

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS - ICET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA PARA
RECURSOS AMAZÔNICOS – PPGCTRA

JARDEL RAMOS DA ENCARNAÇÃO

Perfil eletroquímico e atividade alelopática de AgNPs por extrato aquoso de guaraná

Itacoatiara-AM
2024

JARDEL RAMOS DA ENCARNAÇÃO

Perfil eletroquímico e atividade alelopática de AgNPs por extrato aquoso de guaraná

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos (PPGCTRA) como pré-requisito para obtenção de título de Mestre em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos.

Orientador: Prof. Dr. Paulo José de Sousa Maia

Coorientador: Gustavo Frigi Perotti

Itacoatiara-AM
2024

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

E56p Encarnação, Jardel Ramos da
Perfil eletroquímico e atividade alelopática de AgNPs por extrato
aquoso de guaraná / Jardel Ramos da Encarnação . 2024
68 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Paulo José de Sousa Maia
Coorientador: Gustavo Frigi Perotti
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia para Recursos
Amazônicos) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Paullinia cupana. 2. Biorredutor. 3. Nanotecnologia. 4.
Eletrooxidação. I. Maia, Paulo José de Sousa. II. Universidade
Federal do Amazonas III. Título



Poder Executivo
Ministério da Educação
Universidade Federal do Amazonas
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia
para Recursos Amazônicos - PPGCTRA



Jardel Ramos da Encarnação

Perfil eletroquímico e atividade alelopática de AgNPs por extrato aquoso de guaraná

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos da Universidade Federal do Amazonas, como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos, área de concentração Desenvolvimento Científico e Tecnológico em Recursos Amazônicos.

Aprovado(a) em 07.02.2024.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
gov.br PAULO JOSE DE SOUSA MAIA
Data: 05/03/2024 18:45:58-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Paulo José de Sousa Maia (Orientador/Presidente)

Dominique Fernandes de Moura do Carmo

Profa. Dra. Dominique Fernandes de Moura do Carmo (Membro)

Documento assinado digitalmente
gov.br ALEX MARTINS RAMOS
Data: 05/03/2024 19:08:02-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Prof. Dr. Alex Martins Ramos (Membro)

Rua Nossa Senhora do Rosário, 3863, Tiradentes. CEP: 69103-128 – Itacoatiara/AM

Telefone: (92) 99271-8661 e-mail: secretariappgctra@ufam.edu.br

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tornar tudo isso possível.

Agradeço ao meu orientador **Prof. Dr. Paulo José de Sousa Maia** e ao meu co-orientador **Prof. Dr. Gustavo Frigi Perotti** pelo apoio, amizade e confiança depositados em mim, pela sua incansável e valiosa orientação, porque sem os quais esse trabalho não seria realizado.

A profa. Dr. Letícia Oliveira Laier, ao Bet-Técnico Cristiano Ramos da Cunha pela ajuda na obtenção e interpretação das análises de caracterização. Meu muito obrigado.

Agradeço a equipe de pesquisa GEOBIO, Juliana Cruz, Everton Silva, Joel Santos, Márcio Anselmo, Sulcimilena Mady Flores, a equipe de laboratório do LEMAv, Carolyne Rodrigues, Sabrina Sousa, Ricardo Pinheiro Torres, e a parceria com outros membros dos laboratórios do ICET/UFAM, Mateus Feitosa Santos, Hermes Gomes, Marcos Menezes, Cristiane Nascimento, Andreia Rodrigues, Evilin Serrão da Silva, Pedro Brasil, Thiago que contribuíram para realização dos experimentos e pelo auxílio sempre que necessário e especialmente pela amizade.

Aos professores Cynthia Andrade França, Jusarah Andrade França, Acácia Andrade Guimarães, Aldeiza Marques e Arthur Garcia, especialmente pela amizade e pelo auxílio sempre que necessário.

Aos meus pais que tanto amo, Francisco Araújo e Domingas Ramos, a minha amada esposa Joyce Trindade, aos meus filhos Yuri, Victor Hugo e Leonardo, aos meus irmãos Conceição, Clebson, Luciana e Rosa Hellen, enfim a todos os meus familiares e amigos que acreditaram no meu potencial e me ofereceram suporte ao longo da minha caminhada.

Aos professores Alex Martins, Dominique Fernandes e Elson Almeida pela composição da banca, pelas valiosas contribuições que ajudaram no andamento do projeto com ideias que deram o corpo final do trabalho. Muito obrigado pelas contribuições.

Agradeço aos professores e funcionários do Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologia para Recursos Amazônicos-PPGCTRA-UFAM, pelo ensino e colaboração.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos (PPGCTRA) e a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) pelo aporte financeiro.

RESUMO

Agrotóxicos são produtos químicos sintéticos usados para eliminar insetos, larvas, fungos, carrapatos sob a justificativa de controlar as doenças provocadas por esses vetores e de regular o crescimento da vegetação. A exposição a estes compostos podem causar uma série de efeitos à saúde, variando desde irritação na pele, ardência, desidratação, alergias a doenças como leucemias, linfomas não Hodgkin, câncer de pâncreas e câncer de pulmão, dependendo do produto que foi utilizado, do tempo de exposição e quantidade de produto absorvido pelo organismo. Neste contexto, a degradação dos agrotóxicos vem despertando o interesse da comunidade científica, assim os processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOAs) se mostram bastante atrativos, porque são capazes de degradar uma série de poluentes. Nesse sentido as nanopartículas de prata (AgNPs) mediadas por extratos vegetais surgem como uma alternativa para serem utilizadas como catalisadores, já que são produzidas a partir de extratos vegetais e esses possuem biomoléculas que são capazes de reduzir e estabilizar as AgNPs gerando produtos ou subprodutos de baixa toxicidade ao ambiente. Neste trabalho, as AgNPs sintetizadas foram aplicadas no processo de degradação eletroquímica do pesticida deltametrina que é aplicado no controle dos TRIPES dos guaranazeiros. As nanopartículas foram produzidas em pH 9,0 utilizando 1g de pó de guaraná em 100 mL de água, nas temperaturas de 30 °C e 60 °C no processo *in situ* e *ex situ* e o processo de síntese foi acompanhado via espectroscopia eletrônica UV-vis a partir do aparecimento da banda com máximo em 410 nm. A confirmação do comportamento da banda RPS obtida durante a síntese sugere AgNPs do tipo esférico. Os dados do DRX correspondem a fase cúbica da prata, mais intensa para amostra de AgNPs/CA *in situ*. A análise MEV, apresenta morfologia de aglomerados arredondados. As informações obtidas pelas técnicas EDX complementam essa observação, sugerindo AgNPs/CA somente no processo *ex situ*. Os resultados obtidos da caracterização eletroquímica mostram boa atividade do eletrocatalisador AgNPs frente a eletrooxidação da deltametrina que foi acompanhada via voltametria cíclica em 0,5 mol L⁻¹ de KCl. O voltamograma cíclico da AgNPs obtido via *ex situ* mostra sinal em 1,0 V referente a oxidação de Ag⁰→Ag⁺ e 0,9 V referente a redução Ag⁺→Ag⁰. Na presença de deltametrina, observou-se a oxidação em 1,0 V e redução 0,7 V. Os dados de detecção do processo *ex situ* e *in situ* sugerem linearidade R²=0,9977 *in situ*, e para o *ex situ* R²=0,9910. Foi observado que as AgNPs mediadas por extrato de guaraná *Paullinia cupana* apresentaram alto potencial de efeito alelopático nas sementes de maxixe e coentro, retardando seus crescimentos.

