há um lago artificial circundado por diversas árvores de Manacá-da-Serra (**Figura 20**), uma espécie endêmica do

bioma Mata Atlântica. Análises botânicas posteriores confirmaram sua identificação como *Pleroma sellowianum* (Cham.) P.J.F. Guim. & Michelang, pertencente à família *Melastomataceae*.

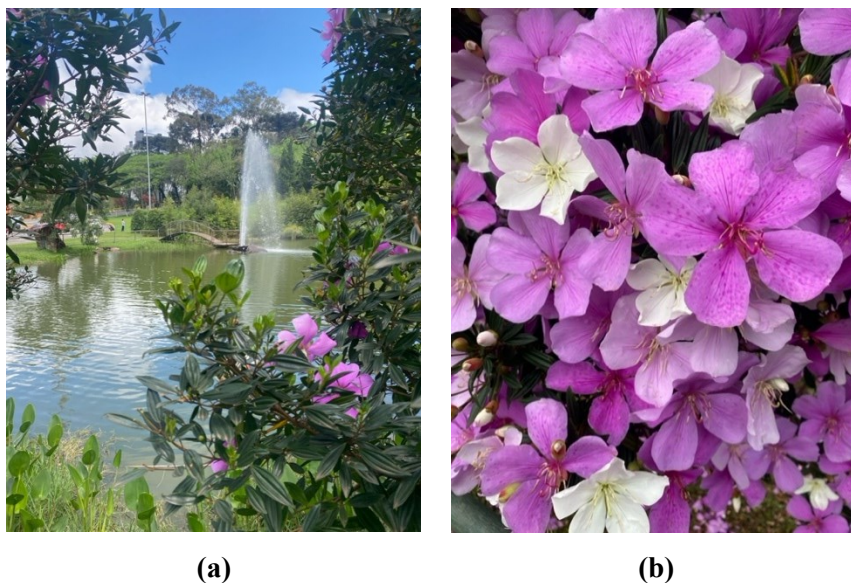


Figura 20. (a) Arvore de Manacá-da-Serra e (b) flores utilizadas na síntese verde das AgNPs (o próprio autor, 2024)

Após a coleta e identificação, as flores foram cuidadosamente lavadas, primeiramente com água de torneira e, em seguida, com água deionizada, a fim de remover sujidades superficiais. Em seguida, foram congeladas a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e submetidas à liofilização, visando à secagem completa do material. A liofilização foi escolhida como método de secagem, devido à sua maior eficiência na preservação dos compostos bioativos essenciais para a síntese das NPs (Vidinamo et al., 2020). Para assegurar uma desidratação ideal e a eliminação de umidade residual, as flores permaneceram no liofilizador por 48 h. Ao término desse processo, o material seco foi processado em um liquidificador até a obtenção de um pó homogêneo, o qual foi armazenado em dessecador até o momento da preparação do extrato.

Para a obtenção do primeiro extrato, o pó obtido (5,0 g) foi misturado com água deionizada (100 mL), sob agitação magnética constante, e aquecido a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 10 min. Essas

condições iniciais foram definidas com base em uma revisão abrangente da literatura sobre a preparação de extratos vegetais para a síntese de AgNPs (Alharbi et al., 2022; Mohammadi et al., 2019; Padalia et al., 2015; Ajith et al., 2019, Ravichandran et al., 2019; Mariadoss et al., 2019; Abbasi et al., 2017). Ao término do procedimento, o extrato foi filtrado, acondicionado em frasco âmbar e armazenado sob refrigeração até o momento de sua caracterização (teor de fenólicos totais pelo método de Folin-Ciocalteu e atividade antioxidante pelo método de DDPH), e de sua utilização na síntese verde. A sequência experimental adotada, desde o processamento das flores até a obtenção do extrato, está ilustrada na **Figura 21**.

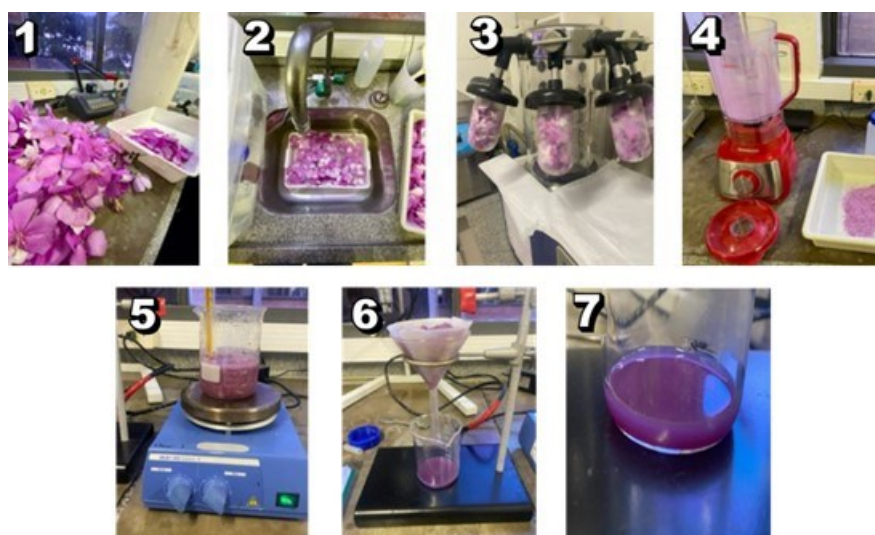


Figura 21. Sequência experimental adotada desde o processamento das flores de Manacá-da-Serra até a obtenção do extrato: (1) triagem da flores e separação das pétalas; (2) lavagem das pétalas; (3) liofilização; (4) obtenção do pó a partir das flores secas; (5) extração com água deionizada (infusão das flores); (6) filtração do extrato resultante; (7) extrato líquido obtido (o próprio autor, 2024)

3.2.2. Caracterização do extrato

3.2.2.1. Avaliação da atividade antioxidante (DPPH)

A atividade antioxidante do extrato foi avaliada por meio do ensaio com o radical DPPH. Esse método tem por objetivo detectar a presença de compostos antioxidantes no

extrato e que são fundamentais para a síntese verde das AgNPs. Durante o ensaio, os compostos antioxidantes presentes no extrato reduzem o radical DPPH, causando uma mudança na coloração da solução, que passa de violeta para amarelo (**Figura 22**) (Yamaguchi et al., 1998).

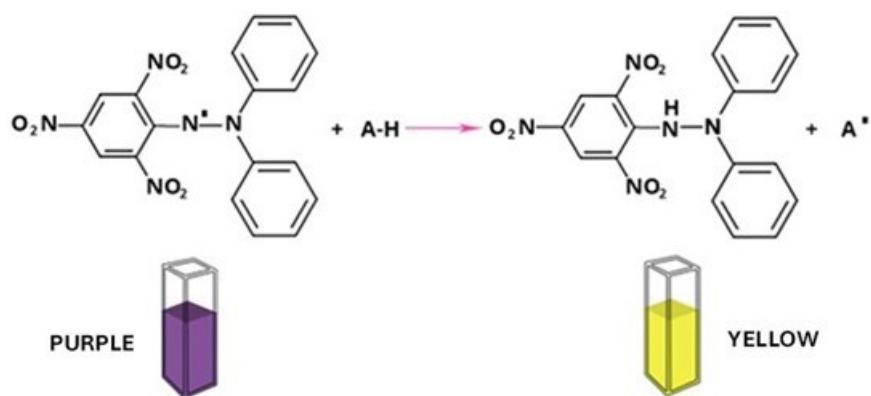


Figura 22. Reação de redução do radical DPPH (adaptado de Ouaket et al., 2022)

O ensaio foi conduzido, segundo o protocolo descrito por Yamaguchi et al. (1998), com adaptações. A cada tubo de ensaio foram adicionados 100 μL do extrato puro, 400 μL de Tris-HCl (0,1 mol L^{-1} , pH 7,0) e 500 μL de uma solução de DPPH a 0,5 mmol L^{-1} . A amostra controle foi preparada substituindo o extrato por água deionizada. Após homogeneização, as amostras foram mantidas protegidas da luz por 20 min. Em seguida, a absorvância foi medida em um espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu, modelo UV-2600i) a 517 nm. A porcentagem de inibição foi calculada de acordo com a **Equação (1)**, onde A_{controle} representa a absorvância da amostra controle e A_{amostra} a da amostra contendo o extrato:

$$\% \text{ inibição} = [(A_{\text{controle}} - A_{\text{amostra}}) / A_{\text{controle}}] \times 100 \quad (1)$$

3.2.2.2. Determinação dos compostos fenólicos totais

O método de Folin-Ciocalteu foi empregado para quantificar o conteúdo total de compostos fenólicos presentes no extrato. Esse método baseia-se na capacidade dos

compostos fenólicos de reduzir os íons Mo^{6+} presentes no reagente de Folin-Ciocalteu resultando na formação de complexos de coordenação de coloração azul (**Figura 23**). A intensidade da coloração azul é proporcional à concentração de compostos fenólicos no extrato (Pires et al., 2017).

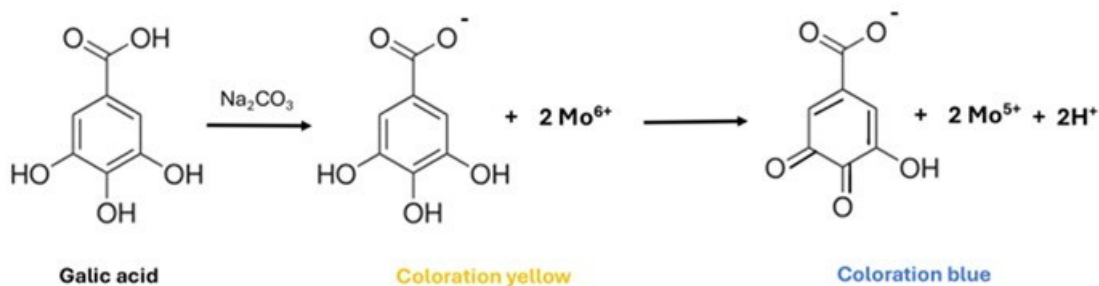


Figura 23. Reação entre o ácido gálico (AG) e o reagente de Folin-Ciocalteu (adaptado de Pires et al., 2017)

O conteúdo total de compostos fenólicos foi determinado de acordo com um protocolo adaptado de Singleton e Rossi (1965). Para a análise, foram utilizados 150 μL da amostra de extrato, 750 μL do reagente de Folin-Ciocalteu a 10% e 600 μL de solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) a 7,5%. A mistura reacional foi incubada em estufa a 55 $^{\circ}\text{C}$ por 5 min. A quantificação foi realizada em espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu, modelo UV-2600i), utilizando-se uma curva de calibração externa construída com concentrações conhecidas de AG (3,125 a 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$). As amostras foram analisadas em um comprimento de onda de 760 nm, sendo os resultados expressos em microgramas de equivalentes de AG por mililitro ($\mu\text{g EAG mL}^{-1}$) de extrato.

3.2.3. Síntese verde das AgNPs

3.2.3.1. Ensaios preliminares

Para a primeira tentativa de síntese verde das AgNPs (**Figura 24**), 6,0 mL do extrato obtido na “Seção 3.2.1.” foram adicionados separadamente a 40,0 mL de duas soluções de

AgNO₃, com concentrações de 1,0 mmol L⁻¹ e 1,0 mol L⁻¹, respectivamente. As duas misturas foram mantidas sob agitação magnética contínua, a 25 °C, sem ajuste do pH do meio reacional, até a mudança de coloração para amarelo-amarronzado.

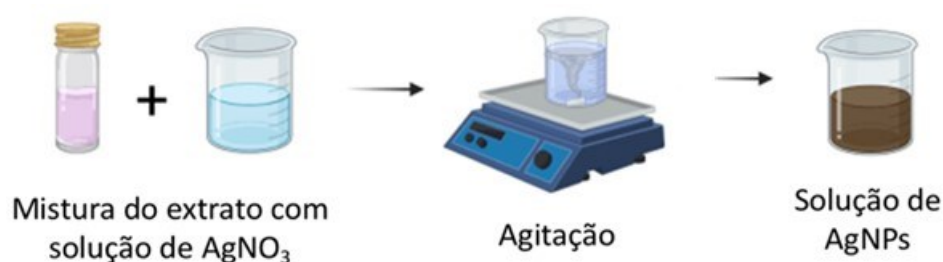


Figura 24. Síntese verde das AgNPs usando o extrato de flores de Manacá-da-Serra (o próprio autor, 2024)

Além da mudança de cor observada visualmente, a síntese foi igualmente monitorada por espectroscopia UV-Vis. Essa técnica permite identificar a banda de absorção característica associada à ressonância de plásmons de superfície das AgNPs, e que geralmente está situada entre 410 e 430 nm (Alharbi et al., 2022). A presença, a intensidade e a posição dessa banda possibilitam acompanhar a evolução da reação, confirmar a formação das AgNPs ao longo do processo e avaliar a estabilidade das NPs obtidas.

3.2.3.2. Ajuste dos parâmetros experimentais da síntese verde das AgNPs

Após a definição das condições iniciais (6,0 mL de extrato para 40,0 mL de solução de AgNO₃, a 25 °C, sem ajuste do pH, e sob agitação magnética contínua), foram conduzidos experimentos adicionais com o objetivo de investigar a influência de outros parâmetros na síntese verde das AgNPs. As variáveis avaliadas nesta etapa incluíram a temperatura, o pH do meio reacional, e outras concentrações de extrato e de sal de prata.

A influência da temperatura foi avaliada por meio da realização de duas sínteses adicionais, conduzidas a 35 e 50 °C. O limite superior de 50 °C foi definido com base em

evidências da literatura (Vanlalveni et al., 2021; Mohammadi et al., 2019; Padalia et al., 2015), a fim de evitar a degradação de compostos fitoquímicos termossensíveis presentes no extrato. A formação das AgNPs foi monitorada inicialmente pela variação da coloração da solução e posteriormente confirmada por espectroscopia UV-Vis.

Na etapa seguinte, avaliou-se o efeito do pH do meio reacional (**Figura 25**). Medições iniciais do meio reacional indicaram um pH ácido (entre 3,5-4,0). No entanto, considerando que a maioria dos protocolos de síntese de AgNPs utiliza condições básicas (pH entre 8,0 e 10,0) (Alharbi et al., 2022), foram realizados ensaios exploratórios variando esse parâmetro entre 6,0 e 12,0. O ajuste do pH foi feito com uma solução padrão de NaOH 1,0 mol L⁻¹. Ao término da síntese, as soluções foram analisadas por espectroscopia UV-Vis com o objetivo de monitorar a formação das AgNPs e avaliar a influência do pH na intensidade e largura da banda de absorção característica dessas NPs.

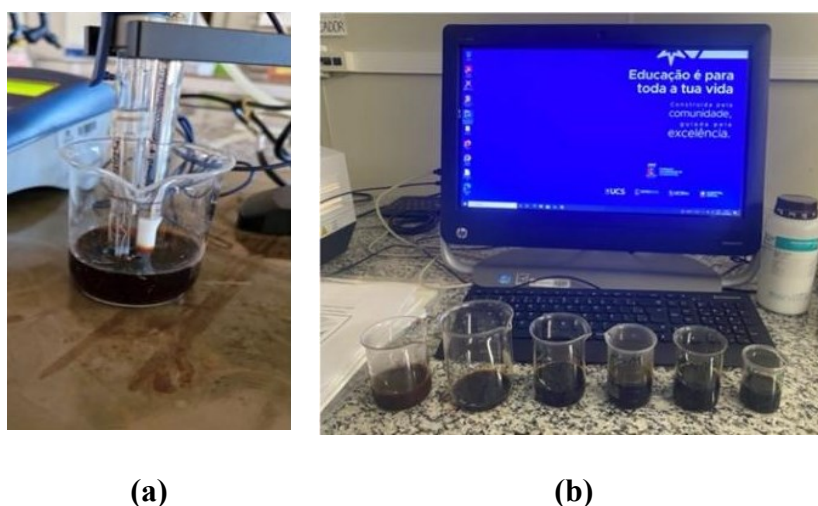


Figura 25. Síntese verde das AgNPs variando o pH do meio reacional de 6,0 a 12,0: (a) medição do pH e (b) análise por espectroscopia UV-Vis (o próprio autor, 2024)

A influência da concentração do sal de prata também foi investigada, utilizando soluções de AgNO₃ a 1,0; 0,01; 0,05 e 0,001 mol L⁻¹. Paralelamente, diferentes proporções entre o extrato e a solução de AgNO₃ foram avaliadas. O extrato foi preparado considerando

duas proporções distintas de biomassa: 5,0 g (condição da primeira extração) e 2,5 g de pó, ambas dispersas em 100 mL de água deionizada. A concentração de sal de prata, bem como a proporção de extrato floral utilizada, foram igualmente definidas com base em procedimentos previamente reportados na literatura (Alharbi et al., 2022; Mohammadi et al., 2019; Padalia et al., 2015; Ajith et al., 2019; Ravichandran et al., 2019). Em todos os casos, as soluções foram submetidas à agitação magnética, e posteriormente analisadas por espectroscopia UV-Vis. Para facilitar a compreensão dessa seção, a **Tabela 1** apresenta um resumo geral dos experimentos conduzidos, com as respectivas variações dos parâmetros experimentais.

Tabela 1. Resumo dos testes de ajustes da síntese verde das AgNPs, variando temperatura, pH do meio reacional, concentração do sal de prata e do extrato de flores de Manacá-da-Serra

Síntese	Temperatura	[Extrato]	pH do meio reacional	[AgNO ₃]
1-4	25 °C	5,0 g 100 mL ⁻¹	3,5-4,0	1,0 mmol L ⁻¹
				0,01 mol L ⁻¹
				0,05 mol L ⁻¹
				1,0 mol L ⁻¹
5-8	25 °C	2,5 g 100 mL ⁻¹	3,5-4,0	1,0 mmol L ⁻¹
				0,01 mol L ⁻¹
				0,05 mol L ⁻¹
				1,0 mol L ⁻¹
9	25 °C	2,5 g 100 mL ⁻¹	6,0	0,01 mol L ⁻¹
			7,0	
			8,0	
			9,0	
			10,0	
			11,0	
			12,0	
10	35 °C	2,5 g 100 mL ⁻¹	3,5-4,0	0,01 mol L ⁻¹
11	50 °C	2,5 g 100 mL ⁻¹	3,5-4,0	0,01 mol L ⁻¹

3.2.4. Caracterização das AgNPs

3.2.4.1. Análises de MET

A morfologia, o tamanho e a dispersão das AgNPs sintetizadas sob diferentes condições de pH foram caracterizados por meio de análise de MET. As amostras foram avaliadas em três níveis de pH: ácido (4,0-5,0), neutro (7,0) e básico (12,0). Para o ajuste do pH, as soluções contendo AgNPs foram tratadas com HCl ou NaOH, seguidas de diluição em água deionizada (1 gota da solução de AgNP em 20 mL) e posterior sonicação por 30 min. Uma gota da solução resultante foi então depositada sobre uma grade de cobre de 300 mesh revestida com filme de Formvar e seca à temperatura ambiente por 48 h.

As imagens de MET foram obtidas em um microscópio de transmissão FEI Morgagni 268D, operado com voltagem de aceleração de 80 kV. O tamanho médio das partículas foi determinado utilizando o software *ImageJ*, com base em medidas de aproximadamente 150 NPs individuais.

3.2.4.2. Medidas de PZ

A estabilidade coloidal das AgNPs sintetizadas foi avaliada por meio de medidas de PZ utilizando um analisador Particle Metrix Stabino do Laboratório de Materiais (LAMAT) da UCS em uma faixa de pH de 3,0-12,0. Antes da análise, o pH das soluções de AgNPs foi ajustado com solução de HCl 1,0 mol L⁻¹. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente, registrando-se 20 leituras em intervalos de 5 s para cada condição de pH.

3.2.4.3. Avaliação das propriedades antibacterianas

As propriedades antibacterianas das AgNPs foram avaliadas frente a cepas de *E. coli* e *S. aureus* (**Figura 26**). Os testes foram realizados em meio líquido, com base nas diretrizes

da norma técnica CLSI-M07, que orienta a padronização de ensaios de suscetibilidade antimicrobiana por diluição em caldo (Devanesan e AlSalhi, 2021).

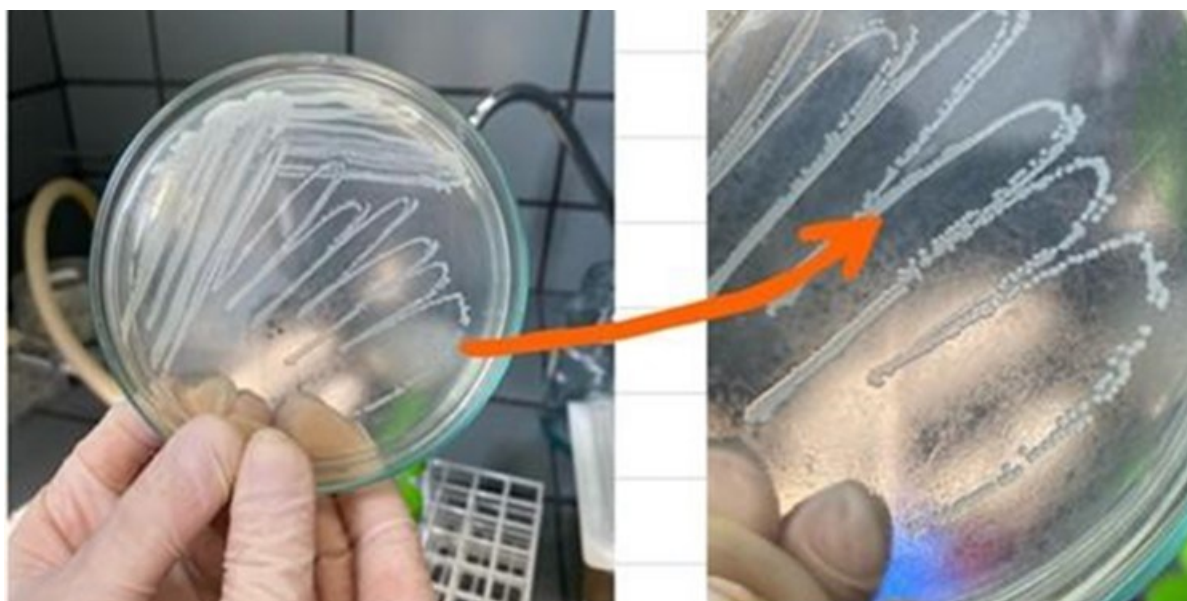


Figura 26. Cepas de *S. aureus* utilizadas nos ensaios microbiológicos das AgNPs (o próprio autor, 2024)

Para o ensaio, as bactérias foram inoculadas em placas do tipo Falcon contendo caldo Mueller-Hinton na concentração de $1,0 \times 10^4$ unidades formadoras de colônia por mililitro (UFC mL⁻¹). Em seguida, diferentes volumes (5, 15, 25, 50, 75 e 100 µL) da solução de AgNPs obtida em pH=3,5-4,0 (anteriormente esterilizada sob luz UV durante 8 h) foram adicionados aos respectivos poços, e as placas foram incubadas a 37 °C por 24 h.

Devido à coloração intensa das AgNPs, que dificultava a observação direta da turbidez do meio como indicativo de crescimento bacteriano, foi adotado um procedimento complementar. Após a incubação inicial, uma alíquota do meio foi coletada com o auxílio de uma *swab* estéril e transferida para placas de Petri contendo ágar Mueller-Hinton. Essas placas foram então incubadas a 37 °C por mais 24 h. A presença ou ausência de crescimento bacteriano foi então avaliada visualmente e registrada por meio de fotografias digitais. O procedimento completo está representado na **Figura 27**.

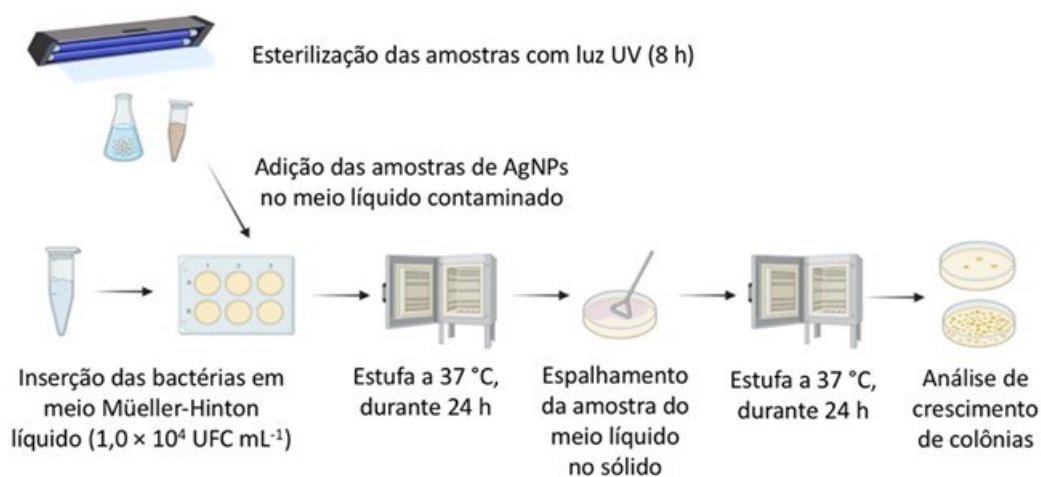


Figura 27. Visão geral do procedimento adotado para os ensaios antimicrobianos em meio líquido com as AgNPs (o próprio autor, 2024)

3.2.5. Incorporação das AgNPs na matriz de quitosana

As AgNPs sintetizadas nas condições otimizadas (a 25 °C, pH = 12,0, utilizando 0,01 mol L⁻¹ de AgNO₃ e extrato floral a 2,5 g 100 mL⁻¹) foram incorporadas em uma matriz biodegradável de quitosana, com o objetivo de preparar um compósito na forma de *pellets*. O procedimento inicial consistiu na dissolução de 1,5 g de quitosana em 100 mL de solução de ácido acético (0,75 mol L⁻¹), sob agitação magnética por 15 min. Em seguida, a solução resultante foi mantida em repouso por 24 h, visando à completa dissolução do biopolímero e à eliminação de bolhas formadas durante o processo (**Figura 28**).

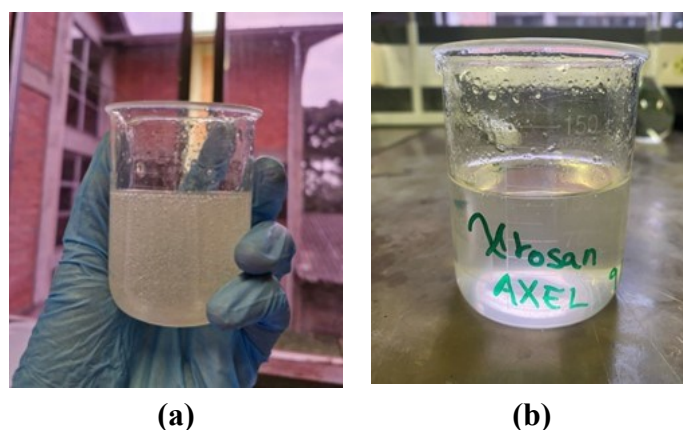


Figura 28. Preparação da solução de quitosana: (a) imediatamente após a dissolução em ácido acético 0,75 mol L⁻¹; (b) após 24 h de repouso (o próprio autor, 2025)

Posteriormente, 7,0 g da solução de quitosana foram misturados a 3,0 mL da solução de AgNPs, e a mistura foi convertida em *pellets* por meio de injeção com seringa de agulha fina em uma solução de NaOH 1,5 mol L⁻¹ e glutaraldeído. Este último foi utilizado como agente de reticulação para conferir maior estabilidade mecânica aos *pellets* formados e permitir sua aplicação no tratamento do efluente industrial sem alteração significativa de suas propriedades.

Para determinar as condições mais adequadas à formação de *pellets* uniformes e mecanicamente estáveis, foram testados dois volumes distintos de glutaraldeído (30 e 60 µL). Também foram avaliadas duas estratégias de adição do agente de reticulação: (1) incorporação do glutaraldeído diretamente na solução de NaOH, simultaneamente à injeção da solução de AgNPs/quitosana; e (2) adição prévia do glutaraldeído à solução de AgNPs/quitosana antes da injeção. Essa comparação metodológica permitiu identificar a condição que favorecia a obtenção de *pellets* mais regulares e estruturalmente estáveis, a qual foi adotada nos experimentos subsequentes.

Após a formação, os *pellets* foram mantidos na solução por 1 h, lavados e armazenados em água para posterior utilização. Em seguida, os compósitos foram submetidos a testes de integridade em mesa orbital (*shaker*), a fim de avaliar sua resistência frente à agitação do meio. A formulação que apresentou a maior estabilidade foi selecionada para os experimentos subsequentes.

3.2.6. Caracterização dos compósitos de AgNPs/quitosana

3.2.6.1. Análises de MEV-FEG e EDS

A morfologia tanto da quitosana quanto do compósito foi examinada por meio de análises de MEV-FEG. Antes da obtenção das imagens, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro durante aproximadamente 3 min. As micrografias foram então

adquiridas em um microscópio eletrônico Tescan MIRA3, operando com voltagem de aceleração de 20 kV. Concomitantemente, análises de EDS foram realizadas em conjunto para avaliar qualitativamente a composição elementar do compósito.

3.2.6.2. Análises de FTIR

As análises de FTIR foram realizadas para identificar os grupos funcionais presentes no compósito e avaliar as interações entre as AgNPs e a matriz de quitosana. As medições foram conduzidas em um espectrômetro infravermelho Thermo Scientific Nicolet iS10 equipado com acessório de reflexão total atenuada (ATR). Os espectros foram adquiridos no modo de transmitância, na faixa de 4000-400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e média de 128 varreduras.

3.2.6.3. Análises de TGA

A estabilidade térmica da quitosana e do compósito foi avaliada em um analisador termogravimétrico Shimadzu TGA-50. Aproximadamente 10 mg de cada amostra foram analisados em atmosfera de nitrogênio (fluxo de 50 mL min^{-1}), utilizando um porta-amostra de platina. As análises foram realizadas em um intervalo de 25 a 700 $^{\circ}\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

3.2.6.4. Avaliação das propriedades antibacterianas

As propriedades antibacterianas do compósito de AgNPs/quitosana foram avaliadas contra cepas de *E. coli* e *S. aureus*. Os testes foram conduzidos em meio sólido, seguindo as diretrizes da norma técnica CLSI M2-A8, que estabelece a padronização de testes de suscetibilidade antimicrobiana por difusão em disco (Devanesan e AlSalhi, 2021).

Para o ensaio, as amostras foram primeiramente esterilizadas sob luz UV por 8 h. Em seguida, as bactérias foram inoculadas em placas de Petri contendo ágar Müller-Hinton na concentração de $1,0 \times 10^6$ UFC mL⁻¹. Três *pellets* do compósito foram depositados em cada placa, que posteriormente foi incubada a 37 °C por 24 h em estufa bacteriológica. Após a incubação, a formação de halos de inibição foi avaliada visualmente e os resultados documentados por meio de fotografias digitais. O procedimento completo encontra-se ilustrado na **Figura 29**.

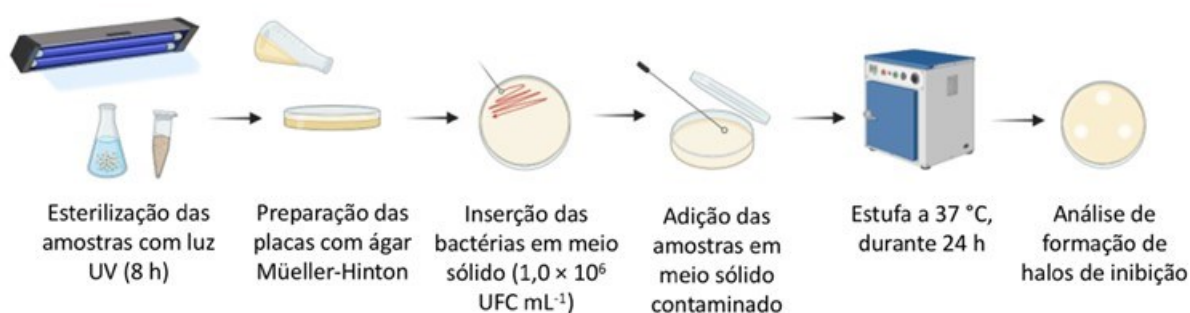


Figura 29. Visão geral do procedimento adotado para os ensaios antimicrobianos em meio sólido com os compósitos de AgNPs/quitosana (o próprio autor, 2025)

3.2.7. Tratamento do efluente industrial

O efluente industrial foi tratado com os compósitos de AgNPs/quitosana previamente sintetizados, imediatamente após a chegada da amostra ao laboratório. A amostra foi coletada em uma empresa do setor metalúrgico situada na região nordeste do Rio Grande Sul (RS) que, por solicitação própria, não teve sua identidade divulgada neste trabalho, a fim de preservar a confidencialidade e evitar potenciais conflitos de interesse.

O processo de desinfecção foi conduzido em mesa orbital, a 200 rpm, utilizando 8 Erlenmeyers selados com parafilme, contendo 150 mL de efluente industrial e 30 *pellets* de quitosana/AgNPs (**Figura 30**). Em intervalos regulares (15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 240 min), os frascos eram retirados do agitador e submetidos à filtração para separar o efluente industrial tratado dos compósitos.

Ao término do tratamento, o efluente industrial foi dividido em duas alíquotas, sendo 100 mL destinados à contagem de coliformes totais e 50 mL à quantificação de prata lixiviada ao meio por ICP-OES. Essa etapa foi considerada essencial, uma vez que, para a reutilização da água tratada, a concentração de prata deve permanecer inferior a $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, conforme recomendações da Organização Mundial da Saúde (OMS) e da legislação brasileira vigente (CONAMA, 2011).

As análises microbiológicas e químicas (contagem de coliformes totais e quantificação de prata total, respectivamente, no efluente industrial bruto e tratado) foram realizadas pelo Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais (LAPAM) da UCS, de acordo com os Métodos 9223-B e 3120-B, ambos do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2022).



Figura 30. Aplicação dos compósitos de AgNPs/ quitosana no tratamento do efluente industrial em mesa orbital (o próprio autor, 2025)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção apresenta os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento desta dissertação, englobando a avaliação do potencial antioxidante do extrato de flores de Manacá-da-Serra por meio dos ensaios de Folin-Ciocalteu e DPPH, a otimização do processo de síntese verde das AgNPs, bem como a caracterização detalhada das NPs obtidas por espectroscopia UV-Vis, MET e PZ.

Além disso, são discutidos os resultados relativos à atividade antimicrobiana das AgNPs em meio líquido, à incorporação dessas NPs na matriz polimérica de quitosana e à avaliação das propriedades estruturais, térmicas e antibacterianas dos compósitos resultantes. Por fim, é apresentada a aplicação do compósito no tratamento do efluente industrial, com a análise de sua eficiência em termos de desinfecção e da quantidade de prata lixiviada no meio por ICP-OES.

4.1. Caracterização do extrato

Com o objetivo de aprofundar a compreensão a respeito do potencial redutor e estabilizante do extrato de Manacá-da-Serra na síntese verde de AgNPs, foram realizados testes para avaliação da atividade antioxidante (DPPH) e do teor de compostos fenólicos totais (Folin-Ciocalteu). Cabe ressaltar que apenas o extrato com o melhor desempenho na síntese das AgNPs, correspondente à concentração de 2,5 g 100 mL⁻¹, foi submetido a essas caracterizações complementares.

4.1.1. Atividade antioxidante (DPPH)

A atividade antioxidante do extrato de flores de Manacá-da-Serra foi avaliada por meio do ensaio com o radical DPPH, conforme ilustrado na **Figura 31**. Os resultados confirmaram a presença de substâncias antioxidantes no extrato, evidenciada pela mudança

de cor da solução contendo DPPH e pela maior inibição do radical em concentrações mais elevadas.

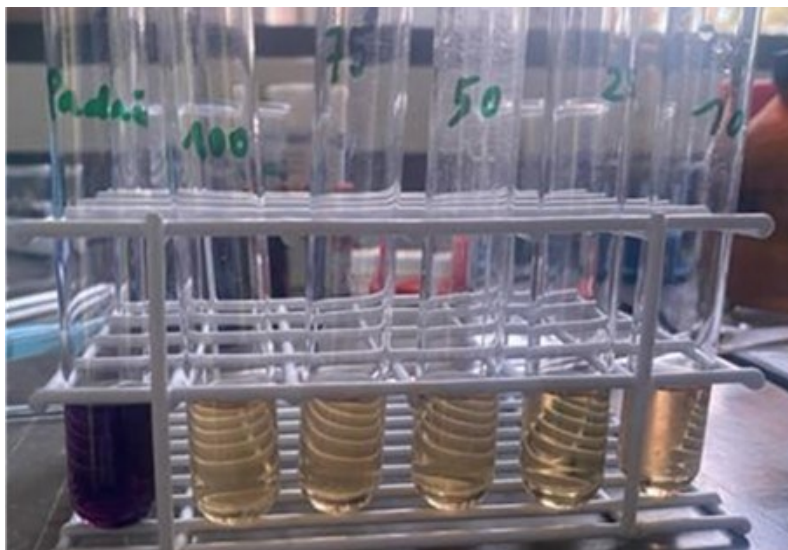


Figura 31. Diferentes diluições do extrato de flores de Manacá-da-Serra em contato direto com o radical DPPH (da esquerda para a direita: padrão, amostra de extrato puro (100%) e diluições de 75, 50, 25 e 10%) (o próprio autor, 2024)

A maior atividade antioxidante registrada foi de 85,6%, com uma média geral de 83,5%. Esse desempenho é comparável ou superior ao de outros extratos frequentemente utilizados na síntese verde de AgNPs, como resíduos de bagaço de morango (55-71%) e folhas de *Parkia speciosa* (até 92%) (Alam, 2022; Ravichandran et al., 2019).

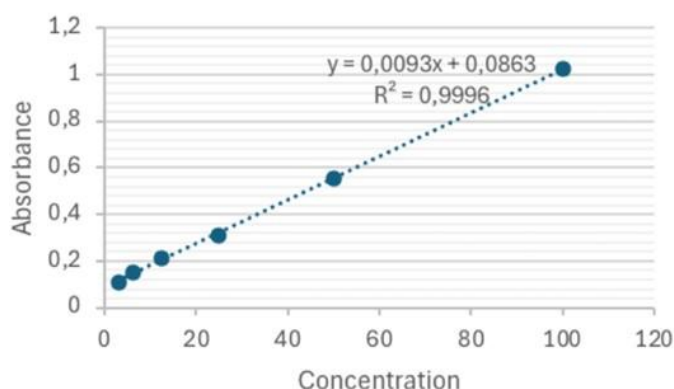
A presença de compostos antioxidantes como polifenóis e flavonoides, é essencial não apenas para promover a redução de íons Ag^+ em Ag^0 , mas também para estabilizar as NPs formadas, prevenindo a agregação e conferindo maior uniformidade e estabilidade coloidal (Alharbi et al., 2022). Esses fatores contribuem para uma síntese mais eficiente e ambientalmente sustentável, além de potencializar as propriedades funcionais das AgNPs, como sua destacada atividade antimicrobiana, altamente desejável em aplicações como a desinfecção de efluentes industriais.

4.1.2. Teor de compostos fenólicos totais

O teor de compostos fenólicos totais presentes no extrato de flores de Manacá-da-Serra foi igualmente quantificado por meio do método de Folin-Ciocalteu. Os dados foram inicialmente interpretados visualmente, conforme ilustrado na **Figura 32**, a fim de comparar as colorações resultantes das diferentes diluições do extrato.



(a)



(b)

Figura 32. (a) Comparação visual da solução contendo o extrato de flores de Manacá-da-Serra com a escala de calibração e (b) curva de calibração usada na quantificação (o próprio autor, 2024)

Durante a construção da curva de calibração do AG, preparou-se uma amostra do extrato com o objetivo de, em um primeiro momento, avaliar visualmente qual concentração seria adequada para a posterior análise por UV-Vis. Nesse sentido, observou-se que a solução contendo o extrato diluído 40 vezes apresentava coloração mais intensa do que aquele diluído 50 vezes, porém mais clara em comparação à solução de $100 \mu\text{g EAG mL}^{-1}$. Com base nessas observações, inferiu-se que a concentração final de compostos fenólicos se situava nesse intervalo. Posteriormente, utilizou-se a curva de calibração para determinar com precisão o valor da concentração.

O valor encontrado foi de $3185 \mu\text{g EAG mL}^{-1}$, o que corresponde a uma concentração classificada como médio-alta, segundo os critérios estabelecidos por Chowdhury et al.

(2024), os quais definem a faixa entre 1,0-5,0 mg EAG mL⁻¹ como intermediária, e valores superiores a 5,0 mg EAG mL⁻¹ como elevados. Esses resultados indicam que o extrato possui uma concentração significativa de compostos fenólicos, evidenciando seu potencial para aplicações na síntese verde de AgNPs.

É importante ressaltar que os teores desses compostos podem variar amplamente em função de uma série de fatores, incluindo a espécie vegetal empregada, as condições de cultivo, o método de extração adotado, a técnica analítica utilizada e as condições empregadas durante a síntese das NPs (Alharbi et al., 2022). No contexto da síntese verde de NPs metálicas, a presença de compostos fenólicos é especialmente relevante, uma vez que eles atuam diretamente no processo de redução, promovendo a formação de NPs mais estáveis e com melhor dispersão coloidal. Em geral, quanto maior o teor de compostos fenólicos, mais eficiente tende a ser a síntese verde (Vanlalveni et al., 2021).

Comparações com a literatura reforçam essa constatação. Estudos como os de Lomelí-Rosales et al. (2022) e Abbasi et al. (2017) relatam variações significativas nos teores de compostos fenólicos, que podem oscilar entre 154,4 µg EAG mL⁻¹, como observado em extratos de folhas de *Capsicum chinense*, e até 8850,0 µg EAG mL⁻¹ em extratos da casca de *Juglans regia*. Tais variações evidenciam que pequenas diferenças na composição da biomassa vegetal podem impactar diretamente a eficiência do extrato como agente redutor. O valor de 3185 µg EAG mL⁻¹ encontrado para o Manacá-da-Serra posiciona-se, portanto, dentro de uma faixa compatível com outras fontes, confirmando sua viabilidade como redutor e estabilizante natural para a produção sustentável de AgNPs.

Uma vez otimizada a síntese verde, tornou-se necessário avaliar se as NPs obtidas atendiam aos requisitos desejados, especialmente quanto à sua capacidade de inibir/eliminar bactérias. Para tanto, foram conduzidos ensaios microbiológicos em meio líquido, utilizando

diferentes cepas bacterianas, com o objetivo de verificar sua aplicabilidade prática em processos de desinfecção de efluentes.