Palavras-chaves: *Paullinia cupana*; Biorredutor; Nanotecnologia; Eletrooxidação.

ABSTRACT

Pesticides are synthetic chemical products used to eliminate insects, larvae, fungi and ticks under the justification of controlling diseases caused by these vectors and regulating vegetation growth. Exposure to these compounds can cause a series of health effects, ranging from skin irritation, burning, dehydration, allergies to diseases such as leukemia, non-Hodgkin lymphomas, pancreatic cancer and lung cancer, depending on the product used, the exposure time and amount of product absorbed by the body. In this context, the degradation of pesticides has aroused the interest of the scientific community, so advanced electrochemical oxidative processes (PEOAs) are very attractive, because they are capable of degrading a series of pollutants. In this sense, silver nanoparticles (AgNPs) mediated by plant extracts emerge as an alternative to be used as catalysts, since they are produced from plant extracts and these have biomolecules that are capable of reducing and stabilizing AgNPs, generating products or by-products of low toxicity to the environment. In this work, the synthesized AgNPs were applied in the electrochemical degradation process of the pesticide deltamethrin, which is used to control TRIPES in guarana trees. The nanoparticles were produced at pH 9.0 using 1g of guarana powder in 100 mL of water, at temperatures of 30 °C and 60 °C in the *in situ* and *ex situ* process and the synthesis process was monitored via UV-vis electronic spectroscopy. from the appearance of the band with a maximum at 410 nm. Confirmation of the behavior of the RPS band obtained during the synthesis suggests spheroidal-type AgNPs. The XRD data correspond to the cubic phase of silver, which is more intense for the *in situ* AgNPs/CA sample. The SEM analysis shows the morphology of rounded clusters. The information obtained by EDX techniques complements this observation, suggesting AgNPs/CA only in the *ex situ* process. The results obtained from the electrochemical characterization show good activity of the AgNPs electrocatalyst against the electrooxidation of deltamethrin, which was monitored via cyclic voltammetry in 0.5 mol L⁻¹ of KCl. The cyclic voltammogram of AgNPs obtained *ex situ* shows a signal at 1.0 V referring to the oxidation of Ag⁰→Ag⁺ and 0.9 V referring to the reduction of Ag⁺→Ag⁰. In the presence of deltamethrin, oxidation was observed at 1.0 V and reduction at 0.7 V. Detection data from the *ex situ* and *in situ* process suggest linearity R²=0.9977 *in situ*, and for *ex situ* R²= 0.9910. It was observed that AgNPs mediated by *Paullinia cupana* guarana extract had a high potential for allelopathic effect on gherkin and coriander seeds, delaying their growth.

Keywords: *Paullinia cupana*; Bioreducer; Nanotechnology; Electrooxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural da Deltametrina	19
Figura 2 - Abordagem de síntese pelos métodos Top Dow (de cima para baixo) e Bottom-up (de baixo para cima).....	22
Figura 3 - Estrutura de uma molécula de flavonoide	23
Figura 4 - Estrutura das moléculas das metilxantinas	24
Figura 5 - Geometria de três nanopartículas de prata.....	26
Figura 6 - (A) Pesagem do guaraná em pó; (B) processo de homogeneização do guaraná; (C) amostras centrifugadas; (D) extrato depois de centrifugado.....	28
Figura 7 - Potenciostato/Galvanostato utilizado nas análises voltamétricas	31
Figura 8 - Célula eletroquímica de 3 eletrodos.....	31
Figura 9 - (A) contra eletrodo de platina; (B) eletrodo de referência de hidrogênio; (C) entrada de gás; (D) eletrodo de trabalho e (E) saída de gás.....	32
Figura 10 - (A) Limpeza do eletrodo de trabalho (disco de ouro); (B) banho ultrassônico usado para retirada das impurezas do disco de ouro e para a suspensão do catalisador; (C) aquecimento do disco de ouro; (D) catalisador aderido na superfície do disco de ouro	33
Figura 11 - Homogeneização da amostra para posterior uso no processo <i>ex situ</i> e <i>in situ</i>	34
Figura 12 - Espectros de suspensão coloidal de AgNPs em pH 9,0.....	37
Figura 13 - (A) Início da reação; (B) reação após 10 minutos	38
Figura 14 - Espectros eletrônicos UV-vis de temperatura ambiente 30 °C.....	40
Figura 15 - Espectros eletrônicos UV-vis efeito de temperatura a 60 °C.....	40
Figura 16 - (A) Temperatura ambiente; (B) 60 °C 1h; (C) 60 °C 2h; (D) 60 °C 3h; (E) 60 °C 4h	41
Figura 17 - Solução após 10 minutos em carvão ativado.....	42
Figura 18 - Formação de AgNPs	43
Figura 19 - Adsorção das AgNPs após 10 minutos em carvão ativado	44
Figura 20 - Difratoograma de raios X do carvão ativado puro e das amostras de AgNPs-CA <i>in situ</i> e <i>ex situ</i>	45
Figura 21 - Micrografias das amostras de AgNPs-CA <i>ex situ</i> (a-b) e das amostras AgNPs-CA <i>in situ</i> (c-d).....	46
Figura 22 - Espectro de EDS para as amostras de (a) AgNPs-CA <i>ex situ</i> e (b) AgNPs-CA <i>in situ</i>	47

Figura 23 - Voltograma cíclico do eletrodo de Au realizada em meio alcalino KCl a 0,5 mol L ⁻¹	48
Figura 24 - (a) Voltametria cíclica em diferentes velocidades de AgNPs <i>in situ</i> e <i>ex situ</i> (0.01, 0.025, 0.05, 0.04, 0.1, 0.15, 0.2, 0.250 e 0.3 V s ⁻¹). (b, e) Corrente de pico <i>versus</i> velocidade de varredura (c, f) Corrente de pico <i>versus</i> raiz quadrada da velocidade de varredura.....	49
Figura 25 - Voltamograma cíclico de deltametrina (4.948 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹) em 1x10 ⁻³ KCl em pH 8.0 em H ₂ O	51

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1- Critérios de classificação e suas causas.....	17
Quadro 2 - Classificação de acordo com os rótulos dos produtos.....	18
Tabela 1- EA: Extrato aquoso, Extrato + Nanopartícula: (Ext. AgNPs): H ₂ O: controle com água destilada, Tween 1%: controle com tween, % G: porcentagem de germinação, TMG: tempo médio de germinação, VG: velocidade média de germinação, IVG: vigor pelo índice de velocidade de germinação, CMR: comprimento médio da raiz primária. Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade - maxixe.....	53
Tabela 2- EA: Extrato aquoso, Extrato + Nanopartícula: (Ext. AgNPs): H ₂ O: controle com água destilada, Tween 1%: controle com tween, % G: porcentagem de germinação, TMG: tempo médio de germinação, VG: velocidade média de germinação, IVG: vigor pelo índice de velocidade de germinação, CMR: comprimento médio da raiz primária. Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade - coentro.....	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ag⁺ - Cátion prata

Ag⁰ - Prata zero

AgNO₃ - Nitrato de prata

AgNPs - Nanopartículas de prata

AM - Amazonas

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância em Saúde

°C - Celsius

C.A - Carvão ativado

C=O - Função carbonila.