4.2. Síntese verde das AgNPs

4.2.1. Ensaio preliminares

Os ensaios preliminares (6,0 mL de extrato a 5,0 g 100 mL⁻¹ para 40,0 mL de solução de AgNO₃ a 1,0 mmol L⁻¹ e 1,0 mol L⁻¹, respectivamente, a 25 °C, sem ajuste do pH, e sob agitação magnética contínua) permitiram avaliar a influência das condições experimentais na formação das AgNPs.

Para verificar a eficiência do processo, dois critérios principais foram considerados: (1) a observação visual, por meio da mudança de cor do meio reacional, e a (2) análise espectroscópica por UV-Vis, com o objetivo de identificar a banda característica associada à formação das AgNPs. A **Figura 33** mostra a alteração de cor do sistema observada durante a síntese das NPs com AgNO₃ 1,0 mmol L⁻¹.

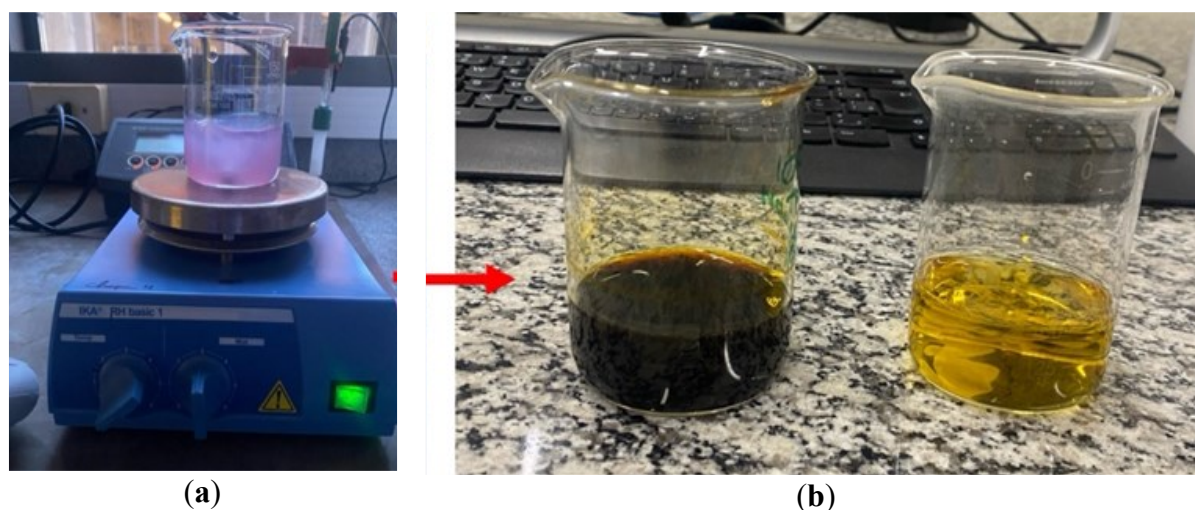


Figura 33. (a) Meio reacional contendo AgNO₃ 1,0 mmol L⁻¹ antes da redução dos íons Ag⁺ em AgNPs e (b) após a mudança de cor para um tom amarelo-amarronzado, seguida de diluição em água deionizada (50 vezes) para a análise espectroscópica por UV-Vis (o próprio autor, 2024)

Durante a reação, as soluções passaram de rosa-claro (cor característica do extrato de flores de Manacá-da-Serra) para amarelo-claro em cerca de 40 min, no caso da solução mais concentrada de AgNO_3 , e em aproximadamente 1 h 15 min para a menos concentrada. Em ambos os casos, a coloração estabilizou-se em um tom amarelo-amarronzado após cerca de 2 h e 3 h 30 min, respectivamente. Essa mudança de coloração é amplamente reconhecida na literatura como indicativa da formação de AgNPs (Abbas et al., 2024; Ajith et al., 2019; Bruna et al., 2021; Chidambaram e Sankar, 2014; Jayaprakash et al., 2017; Padalia et al., 2015; Surya, 2016; T. Galatage et al., 2021).

Apesar disso, os espectros UV-Vis não exibiram uma banda de absorção bem definida em torno de 400 nm (Alharbi et al., 2022), mas apenas um sinal difuso e de baixa intensidade, com contornos pouco nítidos. Esses resultados sugerem que, nas condições testadas, a formação das AgNPs foi insatisfatória, indicando a necessidade de otimização dos parâmetros experimentais para promover uma síntese mais eficiente. O espectro UV-Vis da solução contendo as AgNPs obtidas a partir da solução de AgNO_3 $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ é apresentado na **Figura 34**.

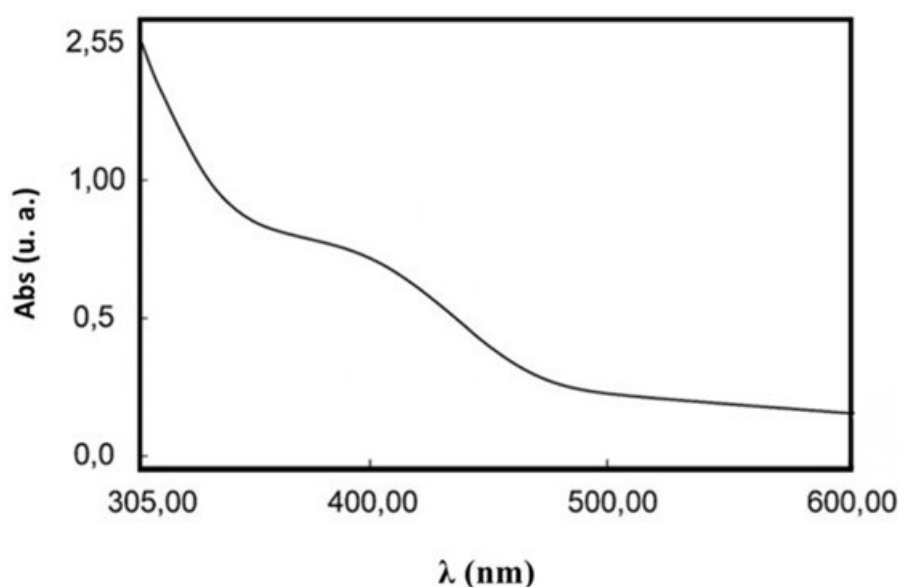


Figura 34. Espectro UV-Vis das AgNPs obtidas na primeira abordagem experimental (condições: $[\text{AgNO}_3] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; [extrato] = $5,0 \text{ g } 100 \text{ mL}^{-1}$; pH = 3,5-4,0; 25°C) (o próprio autor, 2024)

4.2.2. Otimização dos parâmetros experimentais da síntese verde

4.2.2.1. Efeito da concentração do extrato e do sal de prata

Outras concentrações de AgNO_3 (0,01 e 0,05 mol L^{-1}) também foram testadas na síntese verde das AgNPs. No entanto, independentemente da concentração utilizada, não foi observada a banda característica na região de 400 nm, o que sugere que a formação das NPs não ocorreu de forma satisfatória. Considerando que a faixa de concentração corresponde àquela comumente reportada na literatura, inferiu-se que o problema poderia estar relacionado o modo de preparação do extrato, que consistiu na dispersão de 5,0 g de biomassa em 100 mL de água, sob agitação magnética a 70 °C durante 10 min.

Para verificar essa hipótese, uma nova concentração de extrato (2,5 g 100 mL^{-1}) foi testada, mantendo constantes as demais condições experimentais, incluindo as concentrações de AgNO_3 previamente avaliadas. Após o ajuste da concentração do extrato, a solução obtida ao término da síntese foi caracterizada por espectroscopia UV-Vis. Como pode ser observado na **Figura 35**, os resultados indicaram que apenas na concentração de AgNO_3 igual a 0,01 mol L^{-1} foi possível identificar a banda de absorção característica das AgNPs, situada entre 410 e 420 nm.

Esses resultados indicaram que a concentração de AgNO_3 0,01 mol L^{-1} , associada à menor proporção de extrato, representou a condição ideal para a formação das AgNPs a 25 °C. A partir dessa conclusão inicial, tornou-se necessário investigar outros parâmetros experimentais que também poderiam influenciar o processo de síntese, como a temperatura e o pH do meio reacional, que serão discutidos nas subseções seguintes.

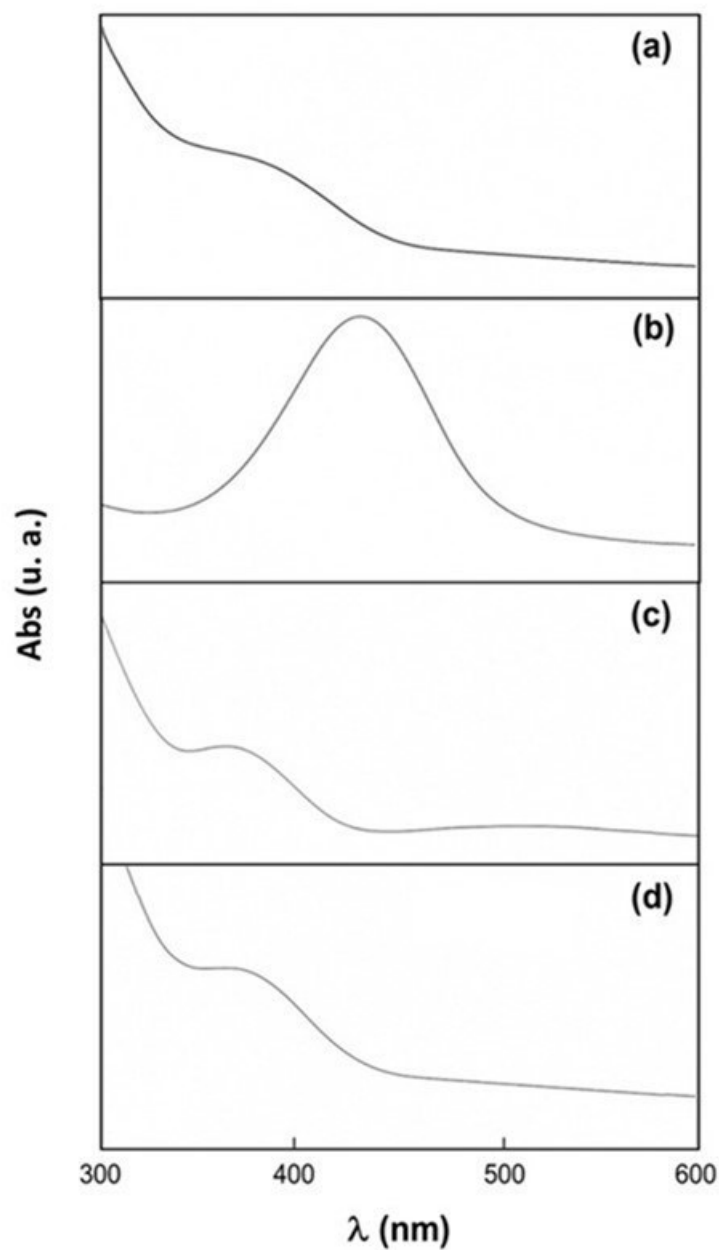


Figura 35. Espectros UV-Vis das AgNPs obtidas a partir de soluções de AgNO_3 **(a)** $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, **(b)** $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, **(c)** $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e **(d)** $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando extrato na concentração de $2,5 \text{ g } 100 \text{ mL}^{-1}$, em $\text{pH} = 3,5\text{-}4,0$ e a 25°C (o próprio autor, 2024)

4.2.2.2. Influência da temperatura

A influência da temperatura na síntese verde das AgNPs foi investigada em duas outras temperaturas adicionais (35 e 50°C), a partir da condição previamente otimizada ($[\text{AgNO}_3] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{extrato}] = 2,5 \text{ g } 100 \text{ mL}^{-1}$).

Os espectros UV-Vis (**Figura 36**) revelaram a presença da banda característica das AgNPs, confirmando a formação das NPs em ambas as temperaturas avaliadas. Além disso, especialmente na síntese conduzida a 50 °C, foram observadas bandas adicionais entre 300 e 400 nm, as quais sugerem a presença de íons Ag^+ residuais e a formação de aglomerados metálicos de prata.

Estudos anteriores, como o de Linnert et al. (1990), relataram bandas de absorção em 300, 330 e 345 nm associadas à formação de espécies como Ag_2^+ e aglomerados maiores de prata, cuja absorção típica ocorre em torno de 310 nm. A presença de bandas na faixa de 320-325 nm nos espectros UV-Vis obtidos a 35 e 50°C corrobora essa interpretação, indicando que temperaturas mais elevadas favorecem a formação dessas espécies em detrimento da formação seletiva de AgNPs bem definidas.

Assim, embora temperaturas mais elevadas acelerem o processo de redução dos íons Ag^+ , elas também podem comprometer a estabilidade coloidal e a morfologia das NPs, promovendo a formação de aglomerados. Diante desses resultados, optou-se por realizar a síntese verde das AgNPs a 25 °C nos testes subsequentes.

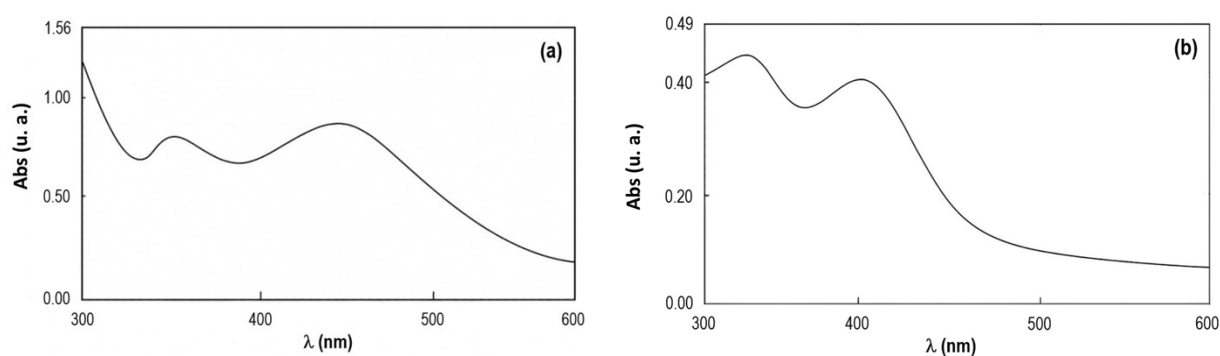


Figura 36. Espectros UV-Vis das AgNPs obtidas a partir de uma solução de AgNO_3 0,01 mol L^{-1} , utilizando extrato na concentração de 2,5 g 100 mL^{-1} , em pH = 3,5-4,0, a (a) 35 °C e (b) 50 °C (o próprio autor, 2024)

4.2.2.3. Efeito do pH do meio reacional

O efeito do pH do meio reacional foi investigado por meio de experimentos realizados em um intervalo de 3,5-4,0 a 12,0. Os resultados obtidos também foram significativos e contribuíram de forma relevante para a otimização do processo de síntese verde.

Inicialmente, observou-se que a adição de NaOH promoveu uma mudança quase imediata na coloração do meio reacional, sugerindo que essa base atuou como um acelerador da reação de redução dos íons Ag^+ (Alharbi et al., 2022; Meshram et al., 2012).

Os espectros de UV-Vis (**Figura 37**) revelaram que, embora a forma geral das curvas tenha permanecido semelhante com o aumento do pH, o perfil espectral foi nitidamente influenciado. No geral, houve um estreitamento progressivo das bandas de absorção, acompanhado de um deslocamento para menores comprimentos de onda à medida que o pH aumentava.

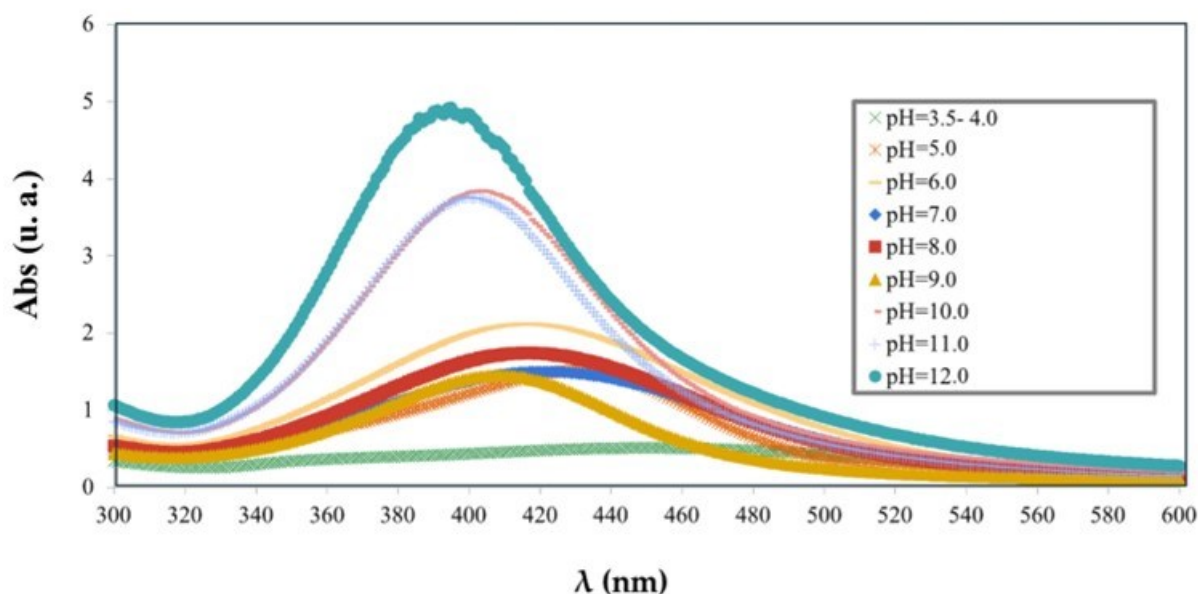


Figura 37. Espectros UV-Vis de AgNPs obtidas em diferentes valores de pH (o próprio autor)

Segundo Alharbi et al. (2022), bandas de absorção mais estreitas indicam a formação de NPs menores e com distribuição mais uniforme, enquanto bandas mais largas e em comprimentos de onda maiores refletem a presença de NPs maiores ou agregadas. Portanto, a

análise por UV-Vis sugere que, em pHs mais alcalinos, as AgNPs apresentam morfologia mais regular e predominantemente esférica, além de tamanhos reduzidos.

Estudos recentes, como o de Alharbi et al. (2022), também demonstraram que condições alcalinas favorecem maior estabilidade coloidal, rendimentos mais elevados e taxas de redução mais rápidas. Isso se deve ao aumento da concentração de íons OH^- no meio, que atuam diretamente na reação de redução dos íons Ag^+ à prata metálica (Ag^0). Ainda que a elevação do pH favoreça a síntese verde de AgNPs, é necessária cautela quanto à quantidade de NaOH adicionada à mistura reacional. Conforme demonstrado no diagrama de Pourbaix (**Figura 38**), valores de pH excessivamente altos podem favorecer a formação de óxidos de prata, especialmente Ag_2O , em vez de promoverem a redução dos íons Ag^+ à Ag^0 , comprometendo a eficiência da síntese. Dessa forma, o pH exerce papel decisivo não apenas na eficiência da síntese, mas também na morfologia final das AgNPs. Tais observações foram posteriormente corroboradas por análises de MET, que permitiram verificar o tamanho e a forma das NPs obtidas.

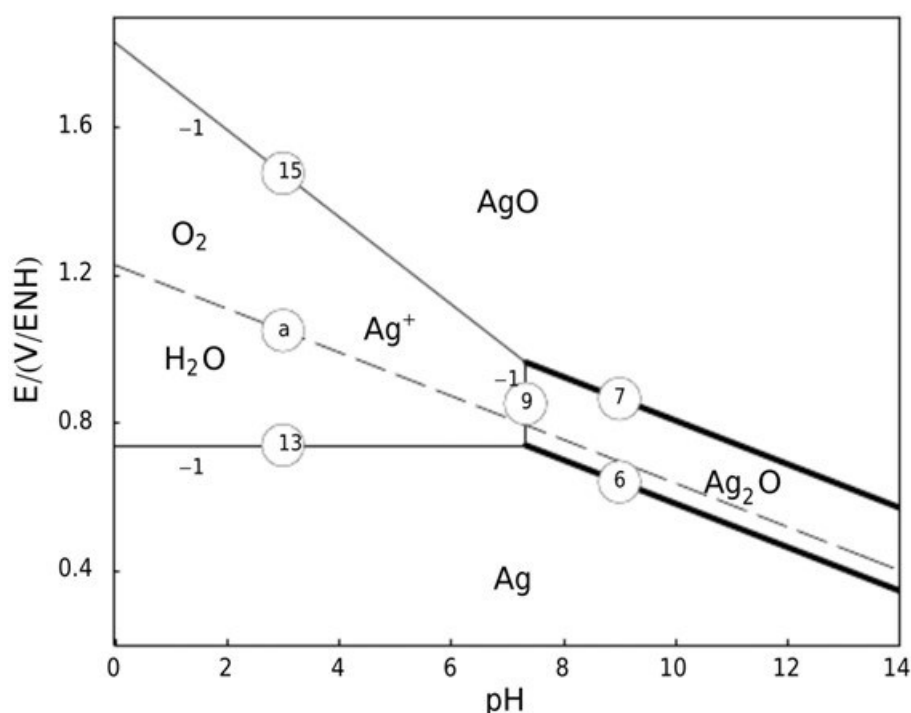


Figura 38. Diagrama de Pourbaix da prata (adaptado de Diard et al., 2024)

4.2.2.4. Considerações gerais sobre a otimização da síntese verde

Para facilitar a compreensão desta seção, a **Tabela 2** apresenta um resumo dos experimentos realizados, indicando as variações dos parâmetros experimentais e os respectivos correspondentes.

Tabela 2. Resultados obtidos na otimização da síntese verde das AgNPs utilizando extrato de Manacá-da-Serra

Síntese	Parâmetro	Variação	Mudança da cor	Resultado do UV-Vis
1-4	Concentração de AgNO ₃	1,0 mmol L ⁻¹ ,	Mudança da cor do meio reacional para amarelo-amarronzado	Ensaio preliminar: Ausência da banda característica da formação de AgNPs a 410-420 nm, banda difusa sem definição clara; síntese não funcionou
		0,01 mol L ⁻¹ , 0,05 mol L ⁻¹ e 1,0 mol L ⁻¹		
5-8	Concentração do extrato	2,5 g 100 mL ⁻¹	Mudança da cor do meio reacional para amarelo-amarronzado	Presença da banda característica da formação de AgNPs a 410-420 nm apenas com concentração de AgNO ₃ 0,01 mol L ⁻¹ ; síntese funcionou
9-11	Temperatura	25, 35 e 50 °C	Mudança da cor do meio reacional para amarelo-amarronzado	Presença da banda característica da formação de AgNPs a 410-420 nm, além de uma banda na região 300-400 nm (óxidos de prata) para 35 e 50 °C; síntese não funcionou perfeitamente
12-18	pH do meio reacional	de 6,0 até 12,0	Mudança da cor do meio reacional para amarelo-amarronzado	Presença da banda característica da formação de AgNPs a 410-420 nm; síntese funcionou

A mudança de cor do meio reacional para tonalidades amareladas-amarronzadas foi observada em todos os ensaios, sugerindo a possível formação de NPs. No entanto, a confirmação efetiva ocorreu por meio da espectroscopia UV-Vis, tomando por base a presença da banda característica entre 410 e 420 nm.

A variação da concentração de AgNO_3 (**Sínteses 1-4**), ainda que ampla, não resultou na formação evidente de AgNPs. A ausência da banda característica das NPs no espectro UV-Vis indica que esse parâmetro, isoladamente, não foi suficiente para promover a síntese, apesar da mudança visual observada no sistema.

Por outro lado, a concentração do extrato (**Sínteses 5-8**) mostrou-se determinante: a síntese foi bem-sucedida apenas na condição com 2,5 g 100 mL^{-1} de extrato associada à concentração de AgNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, evidenciando a importância de uma proporção adequada entre os reagentes para a eficiência do processo.

A temperatura (**Sínteses 9-11**) apresentou um efeito ambíguo: embora tenha possibilitado a formação da banda característica das AgNPs, também levou ao aparecimento de bandas secundárias entre 300 e 400 nm, sugerindo a presença de óxidos de prata. Isso indica que temperaturas mais elevadas podem comprometer a seletividade da reação e favorecer a formação de subprodutos indesejáveis.

O pH do meio reacional (**Sínteses 12-18**) foi o parâmetro que proporcionou os melhores resultados globais. Em todas as faixas testadas, a síntese ocorreu de maneira satisfatória, com presença consistente da banda entre 410 e 420 nm. Além disso, a alcalinidade crescente favoreceu a obtenção de NPs menores e mais uniformes, indicando uma influência positiva na qualidade do produto final.

De modo geral, o sucesso da rota verde está diretamente associado à interação sinérgica entre os parâmetros avaliados, sendo o pH o fator mais determinante, seguido pela concentração do extrato. A temperatura e a concentração do sal, embora também relevantes,

requerem otimização conjunta com os demais parâmetros para garantir a seletividade e a estabilidade do processo. Dessa forma, os parâmetros foram fixados em pH 12,0, temperatura de 25 °C, e concentrações de 0,01 mol L⁻¹ de AgNO₃ e 2,5 g 100 mL⁻¹ de extrato floral.

4.3. Caracterização das AgNPs

4.3.1. Análises de MET

Com o objetivo de aprofundar a compreensão sobre a influência do pH, identificado como o fator de maior influência na eficiência da síntese verde das AgNPs, conforme discutido na “Seção 4.2.2.3”, as amostras obtidas foram avaliadas sob três condições distintas de pH: ácido (4,0), neutro (7,0) e básico (12,0). Os resultados estão apresentados na **Figura 39**.

As imagens obtidas em pH ácido (4,0) (**Figura 39a**) revelaram NPs com morfologia predominantemente prismática, elevada taxa de aglomeração e ampla heterogeneidade de tamanhos. Foram observadas estruturas irregulares, com tamanhos bastante variados. Essa heterogeneidade compromete a aplicabilidade das AgNPs em processos como a desinfecção de efluentes, nos quais a eficiência antimicrobiana está diretamente associada ao tamanho reduzido e à boa dispersão das NPs.

Com o aumento do pH para 7,0 (condição neutra), as NPs passaram a apresentaram morfologia mais esférica e uma dispersão significativamente superior (**Figura 39b**). A distribuição de tamanho tornou-se mais homogênea em comparação ao pH ácido, embora ainda sejam observadas algumas irregularidades em relação à morfologia. Esses resultados indicam um ganho no potencial antimicrobiano, ainda que com limitações relacionadas à uniformidade morfológica.

Em pH básico (12,0), observou-se a formação de AgNPs perfeitamente esféricas, bem dispersas e com distribuição de tamanhos altamente uniforme. Essas características são ideais

para aplicações antibacterianas, especialmente no contexto do tratamento de águas residuais, onde estabilidade coloidal e alta área superficial são desejáveis. Os resultados evidenciam a síntese de NPs com elevada qualidade morfológica e estabilidade nessa condição de pH (Figura 39c).

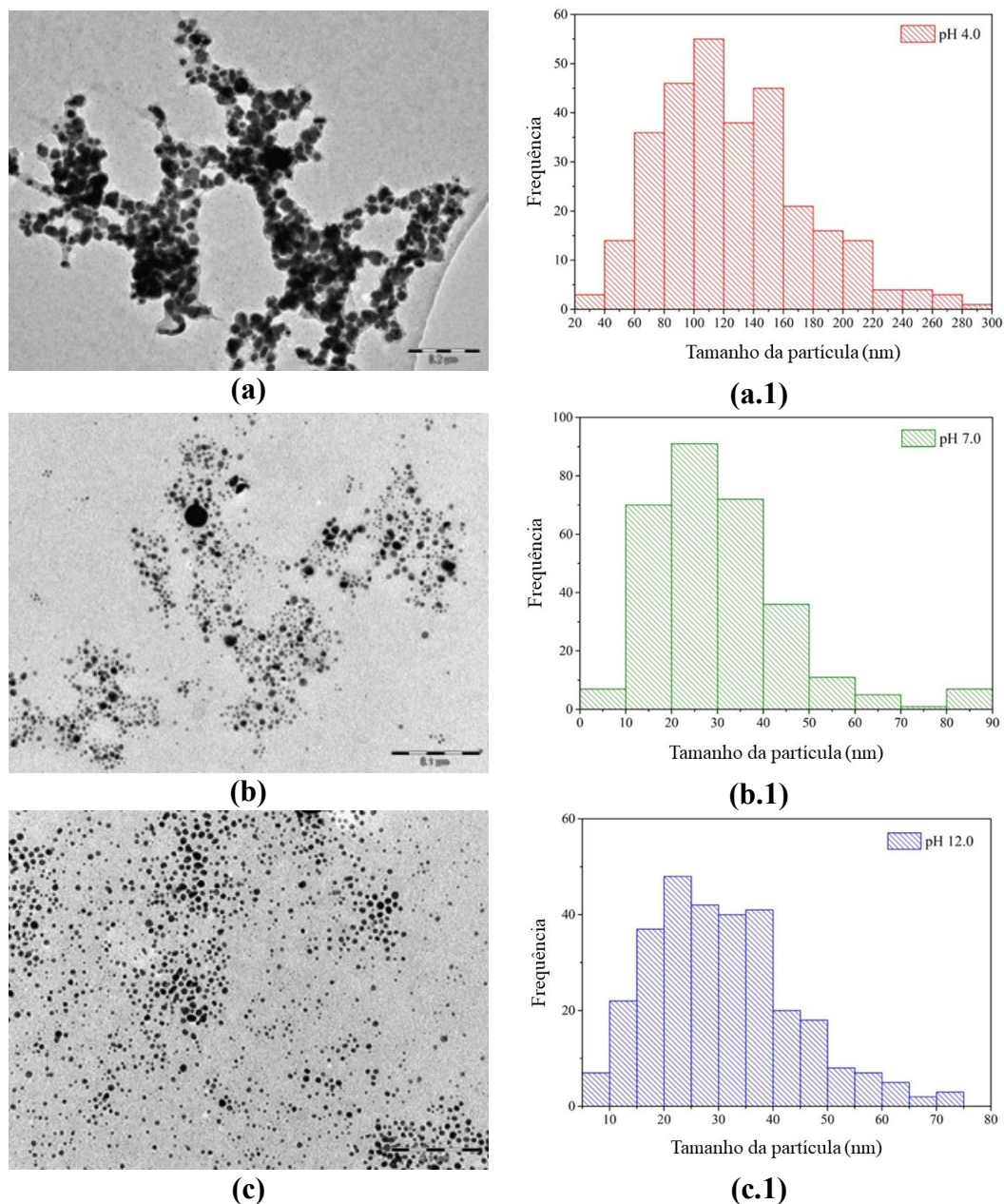


Figura 39. Imagens de MET e distribuição de tamanho das AgNPs sintetizadas a 25 °C utilizando 0,01 mol/L de AgNO_3 e extrato floral a 2,5 g 100 mL^{-1} em diferentes condições de pH: (a e a.1) ácido (pH 3,5-4,0), (b e b.1) neutro (pH 7,0) e (c e c.1) básico (pH 12,0) (Sínteses 2, 7 e 12, respectivamente).

A distribuição de tamanhos observada (**Figura 39 a.1, b.1 e c.1**) reforça a influência direta do pH na síntese das AgNPs: em meio ácido, os diâmetros médios variaram entre 100 e 120 nm; em contrapartida, as condições neutra e básica favoreceram a formação de NPs menores e mais uniformes, com diâmetros predominantemente entre 10 e 40 nm e entre 20 e 30 nm, respectivamente. Essa uniformidade é particularmente desejável para aplicações em que o desempenho antimicrobiano e a reatividade superficial das NPs são fatores críticos (Kumar- Krishnan et al., 2015).

Além disso, os resultados deste estudo estão em conformidade com dados previamente reportados na literatura sobre a síntese verde de AgNPs. Padalia et al. (2015), por exemplo, ao utilizarem extrato de flores de *Tagetes erecta*, obtiveram NPs esféricas com tamanho médio de 46 nm e baixa variação dimensional. De forma semelhante, Mariadoss et al. (2019), empregando extrato de *Malus domestica*, obtiveram AgNPs com tamanhos entre 40 e 100 nm e boa polidispersidade. Já Mohammadi et al. (2019) produziram NPs com tamanhos entre 5 e 30 nm (média de 20 nm), a partir de extratos de raízes de *Ferula gumosa*, *Ferula latisecta*, *Teucrium polium* e *Trachomitum venetum*, o que reforça a compatibilidade dos resultados aqui reportados.

Um achado particularmente interessante foi que as AgNPs obtidas a partir do extrato de flores de Manacá-da-Serra exibiram propriedades morfológicas, especialmente em relação ao tamanho, comparáveis às aquelas sintetizadas a partir de extratos foliares, os quais, em geral, são mais estudados e frequentemente associados a maior eficiência na formação de NPs. Esses resultados reforçam o potencial do extrato utilizado como agente redutor e estabilizante altamente eficaz.

Cabe ainda ressaltar que os dados morfológicos obtidos por MET corroboram os resultados anteriores de espectroscopia UV-Vis. Conforme descrito por Alharbi et al. (2022), bandas mais largas no espectro de absorção, observados em pH ácido, estão associados à

presença de NPs maiores ou aglomeradas, enquanto bandas mais estreitas, observados em pH neutro e básico, indicam NPs menores e melhor dispersas. A concordância entre os diferentes métodos de caracterização reforça a robustez dos resultados obtidos neste estudo.

4.3.2. Medidas de PZ

O PZ foi utilizado para avaliar a estabilidade coloidal das AgNPs, uma vez que reflete a magnitude da repulsão eletrostática entre partículas adjacentes com cargas semelhantes em uma dispersão, estando diretamente relacionado à tendência de agregação ou à manutenção da dispersão ao longo do tempo.

Segundo a teoria clássica de coloides, dispersões com valores absolutos de PZ inferiores a 10 mV são consideradas instáveis, pois a repulsão eletrostática é insuficiente para prevenir a agregação. Valores de $|PZ|$ entre 10 e 30 mV indicam estabilidade moderada, enquanto valores superiores a ± 30 mV sugerem boa estabilidade coloidal devido à forte repulsão eletrostática entre as partículas.

Neste trabalho, o PZ das AgNPs foi avaliado em função do pH, conforme ilustrado na **Figura 40**. Como pode ser observado, todos os valores medidos foram menores do que zero, variando aproximadamente de -2 a -14 mV, o que indica a presença de fitoquímicos carregados negativamente adsorvidos à superfície das NPs. No contexto da síntese verde, os extratos vegetais fornecem uma diversidade de fitoquímicos, como flavonoides, polifenóis, taninos e açúcares redutores, que atuam não apenas como agentes redutores, mas também como estabilizantes e agentes de encapsulamento das AgNPs. Essas biomoléculas se adsorvem à superfície das NPs, conferindo-lhes carga superficial e efeito estérico, o que contribui significativamente para a estabilidade coloidal.

Diversos estudos corroboram esses achados, relatando que AgNPs sintetizadas a partir de extratos vegetais apresentam valores negativos de PZ na faixa de -20 a -40 mV,

compatíveis com comportamento coloidal estável (Padalia et al., 2015; Alharbi et al., 2020; Mariadoss et al., 2019; Alam et al., 2022; Riaz et al., 2021; Wypij et al., 2021; Alahmad et al., 2022).

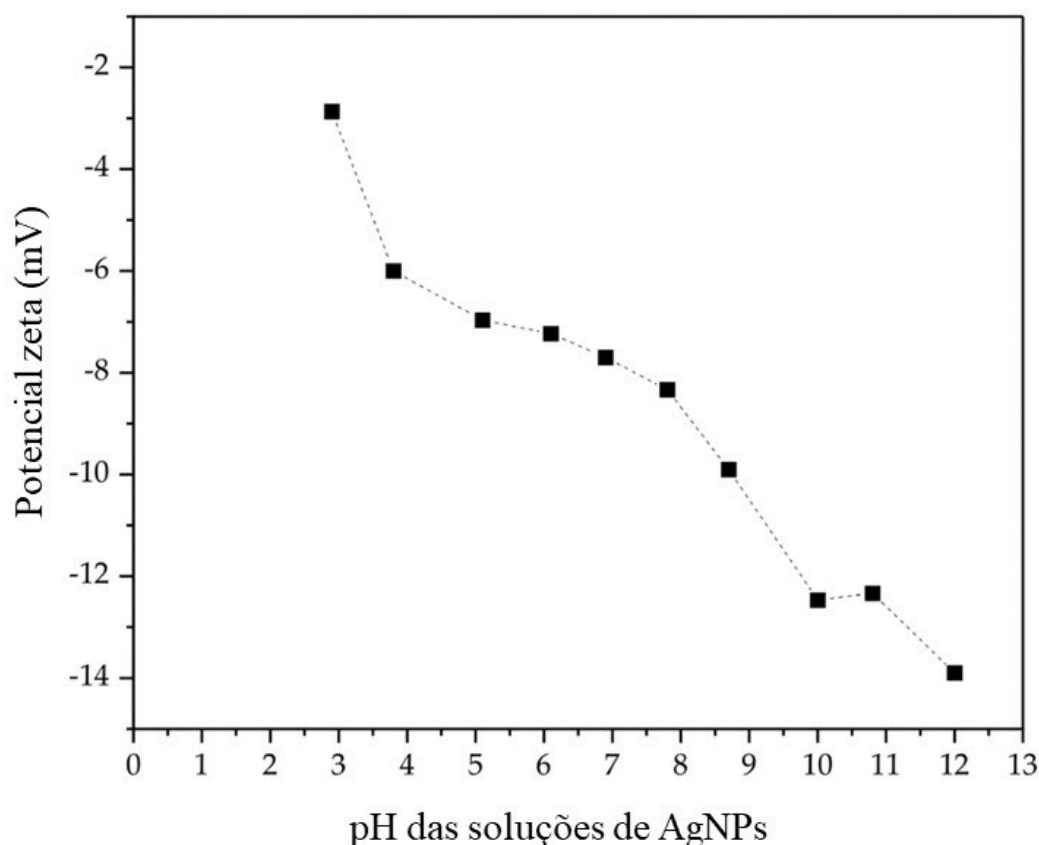


Figura 40. Potencial zeta das AgNPs sintetizadas em meio aquoso por via verde em função do pH (o próprio autor, 2025)

Embora permaneçam na faixa negativa, os valores situaram-se principalmente entre -10 e -14 mV em condições básicas, correspondendo a uma estabilidade coloidal moderada. O PZ não atingiu o valor de -30 mV, associado à forte estabilização eletrostática, o que sugere que, embora a agregação imediata seja improvável, algum grau de floculação pode ocorrer ao longo do tempo. Esse comportamento pode ser atribuído à natureza e à densidade dos grupos funcionais presentes no extrato floral (como carboxilas, hidroxilas ou fenólicos), que influenciam tanto a carga superficial quanto o grau de encapsulamento das NPs. Portanto,

os valores negativos de PZ indicam que as AgNPs sintetizadas apresentam repulsão eletrostática suficiente para manter a dispersão em curto e médio prazo (Mariadoss et al., 2019 ; Ravichandran et al., 2019 ; Chukratulwong et al., 2020 ; Alharbi et al., 2022).

4.3.3. Avaliação das propriedades antibacterianas

Nessa seção são apresentados os resultados referentes à atividade bactericida das AgNPs sintetizadas a 25 °C, com concentração de AgNO₃ de 0,01 mol L⁻¹ e de extrato de 2,5 g 100 mL⁻¹ em pH = 3,5-4,0. Os resultados obtidos em pH 12,0, por serem idênticos aos previamente reportados, não foram incluídos neste trabalho, a fim de evitar duplicidade e redundância de informações. A avaliação foi conduzida pelo método de diluição em caldo, e os resultados evidenciaram efeito bactericida pronunciado, com ausência total de crescimento bacteriano após 24 h de exposição ao meio contendo AgNPs. A eficácia antibacteriana foi observada mesmo com volumes mínimos da solução de AgNPs (5,0 µL), conforme ilustrado na **Figura 41**, confirmando a elevada atividade biocida das NPs obtidas.

Tais resultados reforçam a relevância da biomassa escolhida para a síntese das AgNPs, visto que a composição fitoquímica do extrato exerce influência direta sobre suas propriedades antimicrobianas. Devanesan e Alsalhi (2021) relataram, por exemplo, que o uso do extrato de flores de *Abelmoschus esculentus* resultou em uma concentração inibitória mínima (MIC) de 45 µL mL⁻¹ contra *Proteus vulgaris*, valor consideravelmente superior ao observado para as AgNPs obtidas a partir do Manacá-da-Serra. Além disso, as NPs produzidas neste estudo mostraram eficácia tanto contra bactérias Gram-positivas quanto Gram-negativas, em concordância com relatos anteriores que descrevem forte atividade de AgNPs frente a diferentes cepas, incluindo *E. coli*, *S. aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*, esta última com MIC de apenas 16 µL mL⁻¹ (Wypij et al., 2018).

Portanto, os resultados aqui obtidos não apenas corroboram, mas em alguns casos superam os dados reportados na literatura, confirmando o elevado potencial do Manacá-da-Serra como agente redutor na síntese verde de AgNPs e destacando sua aplicabilidade em processos de desinfecção de efluentes industriais.