CO₂ - Dióxido de carbono

Cu - Cobre

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente

mg - Miligrama

mL - Mililitro

mm - Milímetro

mV - Milivolt

NaOH - Hidróxido de sódio

Nm - Nanômetro

NPMs - Nanopartículas metálicas

NPs - Nanopartículas

OH - Grupo hidroxila

π - Orbital pi ligante

π* - Orbital pi antiligante

pH - Potencial Hidrogeniônico

POAs - Processos Oxidativos Avançados

RPS - Ressonância de *plasmon* de superfície

TEM - Microscopia eletrônica de transmissão

u. a - Unidade adimensional

UV-Vis - Espectroscopia eletrônica de absorção molecular na região do ultravioleta-visível

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
2.1	Pesticidas	16
2.2	Classificação dos pesticidas	17
2.3	Piretróides.....	18
2.4	Degradação de pesticidas (processos oxidativos)	19
2.5	Síntese de nanopartículas de prata	21
2.6	O guaraná da Amazônia	23
2.7	Alelopátia.....	24
2.8	Nanotecnologia.....	25
2.9	Ressonância de plasmon de superfície (RPS)	26
3	OBJETIVOS	27
3.1	Objetivo Geral	27
3.2	Objetivos Específicos	27
4	METODOLOGIA.....	28
4.1	Preparo do extrato de guaraná	28
4.2	Obtenção das nanopartículas de prata	28
4.3	Formação e extração de AgNPs	29
4.3.1	Sistema <i>in situ</i>	29
4.3.2	Sistema <i>ex situ</i>	29
4.4	Caracterização das AgNPs	29
4.4.2	Difração de Raio X.....	30
4.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	30
5	Estudos eletroquímicos.....	30
5.1	Preparação do eletrodo modificado.....	32
5.2	Detecção do pesticida.....	33
5.3	Estudo do potencial alelopático.....	34
6.1	Nanopartículas de prata (AgNPs).....	36
6.2	Efeito da cor nas soluções na formação das nanoestruturas.....	38
6.3	Efeito da temperatura na formação de AgNPs	39
6.4	Processo de adsorção <i>in situ</i>	42
6.5	Processo de adsorção das AgNPs <i>ex situ</i>	43
6.6	Difração de Raios X (DRX).....	44
6.7	Microscopia Eletrônica de Varredura	45
6.8	Voltametria cíclica	47

6. 8. 1 Perfil do eletrodo de trabalho (disco de ouro)	47
6. 8. 2 Perfis dos catalisadores <i>ex situ</i> e <i>in situ</i>	48
6. 8. 3 AgNPs suportadas em carvão ativado na degradação de pesticida	51
6. 9 Estudo do potencial alelopático.....	52
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	55
REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

Uma das grandes preocupações da área ambiental está relacionada com a utilização de pesticidas, corantes e medicamentos. Assim quando acumulados no ambiente, seja no solo ou na água, esses compostos podem causar danos à nossa fauna e flora, devido entre outros fatores, à alta toxicidade, assim como a grande quantidade de pesticidas utilizada para o controle de muitos tipos de pragas em todo o mundo (Flores *et al.*, 2004).

Analogicamente, a degradação de pesticidas empregada no controle de pragas-alvos e não alvos que crescem junto com a cultura vegetal, como algodão, cacau, café, feijão, entre outros, tem despertado o interesse de alguns grupos de pesquisa. Diante disso, o Decis é um inseticida que tem como princípio ativo a deltametrina. Entretanto, este produto é um dos mais consumido no mundo, devido sua alta eficiência no controle de insetos (Li *et al.*, 2019).

Para tal, todos os pesticidas geram resíduos que permanecem no solo, nos alimentos e nos corpos hídricos mesmo em baixas concentrações, podendo causar diversos efeitos deletérios aos organismos não alvos (Freitas *et al.*, 2021; Gomes *et al.*, 2020). Neste cenário, a contaminação por deltametrina é um problema ambiental muito sério em muitos países causando alterações morfológicas nos peixes (Yang *et al.*, 2020). Em cima dessa realidade, na Amazônia a concentração letal (CL₅₀) para os peixes pode chegar a 183,51 µg/L (De Souza *et al.*, 2020).

Ademais, partindo da problemática de contaminação das águas com pesticidas, emergiram os Processos Oxidativos Avançados (POAs), como uma alternativa aos métodos tradicionais para a descontaminação de águas residuais. Estes processos baseiam-se na geração *in situ* de oxidantes, como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que são capazes de degradar e mineralizar uma variedade de poluentes tóxicos (García-Espinoza *et al.*, 2021). Neste contexto, a versatilidade dos POAs também é reforçada pelo fato de existirem diferentes maneiras de produzir $\bullet\text{OH}$ (ozonólise, químico, fotoquímico, eletroquímico e degradação sônica), facilitando a conformidade com os requisitos específicos de tratamento.

Diante do enfoque, vários trabalhos estão baseados na produção e aplicação de AgNPs que são usados na fabricação de dispositivos eletroquímicos (Carrico, 2019; Feng *et al.*, 2017). Assim, quando estas estão adsorvidas em materiais de suporte com propriedades condutoras como óxido de grafeno reduzido (rGO), nanotubos de carbonos e aerogéis de carbono mostra-se uma alternativa relevante para aumentar a eficiência catalítica do sistema, devido à alta condutividade eletrônica e resistência a diferentes meios.

No entanto, ainda existem muitos desafios relacionados à síntese das AgNPs. Diante disso, a maioria dos métodos necessita de redutores fortes, tais como NaBH_4 , formaldeído, hidrazina, entre outros (Xuping, 2010). Adicionalmente, o uso de surfactantes ou agente estabilizador, que são introduzidos, algumas vezes, ficam fortemente adsorvidos na superfície das nanopartículas metálicas, resultando na diminuição do desempenho dos compósitos rGO-nanopartículas metálicas (Shen *et al.*, 2011). Sendo assim, se faz necessário o emprego de novos métodos de síntese.

Nesse contexto, nosso grupo de pesquisa concentra esforços no desenvolvimento de processos eletroquímicos usando eletrodos modificados para a oxidação de compostos orgânicos perigosos, como herbicidas, compostos fenólicos e corantes. Desta forma, uma estratégia e alternativa que tem recebido destaque é a utilização de extratos vegetais na produção de nanopartículas metálicas, especialmente as de prata e ouro (Almeida *et al.*, 2014). Nessa rota, soluções de íons metálicos são colocadas em contato com extratos vegetais de diferentes espécies e o progresso da reação é normalmente acompanhado pelo crescimento da banda associada à ressonância do plasmon de superfície observável através da técnica de espectroscopia eletrônica de absorção molecular na região do ultravioleta-visível UV-Vis (Almeida *et al.*, 2014).