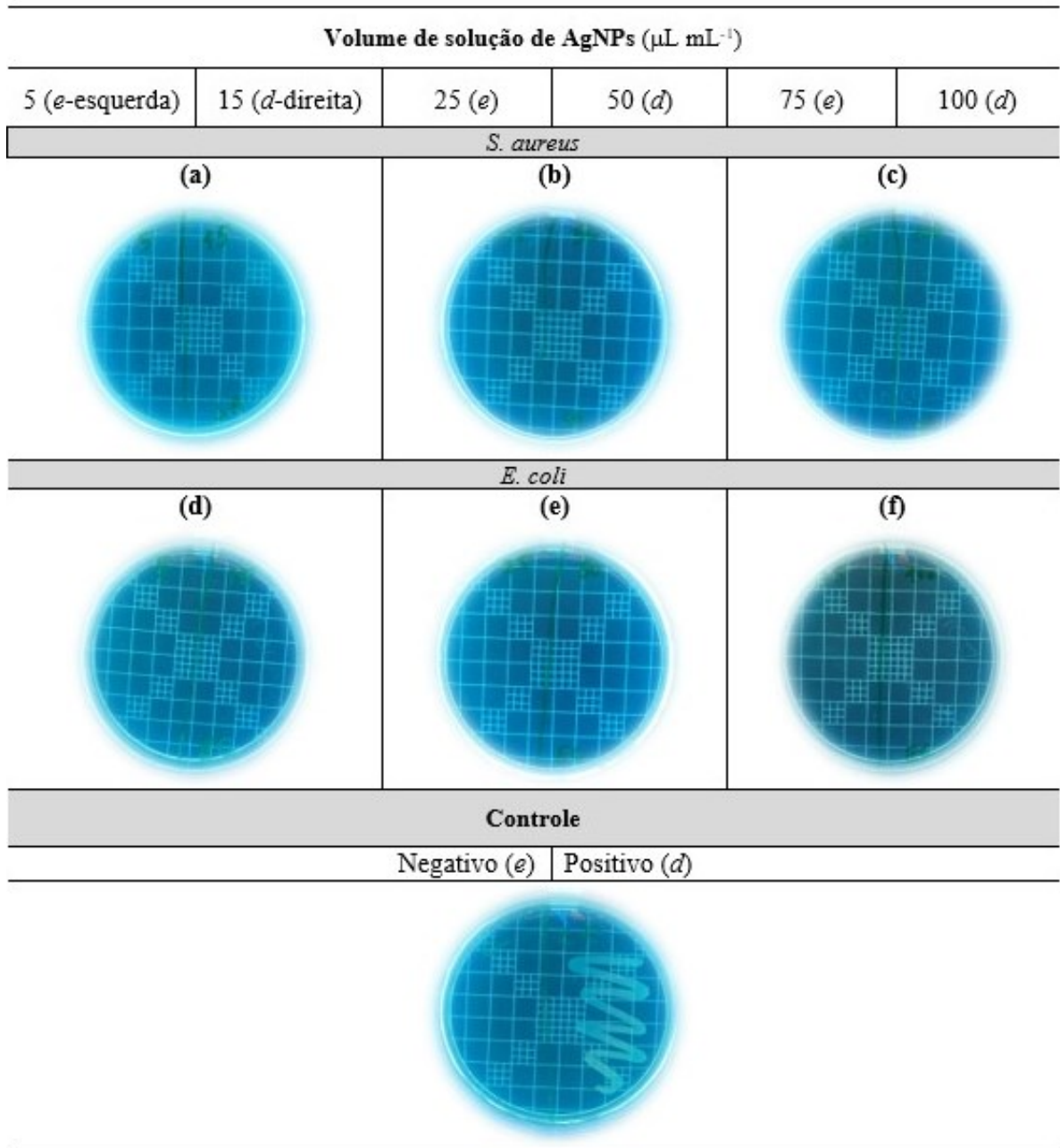


Figura 41. Placa de Petri com diferentes volumes de AgNPs obtidas a partir de uma solução de AgNO₃ 0,01 mol L⁻¹, utilizando extrato na concentração de 2,5 g 100 mL⁻¹, em pH = 3,5-4,0 e a 25 °C, após 24 h de incubação em estufa: (a) 5 e 15, (b) 25 e 50 e (c) 75 e 100 µL (o próprio autor, 2024)

4.4. Preparação do compósito de AgNPs/quitosana

Inicialmente, avaliou-se o efeito da quantidade de glutaraldeído utilizada como agente de reticulação. Quando empregado em volume de 60 μL , observou-se uma reticulação acelerada ainda no interior da seringa, o que impossibilitou a formação adequada dos *pellets*. Como alternativa, o volume de glutaraldeído foi reduzido à metade (30 μL), resultando em *pellets* mais uniformes. Apesar dessa melhoria, a morfologia e o tamanho dos compósitos formados permaneceram irregulares (**Figura 42**), indicando a necessidade de novos ajustes metodológicos.

Com base nesses resultados, o protocolo de preparação foi modificado: a maior parte do glutaraldeído passou a ser incorporada diretamente à solução de NaOH, enquanto apenas 10 μL foram adicionados à mistura contendo as AgNPs e a quitosana já solubilizada. Essa estratégia favoreceu a formação de *pellets* regulares, sobretudo quando a injeção foi realizada com agulha de pequeno calibre, reduzindo deformações residuais.

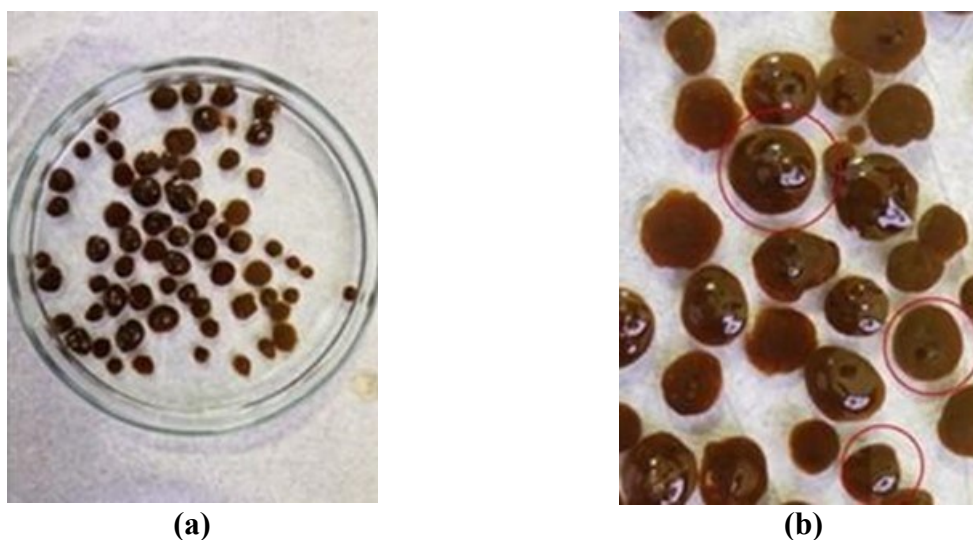


Figura 42. (a) Visualização geral dos primeiros *pellets* de AgNPs/quitosana obtidos em uma placa de Petri (14 cm) e (b) detalhe dos *pellets* de (a)

A formulação final dos compósitos incluiu, portanto, 10 μL de glutaraldeído na solução de AgNPs e quitosana, para reforço interno da matriz, e 60 μL de glutaraldeído na

solução de NaOH, para fortalecimento superficial. Essa configuração mostrou-se a mais adequada para a obtenção de *pellets* estáveis, com boa integridade estrutural e morfologia mais homogênea (**Figura 43**).

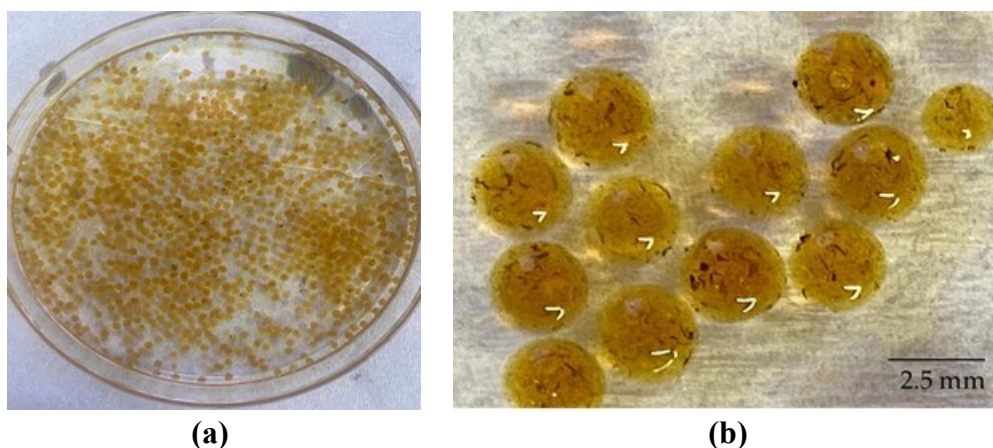


Figura 43. (a) Visualização geral do compósito final de AgNPs/quitosana em uma placa de Petri (14 cm) e (b) detalhe dos *pellets* de quitosana

4.5. Caracterização dos compósitos de AgNPs/quitosana

4.5.1. Análises de MEV-FEG e EDS

A morfologia superficial dos compósitos de AgNPs/quitosana foi investigada por MEV-FEG em diferentes magnificações. Para compreender melhor o efeito da incorporação das AgNPs na morfologia do compósito, inicialmente analisou-se a quitosana em sua forma original.

As imagens de MEV-FEG (**Figura 44a**) revelaram uma morfologia irregular e heterogênea, composta predominantemente por partículas na faixa micrométrica. A superfície apresentou textura rugosa, com partículas organizadas em aglomerados semelhantes a estruturas lamelares ou argilosas, sugerindo uma maior área superficial, potencialmente favorável a interações em sistemas compósitos. Também foram observadas regiões localmente mais lisas, enquanto a presença de poros reforça a característica porosa da quitosana, em concordância com suas propriedades físico-químicas já descritas na literatura.

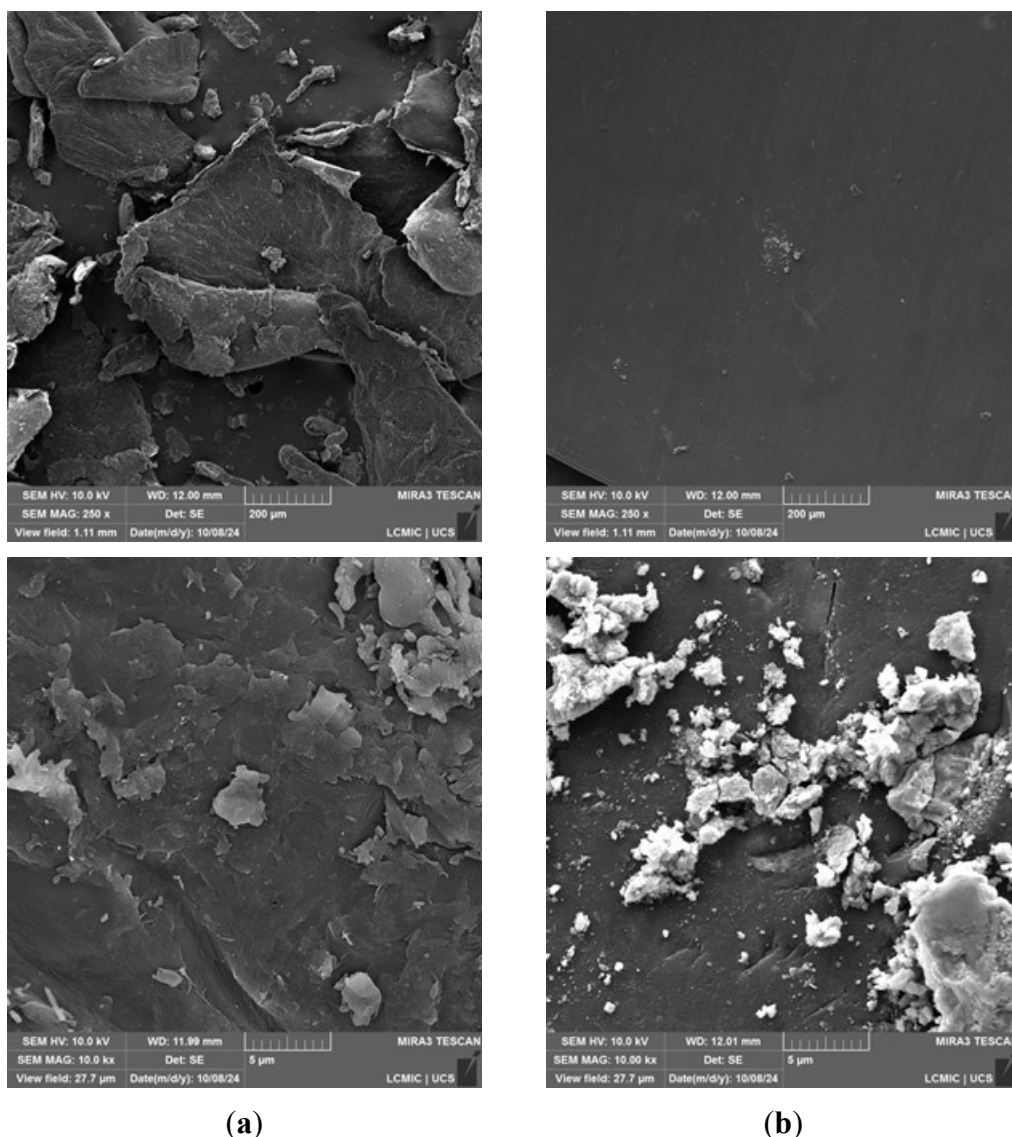


Figura 44. Micrografias de MEV-FEG da superfície da (a) matriz de quitosana e do (b) compósito de AgNPs/quitosana (o próprio autor, 2025)

Por outro lado, os compósitos de AgNPs/quitosana (**Figura 44b**) exibiram uma superfície visivelmente mais rugosa que a quitosana em sua forma original. As micrografias mostraram partículas micrométricas, pouco prováveis de corresponder às AgNPs devido ao seu tamanho relativamente grande. Tais estruturas são provavelmente resíduos de quitosana que não foram completamente solubilizados pela solução de ácido acético durante a preparação dos mesmos. Essa interpretação é corroborada pelas imagens detalhadas de MEV-FEG, nas quais as partículas apresentaram uma estrutura em múltiplas camadas,

semelhante à observada na quitosana em sua forma original. Notavelmente, essas partículas exibiram distribuição relativamente homogênea na superfície, com algumas formando arranjos lineares, o que sugere uma dispersão controlada, embora heterogênea, na matriz.

Essas observações estão de acordo com relatos prévios sobre a morfologia da quitosana e seus derivados. Abdullah Al Balushi et al. (2021) descreveram a quitosana como apresentando superfície não homogênea e rugosa, com variação no tamanho e na morfologia das partículas observadas por MEV. De forma semelhante, Grabska-Zielińska et al. (2021) destacaram que as partículas de quitosana são tipicamente irregulares e frequentemente apresentam bordas arredondadas, corroborando os achados do presente estudo.

As análises de EDS foram igualmente empregadas para avaliar composição elementar do compósito. Para fins de comparação, também foi registrado o espectro da quitosana pura (**Figura 45a**). A análise elementar da quitosana revelou picos característicos correspondentes ao oxigênio (O K α em 0,525 keV), carbono (C K α em 0,277 keV) e nitrogênio (N K α em 0,392 keV), consistentes com a estrutura química do polímero. O carbono constitui a estrutura básica do polissacarídeo, enquanto o nitrogênio está associado aos grupos NH₂ envolvidos em interações de reticulação, e o oxigênio origina-se principalmente dos numerosos grupos OH ao longo da cadeia polimérica. Um sinal de ouro (Au) também foi observado, atribuível ao revestimento condutor fino aplicado à superfície da amostra antes da análise.

O espectro EDS do compósito (**Figura 45b**), por sua vez, apresentou sinais elementares adicionais. Destaca-se o pico de prata (Ag L α_1 em 2,984 keV), confirmando a síntese verde bem-sucedida e a incorporação das AgNPs na matriz de quitosana (Mariadoss et al., 2019; Mohammadi et al., 2019). O sódio (Na K α em 1,041 keV) detectado é possivelmente um resíduo do NaOH utilizado na preparação do compósito e que não foi completamente removido nas etapas de lavagem. Além disso, foi observado um sinal de cloro

(Cl K α em 2,622 keV), presumivelmente relacionado a contaminantes ou artefatos instrumentais, já que não foi detectado nos materiais precursores. Esses resultados estão de acordo com relatos anteriores sobre compósitos quitosana-AgNPs sintetizados por rotas verdes (Alam et al., 2022; Senthilkumar et al., 2019), que apresentaram composições elementares semelhantes.

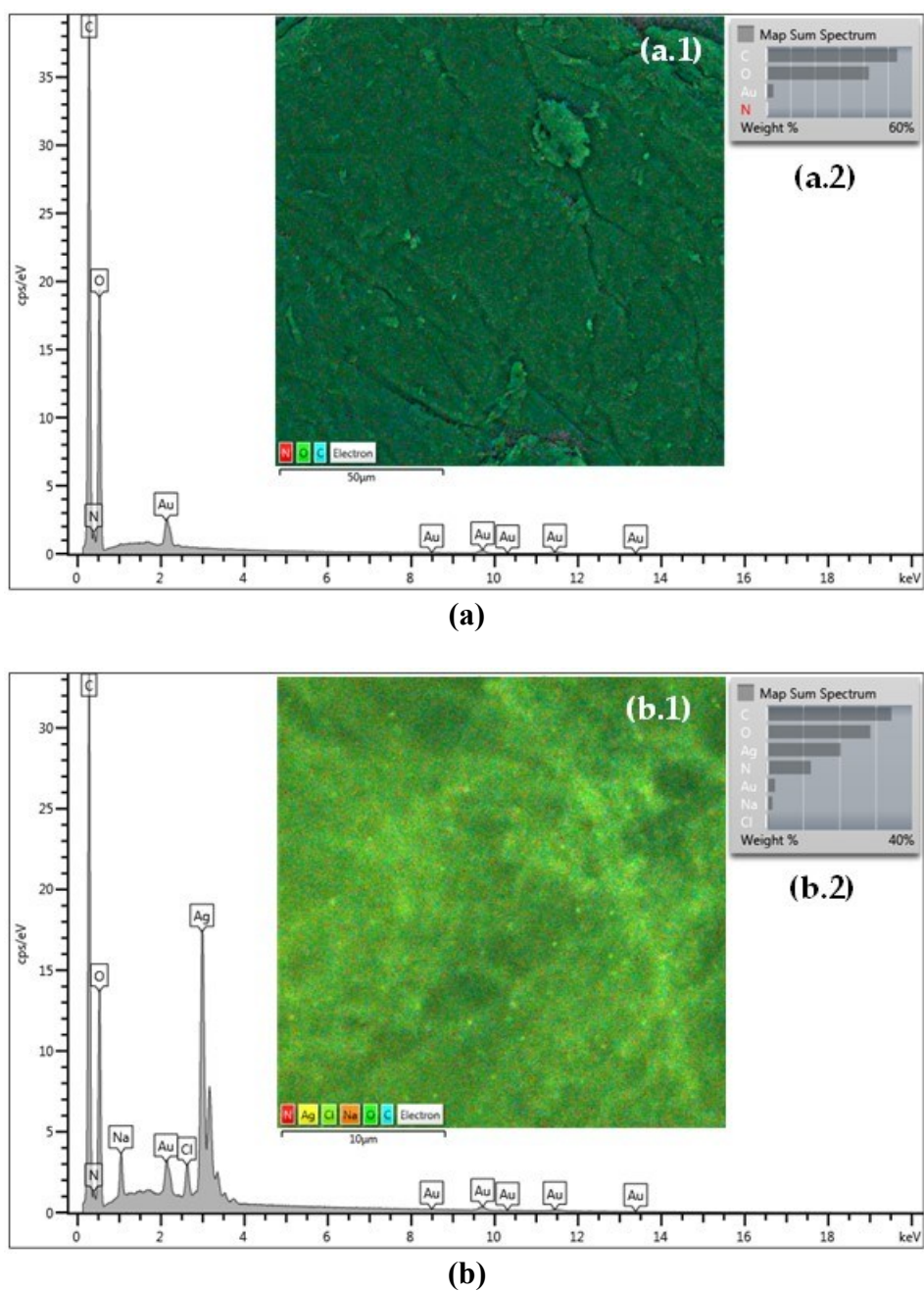


Figura 45. Espectros de EDS e mapeamentos químicos da (a, a.1 e a.2) quitosana e do (b, b.1 e b.2) compósito de AgNPs/quitosana

O mapa de distribuição elementar da prata demonstrou uma dispersão homogênea de Ag em toda a matriz de quitosana, sem indícios de agregação. Essa distribuição uniforme é essencial para otimizar a eficácia antimicrobiana, preservar a integridade mecânica e assegurar um desempenho consistente de todo compósito. A presença residual de Na e Cl, embora em pequena quantidade, evidencia a necessidade de um processo de limpeza mais rigoroso durante e após a preparação dos *pellets*, de modo que etapas adicionais de lavagem poderiam contribuir para a eliminação dessas impurezas.

4.5.2. Análises de FTIR

A análise de FTIR foi utilizada para identificar os grupos funcionais presentes no compósito e compreender melhor as interações entre as AgNPs e a matriz de quitosana (Figura 46).

De modo geral, o espectro de FTIR da quitosana apresentou as bandas características do biopolímero, incluindo a banda de amida I em 1630 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C=O das unidades acetiladas residuais, e as bandas em 1060 e 1023 cm^{-1} , relacionados às vibrações de estiramento C–O ou C–O–C da cadeia polissacarídica. Também se destacou a presença da em 2843 cm^{-1} , associada às vibrações de estiramento C–H de grupos alifáticos CH₂.

Após a incorporação das AgNPs, o espectro do compósito apresentou algumas alterações indicativas de interações específicas entre a matriz polimérica e as NPs. As bandas em 3358 cm^{-1} (estiramento O–H e N–H) e em 1561 cm^{-1} (flexão N–H) exibiram alargamento, sugerindo a ocorrência de interações entre os grupos NH₂ da quitosana e a superfície das AgNPs. Além disso, a banda em 2843 cm^{-1} diminuiu em intensidade, indicando a participação das cadeias alifáticas do polímero com as NPs, o que provavelmente modificou o ambiente molecular e reduziu a força vibracional das ligações C–H. Outras bandas relevantes incluem aquelas em 1400 cm^{-1} (flexão –OH), 1342 cm^{-1} (deformação de CH₂) e 1061 cm^{-1}

(estiramento C–O e/ou C–N), esta última permanecendo inalterada em relação à quitosana, o que sugere que tais modos vibracionais não foram significativamente afetados.