Nesta perspectiva, essa abordagem apresenta vantagens frente à rota química convencional, uma vez que as metodologias usuais necessitam não apenas de uma espécie redutora dos íons metálicos em solução, mas também de agentes estabilizadores das nanopartículas criadas que tem por finalidade evitar sua coalescência e separação de fase (Brugnera *et al.*, 2012). Diante do mencionado, a complexa composição fitoquímica de extratos vegetais não somente é capaz de reduzir os íons metálicos em solução, mas também se ligar quimicamente à superfície das nanopartículas produzidas, tornando-as mais estáveis (Brugnera *et al.*, 2012).

De forma significativa, os extratos vegetais de espécies abundantes podem favorecer economicamente a produção de nanopartículas em larga escala, tornando essa proposta atrativa para o setor industrial. Ressalta-se neste contexto a grande diversidade de plantas encontradas na Amazônia, que muitas vezes são inexploradas ou que apresentam baixa exploração tecnológica, apresentam em seus extratos biomoléculas que podem ser usadas como agentes biorredutores durante as rotas de síntese de nanopartículas metálicas (Lima *et al.*, 2019). Consoante a isso, estudos na área da saúde vêm sendo o foco de várias pesquisas envolvendo aplicações para biossíntese de AgNPs (Chugh *et al.*, 2018).

Portanto, ressalta-se que nesse projeto pretende-se usar o sistema para degradação de pesticidas, mas para trabalhos futuros pretende-se aplicar o sistema para PEOAs para descontaminação de águas contaminadas com outras classes de compostos químicos e contaminadas com coliformes fecais.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Pesticidas

Os pesticidas, agrotóxicos, praguicidas ou defensivos agrícolas como são conhecidos, são substâncias naturais ou sintéticas aplicados direta ou indiretamente onde são capazes de impedir a ação, controlar ou eliminar pragas formadas por fungos, insetos, roedores, ervas daninhas, dentre outros. É utilizado extensamente como um método eficiente para auxiliar no aumento da produção de alimentos, dessa forma seu uso é planejado para entrar no ambiente, pois os pesticidas são determinados para cada tipo de cultura (Jankowska, 2019; Stenersen, 2004).

Em 2020, as áreas cultivadas no Brasil totalizaram 83.396,004 hectares, representando um acréscimo de 27,6% em relação a 2010, quando atingiram 65.374,591 hectares (IBGE, 2023). Em paralelo, dados do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA) indicam um aumento de 78,3% no consumo de agrotóxicos no país durante o período de 2010 a 2020. Segundo o IBAMA (2023), a quantidade de ingredientes ativos utilizados passou de aproximadamente 384.501,28 toneladas em 2010 para 685.745,68 toneladas em 2020. Isso ocorre devido o Brasil ser um dos maiores produtores agrícolas do mundo (Pignati *et al.*, 2014).

Os pesticidas podem trazer graves prejuízos tanto para os seres vivos quanto para o meio ambiente. As formas de contaminação podem ocorrer no contato dos trabalhadores durante aplicação em áreas de agricultura e pecuária, por ingestão de alimentos impregnados com os pesticidas, as águas superficiais ou subterrâneas podem ser afetadas por lixiviação, uma vez que as áreas tenham resíduos de pesticidas ou pela inalação de ar contaminado resultante do processo de pulverização (Niemann *et al.*, 2015; Pignati *et al.*, 2014).

Dessa forma, estudos demonstraram a relação de pesticidas com o aumento de doenças como: doença de Parkinson (Mostafalou e Abdollahi, 2013); asma (Hernández *et al.*, 2011); leucemia (Kim e Cabir, 2017); doença na tireoide (Brondani *et al.*, 2020). Todavia é extremamente necessário que se faça remediação dos prejuízos causados pelos pesticidas, já

que, afetam diretamente a vida de todos os organismos vivos.

2.2 Classificação dos pesticidas

Os pesticidas podem ser classificados de acordo com sua finalidade de aplicação, embora a exposição a estes produtos possam ser muito prejudiciais para saúde das pessoas, assim como para a natureza e seus habitantes, uma vez, que não afetam somente os invasores alvos (Al-Ahmad, 2019). Mesmo em níveis muito baixos de concentração os pesticidas podem causar danos adversos à saúde dos ambientes. No quadro 1 pode-se observar os diversos critérios de classificação e suas causas.

Quadro 1- Critérios de classificação e suas causas

Princípio Ativo	Uso	Classificação Toxicológica	Potencial de Periculosidade Ambiental	Causas
Glisofato	Herbicida	V	III	Alto potencial de causar câncer
2,4 – D	Herbicida	I	III	Irritação na pele e olhos, muito tóxicos para organismos aquáticos
Mancozeb	Fungicida	I	III	Inflamação nas vias aéreas, altamente tóxicas para algas
Acefato	Inseticida	I	II	Incontinência urinária, altamente tóxico para aves e abelhas
Atrazina	Herbicida	V	II	Muito tóxico para o ambiente
Dicloreto de paraquate	Herbicida	I	II	Causa náuseas, cefaleia e irritação ocular

Imidaclopride	Inseticida	III	II	Afetam o sistema nervoso central
Composto a base de cobre	Fungicida	IV	III	Causam falência renal

Fonte: ANVISA (2023); IBAMA (2023).

Conforme sua origem, podem ser orgânicos e inorgânicos. Neste cenário, os orgânicos apresentam em sua composição produtos de origem vegetal como nicotina e rotenona. Já os inorgânicos são formados por arsênio, cádmio, chumbo, cobre, ferro, fósforo, selênio, zinco (Braibante; Zappe, 2012).

Por outro lado, os pesticidas também são classificados quanto a sua composição química e estão divididos em quatro grupos: organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretrina ou piretróides (Kaur *et al.*, 2019). Além disso, os pesticidas podem ser classificados conforme sua toxicidade, conforme identificados nos rótulos dos produtos, com faixas coloridas, como podemos observar no quadro 2.

Quadro 2 - Classificação de acordo com os rótulos dos produtos

Classe toxicológica	Toxicidade	DL50 (mg/Kg)	Faixa colorida
I	Extremamente tóxico	≤ 5	Vermelho
II	Altamente tóxico	Entre 5 e 50	Amarela
III	Mediamente tóxico	Entre 50 e 500	Azul
IV	Pouco tóxico	Entre 500 e 5.000	Verde

Fonte: Peres e Moreira (2003).