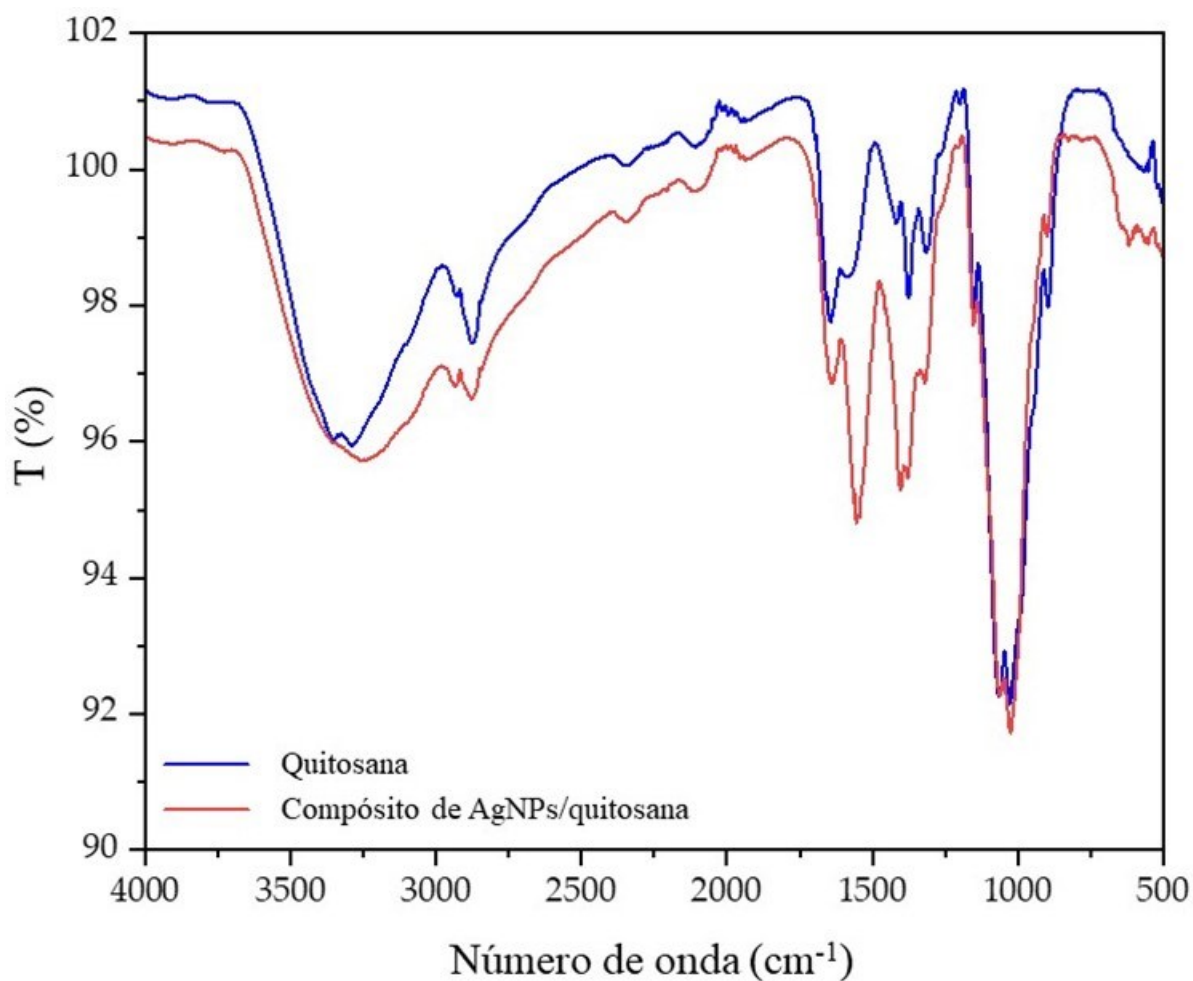


Figura 46. Espectros de FTIR da quitosana e do composto de AgNPs/quitosana (o próprio autor, 2025)

Uma modificação importante foi observada na região de absorção de 3358 cm^{-1} , onde o alargamento e a diminuição da resolução da banda foram atribuídos à sobreposição de vibrações de estiramento –OH e –NH₂. Esse efeito está relacionada, sobretudo, à presença de água utilizada como solvente na síntese verde das AgNPs, que interfere nas vibrações individuais (Elhmebad et al., 2020). Tal efeito, no entanto, também reflete mudanças na rede de ligações de hidrogênio do composto.

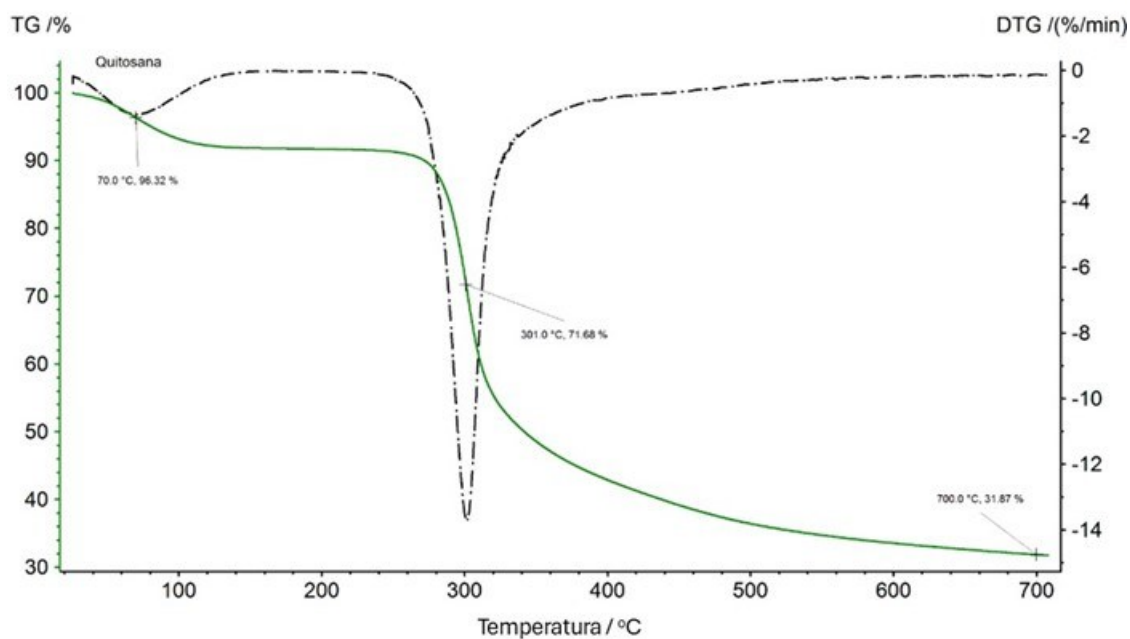
Resultados semelhantes foram relatados para compósitos de quitosana e AgNPs, nos quais os deslocamentos ou até mesmo o desaparecimento de bandas associadas a grupos NH_2 foram interpretados como evidências de modificações estruturais do polímero (Kumar Krishnan et al., 2015; An et al., 2010; Aranaz et al., 2023). Em consonância com esses estudos, os espectros de FTIR obtidos confirmam interações químicas envolvendo grupos NH_2 e C–H da quitosana, demonstrando que a incorporação das NPs induziu modificações moleculares na matriz polimérica.

Desta forma, as análises por FTIR confirmaram a incorporação bem-sucedida das AgNPs sintetizadas com o extrato de Manacá-da-Serra à matriz polimérica de quitosana, evidenciando interações específicas entre grupos funcionais que resultaram em modificações estruturais na rede do biopolímero. Essas modificações estruturais sugerem um rearranjo molecular capaz de aprimorar as propriedades físico-químicas do compósito, refletindo em maior estabilidade, reatividade e, sobretudo, em desempenho antimicrobiano potencialmente superior.

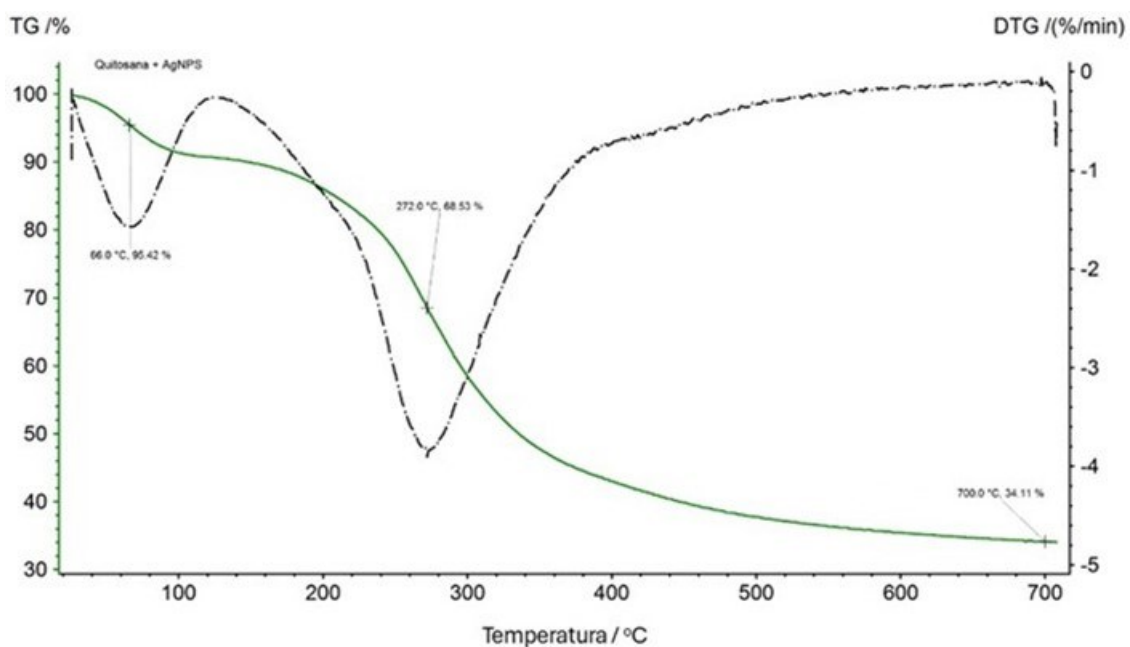
4.5.3. Análises de TGA

O comportamento térmico da quitosana e do compósito de AgNPs/quitosana foi avaliado por meio de análises de TGA e de sua primeira derivada (DTG), conforme apresentado na **Figura 47**.

Como pode ser observado, o compósito (**Figura 47b**) apresentou duas perdas de massa bem definidas. A primeira ocorreu em aproximadamente 66°C , com redução de 4,58%, atribuída à evaporação de água fisicamente adsorvida. A segunda, e mais pronunciada, foi registrada em 272°C , com diminuição de cerca de 27%, associada à degradação das cadeias poliméricas da quitosana, envolvendo reações de despolimerização e desacetilação.



(a)



(b)

Figura 47. Termogramas e curvas de DTG da (a) quitosana e do (b) compósito de AgNPs/quitosana (o próprio autor, 2025)

Acima de 400 °C, não foram observadas alterações estruturais significativas, e a perda de massa passou a ocorrer de forma gradual até 700 °C. Ao término da análise, o resíduo obtido correspondeu a ~35% da massa inicial do compósito, resultado atribuído à presença

das AgNPs e de outros resíduos inorgânicos estáveis, como sais de sódio, cálcio e magnésio, possivelmente remanescentes do processo de produção do polímero. Em comparação com a quitosana (**Figura 47a**), assim como ligeiro deslocamento na temperatura de início da decomposição, o aumento do resíduo final e o leve deslocamento da temperatura inicial de degradação indicam que a incorporação de AgNPs conferiu maior estabilidade térmica ao polímero, provavelmente por restringir a mobilidade das cadeias e reforçar a matriz.

Resultados semelhantes foram reportados pela literatura. Chen et al. (2020), por exemplo, observaram duas etapas principais de degradação em compósitos de AgNPs/quitosana, sendo uma relacionada igualmente à evaporação da água (abaixo de 100 °C) e outra à degradação da quitosana em torno de 270 °C. De forma análoga, Raghavendra et al. (2016) atribuíram o aumento do resíduo final em filmes de quitosana contendo AgNPs à presença das NPs, que reduzem a mobilidade das cadeias poliméricas e aumentam a resistência térmica. Esses autores também destacaram que a concentração de AgNO₃ influencia diretamente a quantidade de AgNPs formadas durante a síntese e, consequentemente, o resíduo final ao término da análise.

O comportamento térmico observado neste trabalho, em que as AgNPs foram sintetizadas a partir do extrato de flores de Manacá-da-Serra, está em conformidade com esses padrões, confirmando que de fato a incorporação de AgNPs melhora a estabilidade térmica do compósito em relação à quitosana.

4.5.4. Avaliação da atividade antimicrobiana

A atividade antibacteriana do compósito de AgNPs/quitosana foi investigada pelo método de difusão em disco contra cepas de *S. aureus* e *E. coli*, cultivadas em ágar nutritivo. Após 24 h de incubação, foram observadas zonas claras de inibição ao redor do compósito, confirmando a sua capacidade bactericida (**Figura 48**).

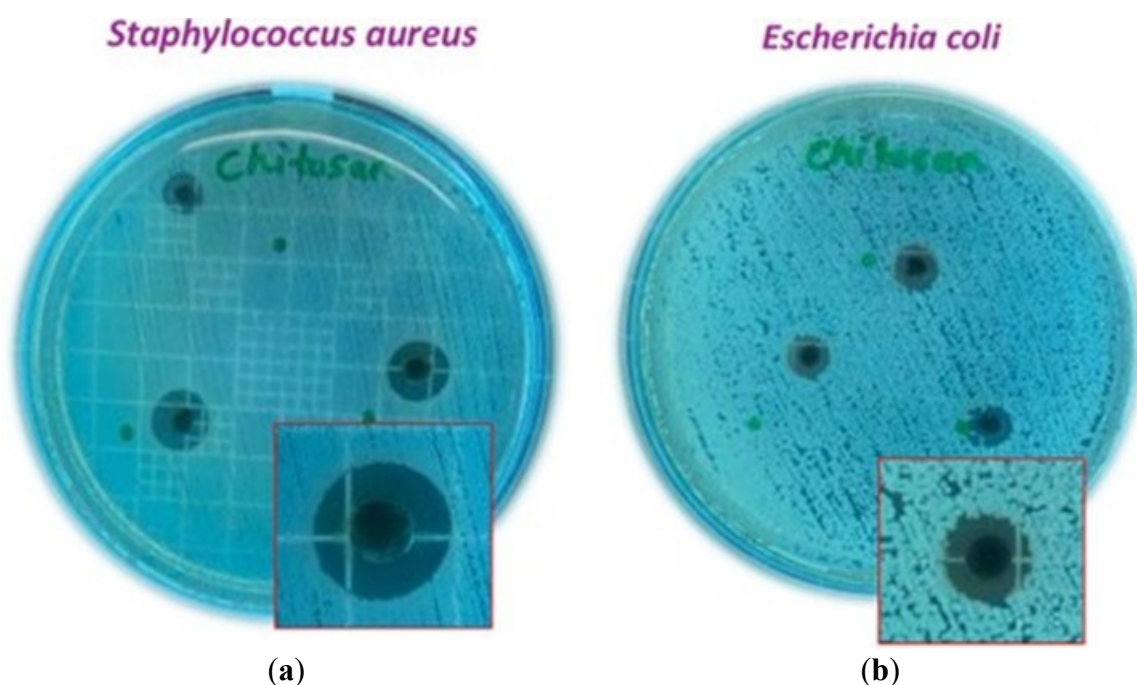


Figura 48. Zonas de inibição observadas contra as cepas de (a) *S. aureus* (Gram-positiva) e (b) *E. coli* (Gram-negativa), utilizando o compósito de AgNPs/quitosana (o próprio autor, 2025)

Os diâmetros médios dos halos de inibição estão apresentados na **Tabela 3**. Como pode ser observado, o compósito exibiu atividade bactericida ligeiramente superior contra *S. aureus* (11 ± 1 mm) em comparação à *E. coli* (9 ± 1 mm). Essa diferença pode ser atribuída às características estruturais das bactérias Gram-negativas, especialmente pela presença de membrana externa e parede celular mais complexa, que conferem maior resistência a estes agentes antibacterianos (Silhavy et al., 2010).

Tabela 3. Diâmetros médios das zonas de inibição observados para as bactérias *E. coli* e *S. aureus*, após exposição aos *pellets* de AgNPs/quitosana

Bactéria	Diâmetro médio do halo de inibição (mm)
<i>E. coli</i>	9 ± 1
<i>S. aureus</i>	11 ± 1

Resultados similares foram reportados para AgNPs sintetizadas por rotas verdes a partir de diferentes extratos vegetais. Mohammadi Fereshteh et al. (2019) observaram halos de inibição de magnitude próxima para AgNPs obtidas de folhas e caules, demonstrando eficácia contra *E. coli* e *S. aureus*. Mariadoss et al. (2019), ao produzirem AgNPs verdes a partir de extrato de frutos de maçã (*Malus domestica*), registraram halos médios de 8 mm frente à *E. coli*. Estudos mais recentes também apontam atividade antibacteriana comparável para AgNPs obtidas de flores, com alguns relatos de halos ligeiramente superiores. Devanesan e AlSalhi (2021), por exemplo, reportaram zonas de inibição de 13 mm contra *S. aureus* e 11 mm contra *E. coli*, enquanto Karunakaran et al. (2017) registraram 14 mm para *E. coli* e 13 mm para *S. aureus*, diferenças atribuídas tanto ao método de síntese quanto ao tipo de flores empregado.

De acordo com Pham et al. (2020), zonas de inibição menores que 5 mm indicam baixa atividade antibacteriana, enquanto valores superiores a 10 mm caracterizam efeito antimicrobiano significativo. Nesse contexto, a atividade das AgNPs derivadas das flores de Manacá-da-Serra mostrou-se promissora, apresentando halos de inibição comparáveis aos descritos na literatura. As variações observadas podem estar relacionadas às propriedades fitoquímicas específicas das flores ou às condições empregadas na síntese.

De modo geral, os resultados confirmam que o compósito de AgNPs/quitosana apresenta atividade antibacteriana relevante, em consonância com estudos prévios, reforçando seu potencial para aplicações em tratamentos antimicrobianos. Diferenças nos diâmetros relatados entre trabalhos distintos podem ser atribuídas à composição dos extratos vegetais utilizados, às condições de síntese das NPs ou ainda aos parâmetros experimentais adotados nos ensaios.

4.6. Tratamento do efluente industrial e análise de ICP-OES

Os coliformes representam um grupo amplo de bactérias naturalmente presentes em solo, água e plantas (**Figura 49**). Um subgrupo específico, os coliformes fecais, inclui *E. coli*, bactéria encontrada no trato intestinal e nos dejetos de humanos e animais. Embora a maioria dos coliformes seja inofensiva, certas cepas de *E. coli* podem causar enfermidades, motivo pelo qual sua presença constitui um importante indicador de contaminação fecal em recursos hídricos.

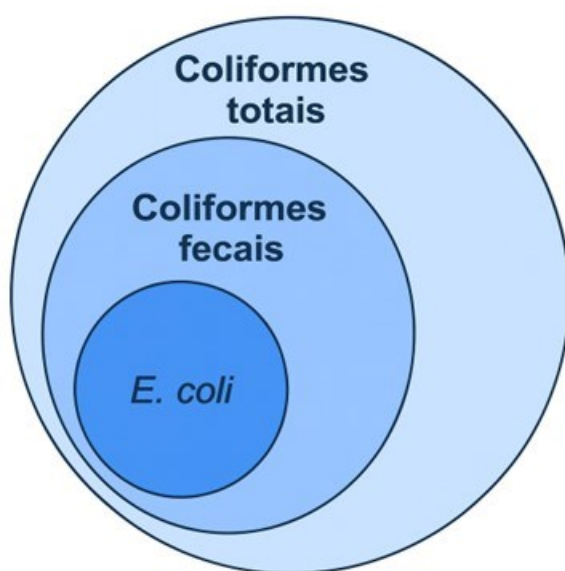


Figura 49. Representação esquemática da classificação dos coliformes (adaptado de Basic Water Science, 2025)

A quantificação de coliformes totais é amplamente utilizada como parâmetro de qualidade em análises de água potável, pois, apesar de geralmente não serem patogênicos, sua detecção sugere a possível presença de microrganismos causadores de doenças. Tal abordagem é considerada prática e eficiente, já que a detecção direta de todos os patógenos potenciais é metodologicamente complexa.

A contagem inicial de coliformes totais (**Figura 50**) no efluente não tratado foi de $7,7 \times 10^6$ NMP 100 mL⁻¹ (número mais provável por 100 mL). Após o contato com o compósito, observou-se uma redução acentuada e exponencial da carga bacteriana já na

primeira hora de tratamento. Em 15 min, a contagem foi reduzida para $4,4 \times 10^6$ NMP 100 mL⁻¹, atingindo $1,6 \times 10^6$ NMP 100 mL⁻¹ em 30 min e valores inferiores a $1,0 \times 10^6$ NMP 100 mL⁻¹ após 60 min de exposição. A partir de 120 min, os níveis de coliformes aproximaram-se do limite de quantificação do método (1,8 NMP 100 mL⁻¹), mantendo-se consistentemente baixos e chegando a $1,2 \times 10^3$ NMP 100 mL⁻¹. Ao final de 180 min de tratamento, a redução total de coliformes ultrapassou 99,9%, confirmando a elevada eficiência antimicrobiana do compósito e seu potencial para aplicação em processos de desinfecção de águas residuais.

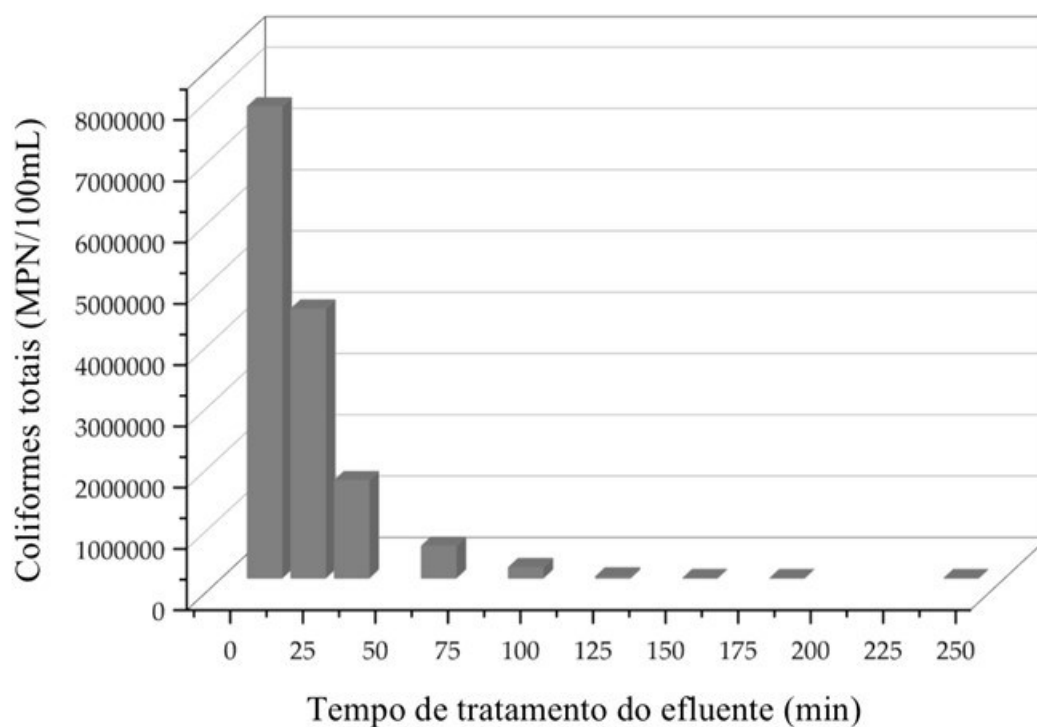


Figura 50. Redução da contagem de coliformes totais em função do tempo de tratamento do efluente com os *pellets* de AgNPs/quitosana (o próprio autor, 2025)

A análise por ICP-OES revelou resultados igualmente promissores, uma vez que a concentração de prata lixiviada para o meio manteve-se estável em torno de 0,01 mg L⁻¹, valor muito inferior ao limite máximo estabelecido pela OMS e pela legislação brasileira (0,1 mg L⁻¹). Esse resultado indica que a ação antibacteriana observada decorre

predominantemente de um efeito bacteriostático, dado que a quantidade de microrganismos decresce de forma gradual, enquanto os níveis de prata permanecem praticamente constantes. Tal comportamento sugere que a reticulação com glutaraldeído desempenhou papel fundamental na imobilização das AgNPs na matriz polimérica, restringindo a lixiviação das mesmas sem comprometer a atividade antimicrobiana do compósito.

Os resultados obtidos são respaldados por trabalhos recentes que descrevem sistemas antimicrobianos à base de AgNPs. Compósitos de quitosana à base de AgNPs sintetizadas a partir de extrato de bagaço de uva promoveu redução de 47% na contagem de coliformes após 60 min (Raota et al., 2019). Em outros estudos, filmes finos de polihidrocloreto de alilamina (PAH) e ácido poliacrílico (PAA) contendo AgNPs reduziram em 90% a contagem de *E. coli* em 360 min, atingindo 93% em um segundo ciclo de tratamento, efeito atribuído ao aumento da lixiviação de prata (Zarpelon et al., 2016). De forma semelhante, Lovatel et al. (2015) reportaram redução de 98,5% na contagem de coliformes totais em 90 min utilizando um híbrido composto por montmorilonita, alginato e AgNPs.

Em comparação com outros sistemas descritos na literatura, o compósito desenvolvido neste estudo apresentou desempenho superior, alcançando redução de coliformes totais acima de 99,9% após 180 min de tratamento, ao mesmo tempo em que manteve a lixiviação de prata em níveis excepcionalmente baixos ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$). Embora alguns trabalhos tenham relatado taxas mais rápidas de inativação bacteriana (Lovatel et al., 2015), o compósito aqui desenvolvido evidenciou um balanço mais favorável entre eficiência antimicrobiana e segurança ambiental. Esse resultado pode ser atribuído ao efeito sinérgico entre a matriz polimérica de quitosana e as AgNPs sintetizadas por rota verde a partir do extrato floral de Manacá-da-Serra, aliado à maior retenção das NPs conferida pela reticulação química.

Esse tratamento inovador apresenta desempenho comparável aos métodos convencionais de desinfecção de águas residuais, como a cloração, mas com a vantagem de não exigir uma etapa adicional de decloração para remoção de subprodutos potencialmente nocivos. Embora demande tempos de tratamento ligeiramente superiores, o compósito de AgNPs/quitosana demonstrou eficácia antimicrobiana sustentada, baixo risco ecológico e elevado potencial de aplicação, destacando-se como uma alternativa promissora para sistemas de tratamento mais eficientes, seguros e ambientalmente responsáveis.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho demonstrou a viabilidade da síntese AgNPs a partir do extrato floral de Manacá-da-Serra e sua incorporação em uma matriz de quitosana para obtenção de um compósito funcional destinado à desinfecção de águas residuárias. A rota sintética adotada, baseada nos fitoquímicos antioxidantes do extrato, em especial nos compostos fenólicos presentes em elevada concentração no extrato floral ($3185 \mu\text{g EAG mL}^{-1}$), permitiu evitar o uso de agentes redutores e estabilizantes tóxicos, assegurando um processo ambientalmente amigável.

A otimização das condições de síntese revelou a forte influência do pH e da temperatura na morfologia e dispersão das NPs, sendo que condições alcalinas favoreceram a formação de AgNPs esféricas e bem dispersas. Os parâmetros experimentais definidos (pH 12,0, temperatura de 25°C e $[\text{AgNO}_3] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$) possibilitaram a obtenção de partículas com diâmetro médio de 20-30 nm, conforme análises de MET, apresentando estabilidade coloidal moderada ($\text{PZ} \approx -14 \text{ mV}$). Além disso, as AgNPs exibiram expressiva atividade antimicrobiana, com MIC de apenas $5 \mu\text{L mL}^{-1}$ contra *E. coli* e *S. aureus*, confirmando seu potencial para aplicações tecnológicas, como a desinfecção de águas residuais.

As análises de caracterização do compósito confirmaram a incorporação eficiente das AgNPs na matriz polimérica biodegradável. As análises de MEV-FEG e EDS evidenciaram prata homogeneamente distribuída. Os espectros de FTIR revelaram interações entre as NPs e os grupos NH_2 , contribuindo para maior estabilidade estrutural, enquanto a reticulação promovida pelo glutaraldeído reduziu a aglomeração das partículas. As análises de TGA, por sua vez, indicaram ganho em estabilidade térmica, com maior percentual de resíduo inorgânico (34%). Finalmente, os ensaios microbiológicos corroboraram a funcionalidade do

compósito, onde foram observados halos de inibição de 11 ± 1 mm frente a cepas de *S. aureus* e de 9 ± 1 mm frente a cepas de *E. coli*.

No que se refere ao tratamento do efluente industrial, o compósito de AgNPs/quitosana apresentou alta eficiência antibacteriana, alcançando uma redução >99,9% na contagem de coliformes totais em 180 min (de $7,7 \times 10^6$ NMP 100 mL⁻¹ a 1,8 NMP 100 mL⁻¹). A concentração de prata no meio, quantificada por ICP-OES, por sua vez, foi de apenas 0,01 mg L⁻¹, valor 100 vezes inferior ao limite de 0,1 mg L⁻¹ estabelecido pela OMS e pela legislação brasileira. Esse resultado evidencia a efetiva imobilização das AgNPs na matriz polimérica, favorecida pela reação de reticulação com glutaraldeído, que limitou a lixiviação das NPs sem comprometer o desempenho antimicrobiano. Tais achados demonstram não apenas eficácia, mas também segurança ambiental do material desenvolvido.

De forma geral, a sinergia entre AgNPs e quitosana configura uma estratégia promissora para o tratamento terciário de efluentes industriais, em consonância com os princípios da química verde e da gestão circular da água. Os resultados obtidos demonstram elevada eficácia antimicrobiana aliada à segurança ambiental, destacando o compósito como uma alternativa sustentável frente aos métodos convencionais de desinfecção. Para consolidar sua aplicação prática, estudos futuros devem explorar a escalabilidade do processo, a estabilidade das nanopartículas em longo prazo e possíveis impactos ecotoxicológicos, de modo a viabilizar a transposição dos resultados laboratoriais para cenários reais.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS DE TRABALHO

Perspectivas futuras devem concentrar-se no escalonamento do processo de síntese verde das AgNPs, visando garantir sua viabilidade em condições reais de tratamento de efluentes industriais e comunitários. Para isso, será essencial avaliar a reprodutibilidade e a estabilidade coloidal das NPs em longo prazo, assegurando a manutenção de suas propriedades antimicrobianas ao longo de múltiplos ciclos de uso.

Além disso, estudos adicionais deverão contemplar a integração dos compósitos em sistemas tecnológicos aplicáveis, como membranas filtrantes, filmes poliméricos e reatores modulares, ampliando seu espectro de aplicação prática. Outro aspecto relevante é a realização de ensaios ecotoxicológicos detalhados, a fim de compreender os possíveis impactos ambientais da liberação controlada ou acidental de íons de prata em ecossistemas aquáticos.

Avaliações de biossegurança, associadas à investigação de eventuais processos de bioacumulação e resistência bacteriana, também se mostram indispensáveis para assegurar um uso seguro e sustentável em escala industrial. Por fim, uma linha promissora de pesquisa consiste na exploração de novas biomassas vegetais e na combinação sinérgica com outros biopolímeros, possibilitando o desenvolvimento de materiais multifuncionais com maior eficiência e menor custo.

Dessa forma, os avanços futuros poderão consolidar a aplicação de compósitos à base de quitosana e AgNPs como solução inovadora, ecológica e de alta relevância para a desinfecção de efluentes e a preservação dos recursos hídricos.

7. REFERÊNCIAS

- ABBAS, R.; LUO, J.; QI, X.; NAZ, A.; KHAN, I. A.; LIU, H.; YU, S.; WEI, J. Silver nanoparticles: synthesis, structure, properties and applications. *Nanomaterials* 2004, 14: 1425. [DOI: 10.3390/nano14171425](https://doi.org/10.3390/nano14171425)
- ABBASI, Z.; FEIZI, S.; TAGHIPOUR, E.; GHADAM, P. Green synthesis of silver nanoparticles using aqueous extract of dried *Juglans regia* green husk and examination of its biological properties. *Green Processing and Synthesis* 2017, 6: 477-485. [DOI: 10.1515/gps-2016-0108](https://doi.org/10.1515/gps-2016-0108)
- ABDULLAH AL BALUSHI, K.S.; DEVI, G.; AL GHARIBI, A.S.R.K.; ADEEB, M.A.S.; AL HUDAIFI, A.S.M.; AL SHABIBI, S.S.K. Extraction of bio polymers from crustacean shells and its application in refinery wastewater treatment. *Walailak Journal of Science and Technology* 2021, 18, 11543. [DOI:10.48048/wjst.2021.11543](https://doi.org/10.48048/wjst.2021.11543)
- AHMAD, H. Celluloses as support materials for antibacterial agents: a review. *Cellulose* 2021, 28: 2715-2761). [DOI: 10.1007/s10570-021-03703-2](https://doi.org/10.1007/s10570-021-03703-2)
- AJITH, P.; MURALI, A. S.; SREEHARI, H.; VINOD, B. S.; ANIL, A.; SMITHA, C. S. Green Synthesis of Silver Nanoparticles using *Calotropis gigantea* extract and its Applications in Antimicrobial and Larvicidal activity. *Materials Today: Proceedings* 2019, 18: 4987-4991. [DOI: 10.1016/j.matpr.2019.07.491](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.491)
- ALAM, M. Analyses of biosynthesized silver nanoparticles produced from strawberry fruit pomace extracts in terms of biocompatibility, cytotoxicity, antioxidant ability, photodegradation, and in-silico studies. *Journal of King Saud University – Science* 2022, 34: 102327. [DOI: 10.1016/j.jksus.2022.102327](https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.102327)
- ALAHMAD, A.; AL-ZEREINI, W. A.; HIJAZIN, T. J.; AL-MADANAT, O. Y.; ALGHORAIBI, I.; AL-QARALLEH, O.; AL-QARALEH, S.; FELDHOFF, A.;

- WALTER, J.-G.; SCHEPER, T. Green synthesis of silver nanoparticles using *Hypericum perforatum* L. aqueous extract with the evaluation of its antibacterial activity against clinical and food pathogens. *Pharmaceutics*, 2022, 14 :1104. [DOI: 10.3390/pharmaceutics14051104](https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14051104).
- ALHARBI, N. S.; ALSUBHI, N. S., FELIMBAN, A. I. Green synthesis of silver nanoparticles using medicinal plants: Characterization and application. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* 2022, 15: 109-124. [DOI: 10.1016/j.jrras.2022.06.012](https://doi.org/10.1016/j.jrras.2022.06.012)
- AMAMOU, O.; DENIS, J.-P.; HEINEN, É.; BOUBAKER, T.; CARDINAL, S. A new and rapid HPLC method to determine the degree of deacetylation of glutaraldehyde-cross-linked chitosan. *Molecules* 2023, 28: 7294. [DOI: 10.3390/molecules28217294](https://doi.org/10.3390/molecules28217294)
- AMIN, M. M.; HASHEMI, H.; BOYINI, A. M. A review on wastewater disinfection. *International Journal of Environmental Health Engineering* 2013, 2: 22. [DOI: 10.4103/2277-9183.113209](https://doi.org/10.4103/2277-9183.113209)
- AN, J.; LUO, Q.; YUAN, X.; WANG, D. Preparation and characterization of silver-chitosan nanocomposite particles with antimicrobial activity. *Journal of Applied Polymer Science* 2021, 138, 3180-3189. [DOI : 10.1002/app.33532](https://doi.org/10.1002/app.33532)
- ANDREW, J. J.; SRINIVASAN, S. M.; AROCKIARAJAN, A.; DHAKAL, H. N. Parameters influencing the impact response of fiber-reinforced polymer matrix composite materials: a critical review. *Composite Structures* 2019, 224: 111007. [DOI: 10.1016/j.compstruct.2019.111007](https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.111007)
- American Public Health Association (APHA); American Water Works Association (AWWA); *Water Environment Federation (WEF). Standard Methods for the*

- Examination of Water and Wastewater*, 24th ed.; APHA/AWWA/WEF: Washington, DC, USA, 2022; pp. 1–1516.
- ARANAZ, I.; NAVARRO-GARCÍA, F.; MORRI, M.; ACOSTA, N.; CASETTARI, L.; HERAS, A. Evaluation of chitosan salt properties in the production of AgNPs materials with antibacterial activity. *International Journal of Biological Macromolecules* 2023, 235, 123849. [DOI : 10.1016/j.ijbiomac.2023.123849](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123849)
- ASSIS, O. B. G.; SILVA, V. L. Caracterização estrutural e da capacidade de absorção de água em filmes finos de quitosana processados em diversas concentrações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 13(4): 223–228, 2003. [DOI:10.1590/S0104-14282003000400006](https://doi.org/10.1590/S0104-14282003000400006)
- AZMANA, M.; MAHMOOD, S.; HILLES, A. R.; RAHMAN, A.; ARIFIN, M. A. B., AHMED, S. A review on chitosan and chitosan-based bionanocomposites: Promising material for combatting global issues and its applications. *International Journal of Biological Macromolecules* 2021, 185: 832-848. [DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.07.023](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.023)
- BAKSHI, P. S.; SELVAKUMAR, D.; KADIRVELU, K.; KUMAR, N. S. Chitosan as an environment friendly biomaterial – a review on recent modifications and applications. *International Journal of Biological Macromolecules* 2020, 150: 1072–1083. [DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.10.113](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.113)
- BELATTMANIA, B.; RAHOU, A.; SMAILI, A. Biosynthesis and characterization of silver nanoparticles using sodium alginate from the invasive macroalga *Sargassum muticum*. *Journal of Materials and Environmental Science* 2018, 9(6): 1826–1833. [DOI: 10.1007/s12668-018-0518-3](https://doi.org/10.1007/s12668-018-0518-3)
- BERNI NETO, E. A. Desenvolvimento de nanobiocompósitos contendo nanopartículas de prata para aplicações bactericidas. 2010. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. [DOI: 10.11606/D.76.2010.tde-14062010-162736](https://doi.org/10.11606/D.76.2010.tde-14062010-162736)

- BOUAICH, F. Z.; MAHERZI, W.; EL-HAJJAJI, F.; ABRIAK, N. E.; BENZERZOUR, M.; TALEB, M.; RAIS, Z. Reuse of treated wastewater in the manufacture of concrete: major challenge of environmental preservation. *Materials and Sustainable Development* 2022, 29: 146–157. DOI: [10.21203/rs.3.rs-173606/v1](https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-173606/v1)
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº 430, de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Diário Oficial da União, 16 maio 2011. URL: <https://conama.mma.gov.br/index.php?id=26119>
- BRUNA, T.; MALDONADO-BRAVO, F.; JARA, P.; CARO, N. Silver Nanoparticles and their antibacterial applications. *International Journal of Molecular Sciences* 2021, 22(13): 7202. DOI: [10.3390/ijms22137202](https://doi.org/10.3390/ijms22137202)
- CHANDRA, R.; RANI, S.; BHARDWAJ, S. K.; KUMAR, M.; KIM, K.-H.; DEVI, P. Controlled synthesis of AgNPs@ZIF-8 composite: efficient heterogeneous photocatalyst for degradation of methylene blue and Congo red. *Journal of Water Process Engineering* 2020, 36, 101266. DOI: [10.1016/j.jwpe.2020.101266](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101266)
- CHEN, J.; FAN, L.; YANG, C.; WANG, S.; ZHANG, M.; XU, J.; LUO, S. Facile synthesis of Ag nanoparticles-loaded chitosan antibacterial nanocomposite and its application in polypropylene. *International Journal of Biological Macromolecules* 2020, 161: 1286–1295. DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2020.07.151](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.151)
- CHIDAMBARAM, S. M.; SANKAR, M. M. Efficacy of green synthesis of silver nanoparticles using flowers of *Calendula officinalis*. *Chemical Science Transactions* 2014, 3(4) : 1190–1194. DOI: [10.7598/cst2014.815](https://doi.org/10.7598/cst2014.815)

- CHOWDHURY, A.; TUHIN, M. N.; AHMAD, M.; QUADER, M. F. BIN From herb to dessert: Unveiling *Swertia chirata*'s impact on orange jelly dynamics. *Health Dynamics* 2024, 1(6): 178–186. [DOI: 10.33846/hd10601](https://doi.org/10.33846/hd10601)
- CHUTRAKULWONG, F.; THAMAPHAT, K.; LIMSUWAN, P. Photo-irradiation induced green synthesis of highly stable silver nanoparticles using durian rind biomass: effects of light intensity, exposure time and pH on silver nanoparticles formation. *Journal of Physics Communications* 2020; 4: 095015. [DOI: 10.1088/2399-6528/abb4b5](https://doi.org/10.1088/2399-6528/abb4b5)
- COLLIVIGNARELLI, M.; ABBÀ, A.; BENIGNA, I.; SORLINI, S.; TORRETTA, V. Overview of the main disinfection processes for wastewater and drinking water treatment plants. *Sustainability* 2017, 10(1): 86. [DOI: 10.3390/su10010086](https://doi.org/10.3390/su10010086)
- CRINI, G.; LICHTFOUSE, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters* 2019, 17(1): 145–155. [DOI: 10.1007/s10311-018-0785-9](https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9)
- CUONG, H. N.; PANSAMBAL, S.; GHOTEKAR, S.; OZA, R.; NGUYEN, T. H. T.; VIET, N. M.; NGUYEN, V.-H. New frontiers in the plant extract mediated biosynthesis of copper oxide (CuO) nanoparticles and their potential applications: a review. *Environmental Research* 2022, 203: 111858. [DOI: 10.1016/j.envres.2021.111858](https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111858)
- DARWEESH, M.; ZEDAN, A. M. G.; EL-BANNA, A.; ELBASIUNY, H.; ELBEHIRY, F. Cost-efficient wastewater treatment technologies. *Springer* 2021, 118: 65–82. [DOI: 10.1007/978_2021_788](https://doi.org/10.1007/978_2021_788)
- DAWADI, S.; KATUWAL, S.; GUPTA, A.; LAMICHHANE, U.; THAPA, R.; JAISI, S.; LAMICHHANE, G.; BHATTARAI, D. P.; PARAJULI, N. Current research on silver nanoparticles: synthesis, characterization, and applications. *Journal of Nanomaterials* 2021, 2021: 1–23. [DOI: 10.1155/2021/6687290](https://doi.org/10.1155/2021/6687290)