2.3 Piretróides

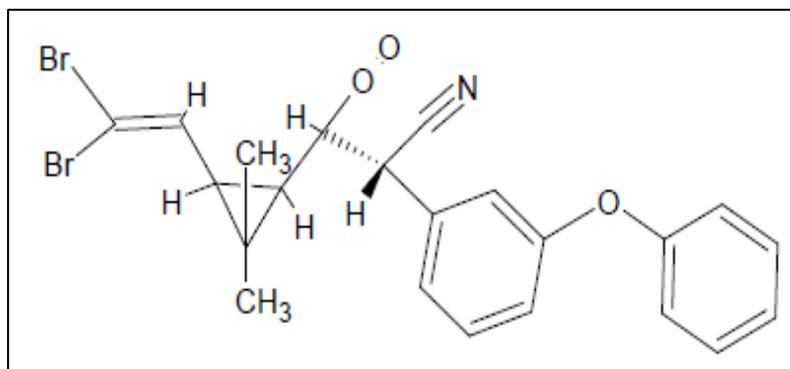
Os piretróides são uma classe de pesticidas sintéticos originados de piretrinas naturais, seus constituintes são retirados das infusões das flores dos *Chrisantemun cinaerarifolium* (Montanha e Pimpão, 2012). Nesta dimensão, esses piretróides sintéticos possuem

fotoestabilidade e alta atividade inseticida (Braga; Vale, 2007). Além de ter ação abrupta e ser eficiente mesmo em pequenas doses (Montanha e Pimpão, 2012).

Nesta natureza, a saúde dos animais é bem afetada, pois este inseticida age diretamente no sistema nervoso periférico e central causando paralisia e consecutivamente a morte dos insetos (Braga; Vale, 2007). No que se refere ao sistema aquático, os peixes são afetados diretamente pelas brânquias causando problemas ao sistema respiratório, e respectivamente ao cérebro, músculos, fígado e rins (Montanha; Pimpão, 2012), além de causar sérios danos em abelhas e aves (Santos *et al.* 2008). Para tanto, entre os mamíferos as piretrinas são consideradas de baixa toxicidade (Santos, *et al.* 2008).

A Deltametrina pertence ao grupo dos piretróides, seu nome químico é (S) - alfa - ciano-3-fenoxibenzil - (1R, 3R)-3-(2,2-dibromovinil) - 2,2 - dimetilciclopropanocarboxilato. com fórmula molecular $C_{22}H_{19}Br_2NO_3$. Segundo a Agência Nacional de Vigilância em Saúde (ANVISA, 2020), é um produto moderadamente tóxico de classe III. Desta forma, a deltametrina é o ingrediente ativo do inseticida Decis, que age diretamente sobre o sistema nervoso central. Sua fórmula estrutural pode ser visualizada na Figura 1.

Figura 1 - Fórmula estrutural da Deltametrina



Fonte: O Autor (2023).

2.4 Degradação de pesticidas (processos oxidativos)

O tratamento por processos oxidativos convencionais como a incineração, a oxidação biológica, a oxidação por ozônio e a oxidação por cloro, foram muito utilizadas para decomposição de resíduos químicos (Costa, 2016; Nascimento, 2017). Nos últimos anos, muitas tecnologias foram desenvolvidas com o objetivo de promover a degradação de compostos orgânicos, que além dos métodos físicos, incluem também os métodos químicos e biológicos. Dessa forma, o objetivo que se pretende alcançar vai depender da escolha do

método (Saravanan *et al.*, 2015). Dentre os métodos de oxidação avançados, os processos eletro-oxidativos avançados (PEOAs) vêm ganhando notoriedade na atenção por pesquisadores em consequência da sua alta eficiência na remoção/degradação de poluentes ambientais, facilidade de operação, versatilidade e baixo custo. Nesse sistema, os radicais $\bullet\text{OH}$ são gerados a partir da oxidação eletroquímica da molécula de H_2O_2 na superfície do eletrodo. Esses radicais então reagem com compostos orgânicos, causando mineralização de maneira semelhante como no caso de outros processos de oxidação avançados (Becerril-Estrada *et al.*, 2020; Bruguera-Casamada *et al.*, 2019; Daghrir *et al.*, 2012; Micó *et al.*, 2010).

Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados demonstraram ser altamente eficazes na decomposição de compostos orgânicos persistentes, envolvendo a formação de radicais livres com elevada capacidade oxidante. A degradação do composto orgânico genérico (R) pelo radical ($\text{HO}\bullet$) pode ser expressa por meio das seguintes equações. (Amorim, Leão, Moreira, 2009).



Desta forma, o objetivo dos POAs é transformar esses materiais indesejados em moléculas mais simples e menos tóxicas que venham a ser degradadas com maior facilidade (Méndez-Díaz *et al.*, 2010; Oppenländer, 2007).

Além dos radicais hidroxilas existe a possibilidade de produção de diversos radicais livres como o radical sulfato, o íon persulfato e o íon hipoclorito (Arimi, 2017). Entre os principais POAs estão os sistemas eletroquímicos compostos por Oxidação Anódica, Eletron-Fenton, Fotoeletro-Fenton todos eles baseados na mesma característica química: a produção de radicais hidroxilas altamente reativas, espécies fortemente oxidantes não seletivas nas quais os $\bullet\text{OH}$ atacam as moléculas pela abstração de hidrogênio ou acoplando-se em duplas ligações e anéis aromáticos (hidroxilação), mesmo em posições substituídas, causando reações como desmetoxilação, desalogenação, desalquilação, desnitração, desaminação e descarboxilação (Aguiar *et al.*, 2007).

Embora tenham ocorrido avanços nos últimos anos em termos de eficiência e conveniência do tratamento, as metodologias existentes também apresentam limitações, como

por exemplo, na reação de Fenton com peróxido de hidrogênio, esta reação é assim denominada devido à geração de radicais $\bullet\text{OH}$ ser realizada por decomposição de H_2O_2 quando este se encontra na presença do catalisador Fe^{2+} em meio ácido, em que o controle do pH da solução tratada é fundamental para a eficiência do processo. Neste método o pH ideal é 3,0 (Dewil, 2017), pois soluções com pH acima de 4,0 apresentam um número menor de espécies na forma de Fe(II) e o Fe(III) encontra-se na forma de complexo, $[\text{Fe(OH)}]^{2+}$ reduzindo a eficiência do processo. Já em soluções com pH abaixo de 2,5 ocorre a inibição da reação, pois os prótons sequestram os radicais hidroxila.

Dentre os tipos de PEOAs, a peroxidação eletroquímica (PE) combinado com eletro-Fenton (EF) tem mostrado ser eficiente na degradação de moléculas orgânicas. Contudo, algumas desvantagens vistas no processo EF também são encontradas aqui, como o custo com a eletricidade, o custo de manutenção e o alto custo do agente oxidante (Dewil *et al.*, 2017; Dezotti, 2008). Portanto, desenvolver novos materiais para aplicação em sistemas similares a esses tem sido um desafio para a ciência, a escolha do catalisador a ser aplicado no processo eletroquímico e fotoeletroquímico é sempre uma etapa crítica, pois envolve a consideração do custo e conveniência do método de preparação, além da análise do potencial da técnica para o escalonamento para reatores de grande porte, visando à aplicação em estações de tratamento de efluentes industriais (Robert, 2007; Youn *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2015).