- DEVANESAN, S.; ALSALHI, M. S. Green synthesis of silver nanoparticles using the flower extract of *Abelmoschus esculentus* for cytotoxicity and antimicrobial studies. *International Journal of Nanomedicine* 2021, 16: 3343–3356. [DOI: 10.2147/IJN.S307676](https://doi.org/10.2147/IJN.S307676)
- DIARD, J.-P.; ANDRE, J. C.; MONCONDUIT, L. Electrochimie: des concepts aux applications. *Lavoisier*, Paris, 2004. 320 p. [ISBN : 2-7430-0772-9](https://www.lavoisier.com/produit/9782743007729).
- DÍAZ-MONTES, E.; CASTRO-MUÑOZ, R. Trends in chitosan as a primary biopolymer for functional films and coatings manufacture for food and natural products. *Polymers*, Basel, 2021, 13(5): 767. [DOI: 10.3390/polym13050767](https://doi.org/10.3390/polym13050767)
- ELMEHBAD, N. Y.; MOHAMED, N. A. Designing, preparation and evaluation of the antimicrobial activity of biomaterials based on chitosan modified with silver nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules* 2020, 151, 92–103. [DOI :10.1016/j.ijbiomac.2020.01.298](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.298)
- ELTZ, F.; CRESPO, J. S.; GIOVANELA, M. Filmes de PAH/PAA com nanopartículas metálicas para a desinfecção de efluentes industriais. Anais do 5º Congresso Internacional de Tecnologia para o Meio Ambiente, 2016. [URL: https://siambiental.ucs.br/congresso/anais/trabalhostecnicos?ano=2016](https://siambiental.ucs.br/congresso/anais/trabalhostecnicos?ano=2016)
- FLECK, A. Only 56 % of global domestic wastewater flow was safely treated in 2020. *Statista*, 2023. [URL:https://www.statista.com/chart/29547/domestic-wastewater-flow-safely-treated-by-region/](https://www.statista.com/chart/29547/domestic-wastewater-flow-safely-treated-by-region/)
- GRABSKA-ZIELIŃSKA, S.; SIONKOWSKA, A.; OLEWNIK-KRUSZKOWSKA, E.; RECZYŃSKA, K.; PAMUŁA, E. Is dialdehyde chitosan a good substance to modify physicochemical properties of biopolymeric materials? *International Journal of Molecular Sciences* 2021, 22, 3391. [DOI : doi.org/10.3390/ijms22073391](https://doi.org/10.3390/ijms22073391)

- GALATAGE, S. T.; HEBALKAR, A. S.; DHOBAL, S. V.; MALI, O. R.; KUMBHAR, P. S.; NIKADE, S. V.; KILLEDAR, S. G. Silver nanoparticles: Properties, synthesis, characterization, applications and future trends. *IntechOpen* 2021. [DOI: 10.5772/intechopen.99173](https://doi.org/10.5772/intechopen.99173)
- GANGULY, K.; DUTTA, S.D.; PATEL, D.K.; LIM, K.-T. Silver nanoparticles for wastewater treatment. In: *ELSALAM, K. (Ed.) Aquanotechnology: Applications of Nanomaterials for Water Purification*; Elsevier: Amsterdam, 2021; pp. 385–401. [DOI: 10.1016/B978-0-12-821141-0.00016-1](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821141-0.00016-1)
- IDICLO2. Water treatment applications of chlorine dioxide, 2024. [URL: https://idiclo2.com/clo2-applications/water-treatment/](https://idiclo2.com/clo2-applications/water-treatment/)
- JASKULSKI, A. Eficiência energética em estação de tratamento de esgoto: análise de alternativas para redução do consumo de energia elétrica. Monografia [Bacharelado em Engenharia de Energia], Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022. 25 f. [URL :https://lume.ufrgs.br/handle/10183/256012](https://lume.ufrgs.br/handle/10183/256012)
- JAYAPRAKASH, N.; VIJAYA, J. J.; KAVIYARASU, K.; KOMBAIAH, K.; KENNEDY, L. J.; RAMALINGAM, R. J.; MUNUSAMY, M. A.; AL-LOHEDAN, H. A. Green synthesis of Ag nanoparticles using Tamarind fruit extract for the antibacterial studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology* 2017, 169: 178–185. [DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2017.03.013](https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.03.013)
- JHANSI, S. C.; MISHRA, S. K. Wastewater treatment and reuse: Sustainability options. [Report], 2013, Issue 10. [URL: https://about.jstor.org/terms](https://about.jstor.org/terms)
- KADAM, D.; MOMIN, B.; PALAMTHODI, S.; LELE, S. S. Physicochemical and functional properties of chitosan-based nanocomposite films incorporated with biogenic silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers* 2019, 211: 124–132. [DOI: https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.005](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.005)

- KAISER, K. G.; DELATTRE, V.; FROST, V. J.; BUCK, G. W.; PHU, J. V.; FERNANDEZ, T. G.; PAVEL, I. E. Nanosilver: An old antibacterial agent with great promise in the fight against antibiotic resistance. *Antibiotics* 2023, 12(8): 1264. [DOI: 10.3390/antibiotics12081264](https://doi.org/10.3390/antibiotics12081264)
- KARUNAKARAN, G.; JAGATHAMBAL, M.; VENKATESH, M.; SURESH KUMAR, G.; KOLESNIKOV, E.; DMITRY, A.; GUSEV, A.; KUZNETSOV, D. Hydrangea paniculata flower extract-mediated green synthesis of MgNPs and AgNPs for health care applications. *Powder Technology* 2017, 305: 488–494. [DOI: 10.1016/j.powtec.2016.10.034](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.10.034)
- KHAN, M.S.; MAQSU, M.S.; AKMAL, H.; UMAR, A. Toxicity of silver nanoparticles in the aquatic system. *Green Synthesis of Silver Nanomaterials*; Elsevier: Amsterdam, 2022; pp. 627–647. [DOI : 10.1016/B978-0-12-824508-8.00016-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824508-8.00016-2)
- KHUBIEV, O. M.; EGOROV, A. R.; KIRICHUK, A. A.; KHRUSTALEV, V. N.; TSKHOVREBOV, A. G.; KRITCHENKOV, A. S. Chitosan-based antibacterial films for biomedical and food applications. *International Journal of Molecular Sciences* 2023, 24(13). [DOI: 10.3390/ijms241310738](https://doi.org/10.3390/ijms241310738)
- KOU, S.; PETERS, L. M.; MUCALO, M. R. Chitosan: a review of sources and preparation methods. *International Journal of Biological Macromolecules* 2021, 169: 85–94. [DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.12.005](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.005)
- KUMAR-KRISHNAN, S.; PROKHOROV, E.; HERNÁNDEZ-ITURRIAGA, M.; MOTA-MORALES, J. D.; VÁZQUEZ-LEPE, M.; KOVALENKO, Y.; SANCHEZ, I. C.; LUNA-BÁRCENAS, G. Chitosan/silver nanocomposites: Synergistic antibacterial action of silver nanoparticles and silver ions. *European Polymer Journal* 2015, 67: 242–251. [DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.03.066](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.066)

- LE MONDE ; La crise de l'eau illustrée en 5 graphiques. *Le Monde* 2015. [URL: https://www.lemonde.fr/ressources-naturelles/article/2015/03/20/la-crise-de-l-eau-illustree-en-5-graphiques_4597592_1652731.html](https://www.lemonde.fr/ressources-naturelles/article/2015/03/20/la-crise-de-l-eau-illustree-en-5-graphiques_4597592_1652731.html)
- LI, N.; ZHU, S.; WEN, C.; XU, H.; LI, C.; ZHU, S.; LI, R.; CHEN, L.; LUO, X. The uptake, elimination, and toxicity of silver nanoparticles and silver ions in single-species and natural mixed-species bacterial biofilms. *Journal of Water Process Engineering* 2023, 56, 104256. [DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.104256](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104256)
- LINNERT, T.; MULVALNEY, P.; HENGLEIN, A.; WELLER, H. Long-lived nonmetallic silver clusters in aqueous solution: Preparation and photolysis. *American Chemical Society* 1990, 112: 4657–4664. [DOI: 10.1021/ja00168a005](https://doi.org/10.1021/ja00168a005)
- LOMELÍ-ROSALES, D. A.; ZAMUDIO-OJEDA, A.; REYES-MALDONADO, O. K.; LÓPEZ-REYES, M. E.; BASULTO-PADILLA, G. C.; LOPEZ-NARANJO, E. J.; ZUÑIGA-MAYO, V. M.; VELÁZQUEZ-JUÁREZ, G. Green synthesis of gold and silver nanoparticles using leaf extract of *Capsicum chinense* plant. *Molecules* 2022, 27(5): 1692. [DOI: 10.3390/molecules27051692](https://doi.org/10.3390/molecules27051692)
- LOVATEL, R. H.; NEVES, R. M.; OLIVEIRA, G. R.; MAULER, R. S.; CRESPO, J. S.; CARLI, L. N.; GIOVANELA, M. Disinfection of biologically treated industrial wastewater using montmorillonite/alginate/nanosilver hybrids. *Journal of Water Process Engineering* 2015, 7: 273–279. [DOI: 10.1016/j.jwpe.2015.07.003](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.07.003)
- LU, Y.; LI, S.; YUE, X.; XU, W. Review of silver nanoparticles (AgNPs)-cellulose antibacterial composites. *BioResources* 2018, 13(1): 2150–2170. [DOI: 10.15376/biores.13.1.xu](https://doi.org/10.15376/biores.13.1.xu)
- MARIADOSS, A. V. A.; RAMACHANDRAN, V.; SHALINI, V.; AGILAN, B.; FRANKLIN, J. H.; SANJAY, K.; ALAA, Y. G.; TAWFIQ, M. A.-A.; ERNEST, D. Green synthesis, characterization and antibacterial activity of silver nanoparticles by *Malus domestica*

- and its cytotoxic effect on (MCF-7) cell line. *Microbial Pathogenesis* 2019, 135: 103609. [DOI: 10.1016/j.micpath.2019.103609](https://doi.org/10.1016/j.micpath.2019.103609)
- MARIN-SILVA, D. A.; ROMANO, N.; DAMONTE, L.; GIANNUZZI, L.; PINOTTI, A. Hybrid materials based on chitosan functionalized with green synthesized NpCu. *Polymer Degradation and Stability* 2023, 205: 110150. [DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.124898](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124898)
- MESHRAM, S. M.; BONDE, S. R.; GUPTA, I. R.; GADE, A. K.; RAI, M. K. Green synthesis of silver nanoparticles using white sugar. *IET Nanobiotechnology* 2013, 7(1): 28–32. [DOI: 10.1049/iet-nbt.2012.0002](https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2012.0002)
- METHOD STATEMENT HQ. *Water purification method – Chlorination*. 2024. [URL: https://methodstatementhq.com/water-filter-water-filtration-purification-ro-system.html/water-purification-method-chlorination](https://methodstatementhq.com/water-filter-water-filtration-purification-ro-system.html/water-purification-method-chlorination)
- MOHAMMADI, F.; YOUSEFI, M.; GHAHREMANZADEH, R. Green synthesis, characterization and antimicrobial activity of silver nanoparticles (AgNPs) using leaves and stems extract of some plants. *Advanced Journal of Chemistry* 2019, 2(4), 266–275. [DOI: 10.33945/SAMI/AJCA.2019.4.1](https://doi.org/10.33945/SAMI/AJCA.2019.4.1)
- MOULIN, S.; ROZEN-RECHELS, D.; STANKOVIC, M. *Traitement des eaux usées* [tese]. CERES-ERTI, Paris, 2013. 10 p. [URL : https://ceres.ens.psl.eu/IMG/Traitement.pdf](https://ceres.ens.psl.eu/IMG/Traitement.pdf)
- NAGANTHRAN, A.; VERASOUNDARAPANDIAN, G.; KHALID, F. E.; MASARUDIN, M. J.; ZULKHARNAIN, A.; NAWAWI, N. M.; KARIM, M.; CHE ABDULLAH, C. A.; AHMAD, S. A. Synthesis, characterization and biomedical application of silver nanoparticles. *Materials* 2022, 15(2): 427. [DOI: 10.3390/ma15020427](https://doi.org/10.3390/ma15020427)
- ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU). *Água e saneamento, Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS)*, 2024. [URL: https://www.un.org/sustainabledevelopment/water-and-sanitation/](https://www.un.org/sustainabledevelopment/water-and-sanitation/)

PACIFIC WATER TECHNOLOGY. *Ozone solutions – Applications of ozone technology*.

2024. URL : <https://pacificwater.com.au/ozone-solutions-app/>

PADALIA, H.; MOTERIYA, P.; CHANDA, S. Green synthesis of silver nanoparticles from marigold flower and its synergistic antimicrobial potential. *Arabian Journal of Chemistry* 2015, 8(5): 732–741. DOI: [10.1016/j.arabjc.2014.11.015](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.11.015)

PALANI, G.; TRILAKSANA, H.; SUJATHA, R.M.; KANNAN, K.; RAJENDRAN, S.; KORNIEJENKO, K.; NYKIEL, M.; UTHAYAKUMAR, M. Silver nanoparticles for wastewater management. *Molecules* 2023, 28(8), 3520. DOI: doi.org/10.3390/molecules28083520

PHAM, X. N.; NGUYEN, H. T.; PHAM, N. T. Green synthesis and antibacterial activity of hap@ag nanocomposite using Centella asiatica (L.) urban extract and eggshell. *International Journal of Biomaterials* 2020, 2020: 1–12. DOI: [10.1155/2020/8841221](https://doi.org/10.1155/2020/8841221)

PIRES, R. F.; SILVA, C. G. P.; SANTOS, M. C. S.; MOREIRA, D. DA S. C. T. Determinação espectrofotométrica de fenólicos totais em extratos vegetais pelo reagente de Folin-Ciocalteu. *Revista Virtual de Química* 2017, 9(1): 1–13. DOI: <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170001>

RAOTA, C.S.; CERBARO, A.F.; SALVADOR, M.; DELAMARE, A.P.L.; ECHEVERRIGARAY, S.; CRESPO DA SILVA, J.; SILVA, T.B.; GIOVANELA, M. Green synthesis of silver nanoparticles using an extract of Ives cultivar (*Vitis labrusca*) pomace: Characterization and application in wastewater disinfection. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2019, 7, 103383. DOI: [10.1016/j.jece.2019.103383](https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103383)

RAGHAVENDRA, G.M.; JUNG, J.; KIM, D.; SEO, J. Microwave-assisted antibacterial chitosan-silver nanocomposite films. *International Journal of Biological Macromolecules* 2016, 84, 281–288. DOI : [10.1016/j.ijbiomac.2015.12.026](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.12.026)

- RAVICHANDRAN, V.; VASANTHI, S.; SHALINI, S.; SHAH, S. A. A.; TRIPATHY, M.; PALIWAL, N. Green synthesis, characterization, antibacterial, antioxidant and photocatalytic activity of *Parkia speciosa* leaves extract mediated silver nanoparticles. *Results in Physics* 2019, 15: 102565. [DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102565](https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102565)
- REINHART, D. R. Polymer-matrix composites: an overview. *ASM Handbook, Composites*. ASM International 1998, 21: 3–15. [ISBN: 978-0871707031](https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102565)
- RIAZ, M.; MUTREJA, V.; SAREEN, S.; AHMAD, B.; FAHEEM, M.; ZAHID, N.; JABBOUR, G.; PARK, J. Exceptional antibacterial and cytotoxic potency of monodisperse greener AgNPs prepared under optimized pH and temperature. *Scientific Reports*, 2021, 11: 2866. [DOI: 10.1038/s41598-021-82555-z](https://doi.org/10.1038/s41598-021-82555-z).
- SAHEED, ISMAILA O.; OH, WEN-DA; SUAHI, FAIZ BUKKARI M. Chitosan modifications for adsorption of pollutants – a review. *Journal of Hazardous Materials* 2021, 408: 124889. [DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124889](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124889)
- SALEH, T. A. Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. *Environmental Technology & Innovation* 2020, 20: 101067. [DOI: 10.1016/j.eti.2020.101067](https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101067)
- SARTORI, P.; DELAMARE, A. P. L.; MACHADO, G.; DEVINE, D. M.; CRESPO, J. S.; GIOVANELA, M. Synthesis and characterization of silver nanoparticles for the preparation of chitosan pellets and their application in industrial wastewater disinfection. *Water*, v. 15, n. 1, p. 190, 2023. [DOI: 10.3390/w15010190](https://doi.org/10.3390/w15010190).
- SCIENCE LEARNING HUB. *Disinfecting wastewater*. University of Waikato, 2008. [URL: https://www.sciencelearn.org.nz/resources/219-disinfecting-wastewater](https://www.sciencelearn.org.nz/resources/219-disinfecting-wastewater)
- SENTHILKUMAR, P.; YASWANT, G.; KAVITHA, S.; CHANDRAMOHAN, E.; KOWSALYA, G.; VIJAY, R.; SUDHAGAR, B.; KUMAR, D.S.R.S. Preparation and characterization of hybrid chitosan–silver nanoparticles (Chi-Ag NPs): a potential

- antibacterial agent. *International Journal of Biological Macromolecules* 2019, 141: 290–298. [DOI:10.1016/j.ijbiomac.2019.08.234](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.234)
- SHUKLA, RAVI K.; BADIYE, ANIL; VAJPAYEE, KUNAL; KAPOOR, NEELIMA. Genotoxic potential of nanoparticles: Structural and functional modifications in DNA. *Frontiers in Genetics* 2021, 12. [DOI:10.3389/fgene.2021.728250](https://doi.org/10.3389/fgene.2021.728250)
- SIGMA-ALDRICH. *Chitosan low molecular weight* – Ref. 354400. Merck, 2024. [URL: https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/mm/354400](https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/mm/354400)
- SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic – phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture* 1965, 16: 144–158. [DOI:10.5344/ajev.1965.16.3.144](https://doi.org/10.5344/ajev.1965.16.3.144)
- SUN, YUAN; SUN, JING; YIN, JING; ZHANG, HUI; WANG, YONG. Silver nanoparticles: Synthesis, properties, and biomedical applications. *Journal of Materials Science & Technology* 2020, 56: 1–13. [DOI: 10.1016/j.jmst.2020.02.004](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.02.004)
- SURYA, D. K.; DINESHKUMAR, G.; RAJAKUMAR, R. Green Synthesis of Silver Nanoparticles from Flower Extract of Hibiscus rosa-sinensis and Its Antibacterial Activity. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* 2016, 5 (4) : 5242–5247. [DOI: 10.15680/IJRSET.2016.0504129](https://doi.org/10.15680/IJRSET.2016.0504129)
- VANLALVENI, CHHANGTE; LALLIANRAWNA, SAMUEL; BISWAS, AYUSHI; SELVARAJ, MANICKAM; CHANGMAI, BISHWAJIT; ROKHUM, SAMUEL LALTHAZUALA. Green synthesis of silver nanoparticles using plant extracts and their antimicrobial activities: a review of recent literature. *RSC Advances* 2021, 11(5): 2804–2837. [DOI: 10.1039/D0RA09941D](https://doi.org/10.1039/D0RA09941D)
- VELGOSOVA, O.; MAČÁK, L.; LISNICHUK, M.; VOJTKO, M. Synthesis and analysis of polymorphic silver nanoparticles and their incorporation into the polymer matrix. *Polymers* 2022, 14(13): 2666. [DOI: 10.3390/polym14132666](https://doi.org/10.3390/polym14132666)

- VEZZOLI, C.; MANZINI, E. Design for environmental sustainability. *Springer Science & Business Media*, 2008. [ISBN: 978-1-84800-163-0](#).
- VIDINAMO, P. D.; WEGGENGO, I. R.; N'GUESSAN, E. F.; ZAMBLE, A. A.; AGBLEMEY, F. A. Effect of drying methods and storage with agro-ecological conditions on phytochemicals and antioxidant activity of fruits: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 2023, 63(10): 1394–1410. [DOI: 10.1080/10408398.2020.1816891](#)
- VOLOVA, T. G.; SHISHATSCHENKO, A. I.; SHUMILOVA, A. A.; ZAITSEVA, T. A.; SHAROVA, V. S. Antibacterial properties of films of cellulose composites with silver nanoparticles and antibiotics. *Polymer Testing* 2018, 65: 54–68. [DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.10.023](#)
- WYPIJ, M.; JĘDRZEJEWSKI, T.; TRZCIŃSKA-WENCEL, J.; OSTROWSKI, M.; RAI, M.; GOLIŃSKA, P. Green synthesized silver nanoparticles: Antibacterial and anticancer activities, biocompatibility, and analyses of surface-attached proteins. *Frontiers in Microbiology* 2021, 12, art. 632505. [DOI: 10.3389/fmicb.2021.632505](#)
- XIE, Y.; DING, J.; LI, Y.; WEI, P.; LIU, S.; YANG, R. The formation of protein–chitosan complexes: Their interaction, applications, and challenges. *Foods* 2024, 13(22): 3572. [DOI: 10.3390/foods13223572](#)
- XU, Y.; LI, S.; YUE, X.; LU, W. Review of silver nanoparticles (AgNPs)-cellulose antibacterial composites. *BioResources* 2018, 13(1): 2150–2170. [DOI: 10.15376/biores.13.1.xu](#)
- YAMAGUCHI, T.; TAKAMURA, H.; MATOBA, T.; TERAOKA, J. HPLC Method for evaluation of the free radical-scavenging activity of foods by using 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry* 1998, 62(6): 1201–1204. [DOI: 10.1271/bbb.62.1201](#)

- YAQOOB, A. A.; PARVEEN, T.; UMAR, K.; IBRAHIM, M. N. M. Role of nanomaterials in the treatment of wastewater: A review. *Water* 2020, 12(2). DOI: [10.3390/w12020495](https://doi.org/10.3390/w12020495)
- ZARPELON, F.; GALIOTTO, D.; AGUZZOLI, C.; CARLI, L.N.; FIGUEROA, C.A.; BAUMVOL, I.J.R.; MACHADO, G.; CRESPO DA SILVA, J.; GIOVANELA, M. Removal of coliform bacteria from industrial wastewaters using polyelectrolytes/silver nanoparticles self-assembled thin films. *Environmental Chemical Engineering* 2016, 4: 137–146. DOI: [10.1016/j.jece.2015.11.013](https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.013)
- ZHAO, X.; LUO, X.; LI, J.; TANG, L.; JIANG, J. Cellulose-based flexible functional materials for emerging intelligent electronics. *Advanced Materials* 2015, 27(43): 7633–7643. DOI: [10.1002/adma.201503748](https://doi.org/10.1002/adma.201503748)