O semicondutor metálico TiO_2 sem dúvida é um dos mais utilizados nesse método envolvendo luz solar, devido às propriedades de fotoestabilidade, bem como ser insolúvel na maioria dos meios. Contudo, o mesmo apresenta uma grande banda de energia, aproximadamente 3,2 eV, mas sendo ativos apenas na região de luz do ultravioleta, o que torna uma desvantagem, haja vista que a maior incidência da luz solar ocorre na região do visível. Portanto, utilizar materiais que apresente e absorva na região do visível, parece ser uma remediação a essa desvantagem do TiO_2 . Nesse sentido, a utilização de nanopartículas de prata (AgNPs) surge como uma alternativa plausível, já que apresenta banda de absorção em torno de 400-500 nm (Sampaio e Viana, 2018).

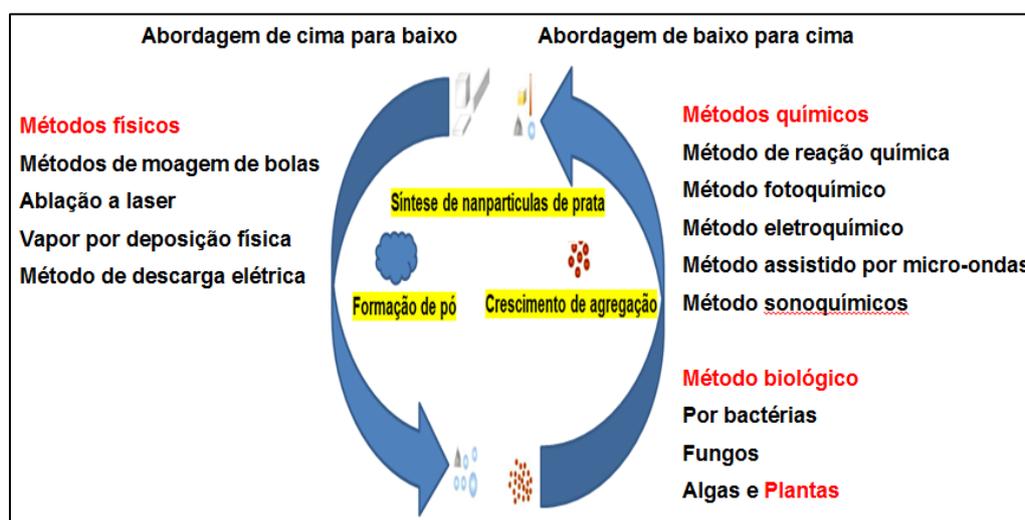
2.5 Síntese de nanopartículas de prata

Muitas tecnologias foram desenvolvidas nos últimos anos entre elas a síntese de nanopartículas metálicas que incluem as metodologias empregadas nos processos físicos, químicos e biológicos. Pelo método físico é possível obter AgNPs com alta pureza e

distribuição de tamanho uniforme. Os métodos biológicos possibilitam uma melhor síntese tanto econômica quanto ambiental, desta forma podem ser utilizadas partes de plantas como caules, cascas, folhas, flores, frutos, sementes, microrganismos como bactérias, fungos e algas. A síntese por métodos químicos é a rota mais empregada para a produção de AgNPs, nesse processo ocorre a redução de íons de Ag^+ a Ag^0 , emprega-se agentes redutores e agente de capeamento como o citrato de sódio e borohidreto de sódio, estabilizadores como o polivinilpirrolidona que tem funções que oferecem estabilidade de dispersão as AgNPs e tamanho simétrico. Entretanto os produtos químicos que são utilizados nesses processos como a hidrazina, borohidreto e a dimetilformamida são extremamente tóxicas, causando poluição ao meio ambiente (Almatroudi, 2020; Xu *et al.*, 2020).

Os métodos também são conhecidos e classificados como *Top Down* (de cima para baixo), nesse método as nanoestruturas são obtidas através do material na forma de *bulk* (macroscópica), já na *Bottom-up* (de baixo para cima) as estruturas são formadas átomo por átomo. Nesta realidade, o mais utilizado é o processo *bottom-up*, na qual possibilita um melhor controle na morfologia de produção de nanopartículas (Almatroudi, 2020; Xu *et al.*, 2020), a Figura 2 apresenta as rotas de síntese.

Figura 2 - Abordagem de síntese pelos métodos de cima para baixo e de baixo para cima



Fonte: Adaptada de Xu *et al.*, (2020).

Apesar do amplo conhecimento sobre várias rotas de síntese de nanopartículas de prata, os métodos físicos e químicos causam riscos potenciais ao ambiente em geral. Portanto, os métodos biológicos são considerados os mais seguros, onde se utilizam microrganismos e

principalmente extratos de plantas, que são economicamente viáveis e biologicamente mais seguros (Sandhu; Shukla; Shukla, 2017).

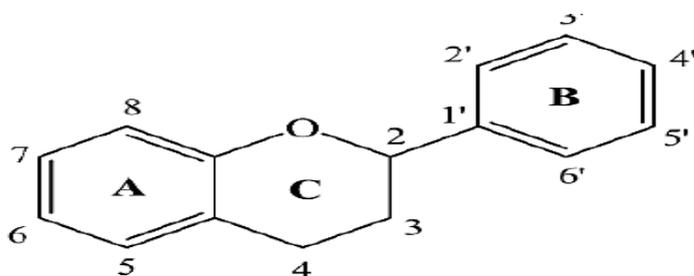
2.6 O guaraná da Amazônia

Um dos produtos nativos com maior importância econômica da região Amazônica é o guaraná (*Paullina cupana*). Inicialmente eram consumidos pelos povos originários que habitavam o baixo Amazonas como os Maués e Andirá, e no alto Rio Negro os Barés. Eles utilizavam o produto feito da semente do guaranzeiro no preparo de alimentos e bebidas e acreditavam que o guaraná se constituía de propriedades medicinais e que traziam benefícios a saúde, a partir de então foi considerado como elixir que prolongava a vida (Rodrigues Pinto, 2012).

Com base nesta realidade, estudos mais recentes comprovaram a eficiência dos compostos químicos encontrados no guaraná e seu uso no tratamento de doenças como: antidiarreico, anticancerígeno (Cadona *et al.*, 2017; Dabulici *et al.*, 2020; Tej & Nayak, 2018), anti-inflamatório (Maldaner *et al.*, 2020; Machado *et al.*, 2021), um poderoso antioxidante (Boasquivis *et al.*, 2018; De Carvalho *et al.*, 2019; Machado *et al.*, 2021; Pateiro *et al.*, 2018), além de ser fortificante e estimulante.

Da mesma forma e igual importância, os efeitos foram atribuídos principalmente aos flavonoides (catequina e epicatequina), assim como as metilxantinas (caféina, teofilina e teobromina) (Machado *et al.*, 2018; Mendes *et al.*, 2019; Santana *et al.*, 2019; Nina *et al.*, 2021), as estruturas dos flavonoides podem ser observadas na Figura 3, assim como as das metilxantinas Figura 4.

Figura 3 - Estrutura de uma molécula de flavonoide



Fonte: Simunkova *et al.*, (2020).

Figura 4 - Estrutura das moléculas das metilxantinas

Fonte: Novaki *et al.*, (2021).

O teor de bioativos presentes nas sementes do guaraná estimulou tanto o mercado interno como o externo. A chamada agroindustrialização do guaraná permitiu que investidores regionais, brasileiros e estrangeiros investissem em plantios com elevada escala de produção e produto de boa qualidade, dentre eles estão os xaropes, os aromas, os concentrados e os extratos. Esses produtos renderam um faturamento de cerca de R\$ 8,7 bilhões em 2017 para as indústrias de refrigerante (Vaz *et al.*, 2018). Atualmente o guaraná está sendo usado em alguns fármacos e cosméticos.

A partir das descobertas e do uso das biomoléculas presentes no fruto do guaraná, muitos pesquisadores passaram a investigar mecanismos de biorredução de íons metálicos por extratos vegetais na produção de nanotecnologia, o que permitiu novas funcionalidades ao guaraná, como a produção de AgNPs mediadas por extrato de guaraná aplicado como microbicida (Ribeiro, 2023), antibacteriano (Nogueira, 2022). Assim, outra possível aplicação seria testar seu efeito alelopático.

2.7 Alelopátia

A alelopátia é um fenômeno intrigante presente no reino vegetal, no qual algumas plantas emitem compostos químicos que influenciam o crescimento, germinação ou desenvolvimento de outras plantas nas proximidades. Esses compostos, conhecidos como aleloquímicos, podem ser liberados por meio das raízes e folhas (Silva *et al.*, 2018), sementes ou outros órgãos da planta (Putnam, 1985).

Esse processo pode ter impactos positivos e negativos. Por exemplo, certas plantas produzem aleloquímicos que inibem o crescimento de outras plantas ao seu redor, o que pode beneficiar a agricultura (Araújo *et al.*, 2021; Hirata *et al.*, 2018; Zambón, 2015). No entanto, também pode ocorrer competição entre plantas devido à liberação desses compostos,

resultando na inibição do crescimento ou até mesmo na morte de outras plantas próximas (Medeiros *et al.*, 2018; Souza *et al.*, 2006).

Os aleloquímicos têm o potencial de impactar diversos processos fisiológicos nas plantas receptoras, incluindo a germinação de sementes, o crescimento das raízes, a fotossíntese e a absorção de nutrientes (Taiz *et al.*, 2017). Compreender a alelopátia é crucial para a agricultura, silvicultura e ecologia, pois pode ser aplicada tanto no controle de plantas invasoras quanto no desenvolvimento de práticas agrícolas mais sustentáveis.

De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU), o Brasil pode se tornar o principal exportador mundial de produtos agrícolas até 2030. No entanto, esse crescimento apresenta desafios, como o fato de o país já ser o maior consumidor global de agrotóxicos (Pignati *et al.*, 2014). Portanto, é de suma importância buscar o aperfeiçoamento dos processos, no que se refere ao controle eficaz de pragas com o uso responsável de agroquímicos. Nesse contexto, a nanotecnologia em conjunto com os aleloquímicos encontrados nas plantas surge como uma abordagem inovadora e altamente eficaz.

2.8 Nanotecnologia

A nanotecnologia é um ramo da ciência que está em constante desenvolvimento, o objetivo dessa tecnologia é obter materiais mais eficientes que poderão ser aplicados nos mais diferentes ramos do conhecimento como a área de cosméticos, têxteis, óptica, mecânica, eletrônica, medicina, energia, engenharia, indústria alimentícia e agricultura (Francisco; García-Esteba, 2018). As nanopartículas apresentam dimensões extremamente pequenas da ordem de 1 a 100 nanômetros, estas nanopartículas apresentam grande área superficial, contudo, aumentando a área de contato proporcionando melhor interação com o meio que as rodeia e exibem propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas ou químicas diferentes de partículas e superfície macroscópicas (Borrvalho, 2017; Qu, 2013).

Entre os nanometais que se destaca, a prata (Ag) é um dos elementos bastante utilizado em níveis nanométricos, esse metal contribui para diversas aplicações algumas envolvem a biomedicina, revestimento de materiais, cosméticos, tratamento de efluentes e catálise (Gomes, 2019). Essas distintas aplicabilidades ocorre pelo fato de suas propriedades serem ampliadas em sua forma nanométrica. Neste contexto, a nanotecnologia vem despertando grande interesse por rotas de síntese de nanopartículas mais simples e seguras e que sejam de baixo custo, já que a grande maioria das rotas utilizam produtos químicos que

afetam a vida dos ambientes em geral (Ahmed *et al.*, 2016; Borrvalho, 2017). Dessa forma, a síntese verde apresenta-se como uma forma promissora no que se refere à síntese de nanopartículas, uma vez, que se utiliza produtos químicos de forma mínima.

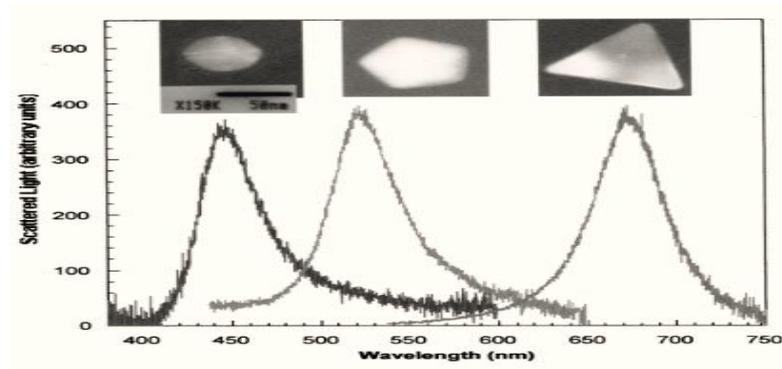
2.9 Ressonância de plasmon de superfície (RPS)

As nanopartículas metálicas têm ganhado grande relevância devido ao seu uso nos mais diversos ramos da indústria, principalmente por suas propriedades e funcionalidades específicas a qual está inserida sua atividade óptica.

Os métodos de síntese utilizam materiais de partida como os metais prata (Ag), ouro (Au) e o cobre (Cu), que exibem forte absorção na região do visível. Esses metais apresentam interação do campo eletromagnético da luz com o meio reacional, isso ocorre devido à interação dos elétrons livres na banda de condução a qual é responsável pela oscilação dos elétrons na camada mais externa das moléculas, o que dá uma coloração intensa nas partículas, esse efeito óptico é chamado de ressonância de *plasmon* de superfície (RPS), a partir do sinal apresentado pelo espectrofotômetro, pode-se inferir sobre a intensidade do comprimento de onda como: altura, largura, assim como tamanho e forma das nanopartículas produzidas (Amirjani; Fatmehsari, 2018).

Como podemos observar na figura 5, as nanopartículas apresentam máximo de absorção em comprimentos de ondas distintos, dessa forma tendo várias geometrias. Essas geometrias ocorrem de acordo com o seu máximo de absorbância como é o caso das formas esferoidais que tem seu máximo de absorbância em 440 nm. As formas pentagonais apresentam máximo de absorbância em 520 nm e as formas triangulares tem seu máximo de absorbância em 670 nm (Mock *et al.*, 2002; Mulfinger *et al.*, 2007).

Figura 5 - Geometria de três nanopartículas de prata



Fonte: Moch (2002).

A cor é uma forma visual de se identificar a formação de nanopartículas produzidas, os tamanhos dos coloides produzidos em solução, vão depender dos componentes na amostra, como a escolha do agente redutor, as concentrações dos reagentes, duração da reação, temperatura e pH. A quantidade de material usado na solução implica diretamente na cor da solução, uma vez, os produtos formados da prata coloidal são relatados na literatura como amarelo claro, amarelo avermelhado, violeta e acinzentado (Mock *et al.*, 2002; Mulfinger *et al.*, 2007; Ribeiro, 2023).

Com base na fundamentação, a formação das nanopartículas deve ser cuidadosamente acompanhada para que se obtenha nanopartículas estáveis e com isso não ocorra agregação das partículas. Entre outros contextos, a agregação é visualizada em decorrência da mudança de cor de amarelo claro para tons mais escuros como é o caso das nanopartículas de cor acinzentada. As partículas se tornam maiores e conseqüentemente ocorre mudança da banda *plasmon* para comprimentos de ondas maiores (Mock *et al.*, 2002; Mulfinger *et al.*, 2007).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Aplicar nanopartículas de prata impregnada em carvão ativado no processo de degradação eletroquímica do pesticida deltametrina.

3.2 Objetivos Específicos

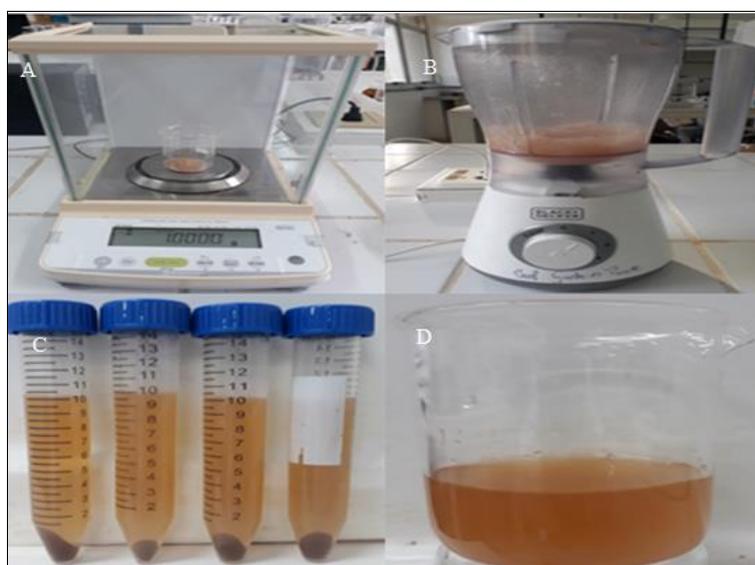
- Estudar a formação de AgNPs pela redução química;
- Ancorar as AgNPs via método *in situ* e *ex situ* em carvão ativado;
- Caracterizar as AgNPs a partir da espectroscopia de absorção UV-Visível, difração de raio-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raio-x (EDS) e voltametria cíclica (VC);
- Analisar as AgNPs frente á degradação eletroquímica de deltametrina;
- Avaliar o efeito alelopático.

4 METODOLOGIA

4.1 Preparo do extrato de guaraná

O guaraná *Paullinia cupana* var. *sorbilis* (Mart.) Ducke foi adquirido em pó no comércio local do município de Itacoatiara-AM (Latitude: 3° 8' 31" Sul, Longitude: 58° 26' 33" Oeste). Posteriormente, 1g do pó foi disperso em 100 mL de água destilada e agitado por 10 min e deixado por 24 horas no refrigerador. Após esse tempo a amostra foi centrifugada (Centrífuga, Centribio) durante 10 minutos a 3.000 rpm, observado na Figura 6 (Ribeiro, 2023).

Figura 6 - (A) Pesagem do guaraná em pó; (B) processo de homogeneização do guaraná; (C) amostras centrifugadas; (D) extrato depois de centrifugado



Fonte: O autor (2023).

4.2 Obtenção das nanopartículas de prata

Em um béquer foram adicionados 1,4 mL do extrato vegetal, 3,6 mL de água destilada e 50 mL de solução de 0,1 mmol L⁻¹ de nitrato de prata e em seguida o pH foi ajustado a 9,0 com 0,1 mol L⁻¹ de NaOH e deixados à 30 °C ou 60 °C sob agitação constante na ausência de luz por 24 horas (Ribeiro, 2023). Foi avaliado em qual temperatura obteve-se maior quantidade de nanopartícula de prata (AgNPs) e sabendo disso, a síntese procedeu-se junto com o carvão ativado pelo método *in situ* e *ex situ*.

4.3 Formação e extração de AgNPs

4.3.1 Sistema *in situ*

Na ausência de luz foi misturado 50 mL de AgNO_3 1×10^{-4} mol L^{-1} com carvão ativado comercial de Marca Vulcan xc-72R, quantidades de 0,25 g, 0,50 g, 0,75 g e 1,0 g. Subsequente, foram adicionados 1,4 mL de extrato vegetal e 3,6 mL de água destilada em pH 9,0 e deixadas por agitação na ausência de luz por 10 minutos. Após esse tempo, filtrou-se a mistura com auxílio de um funil de vidro, papel filtro de 8 mm e um béquer de 100 mL e realizou-se a leitura do sobrenadante no espectrofotômetro. Por fim, o material filtrado, foi lavado com água destilada e seco em estufa por 2 horas a 80 °C (Mokhtar *et al*, 2022).

4.3.2 Sistema *ex situ*

Nesse sistema, inicialmente as AgNPs foram preparadas de acordo com o procedimento descrito no item 4.2 e em seguida adicionadas carvão ativado nas quantidades de 0,25 g, 0,50 g, 0,75 g e 1,0 g a fim de realizar a adsorção das AgNPs formada, esse procedimento segue a descrição do item 4.4.1. A determinação da massa de carvão ativado a ser usada será de acordo com a eficiência de adsorção, a qual será analisada via UV-vis.

4.4 Caracterização das AgNPs

4.4.1 Espectroscopia na região do visível (UV-vis)

A espectroscopia na região do visível e ultravioleta (UV-vis) é uma técnica analítica que envolve a interação da luz com a matéria para estudar as propriedades dos materiais. É amplamente utilizada para analisar o efeito plasmônico de materiais nanoparticulados porque fornece informações sobre a concentração, estrutura molecular e reatividade de substâncias.

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro, Modelo UV-M51, Bel. A espectroscopia de absorção no UV-Vis foi utilizada para verificar a formação das AgNPs pelo extrato aquoso de guaraná a partir da análise da formação da banda associada a ressonância de *plasmon* de superfície (RPS), entre 190 e 750 nm.

4.4.2 Difração de Raio X

A identificação da fase estrutural dos cristais foi realizada por meio da técnica de difração de raios X, em um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6000, com radiação CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando em voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A taxa de varredura empregada para as rotinas rápidas foi de 0,02 °/s e o intervalo de 2θ foi de 10° até 60° . Os difratogramas obtidos foram analisados a partir dos padrões de difração encontrados nas fichas cristalográficas ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Este difratômetro pertence ao Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e do Grupo de Química de Materiais da UFPR (GQM-UFPR).

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

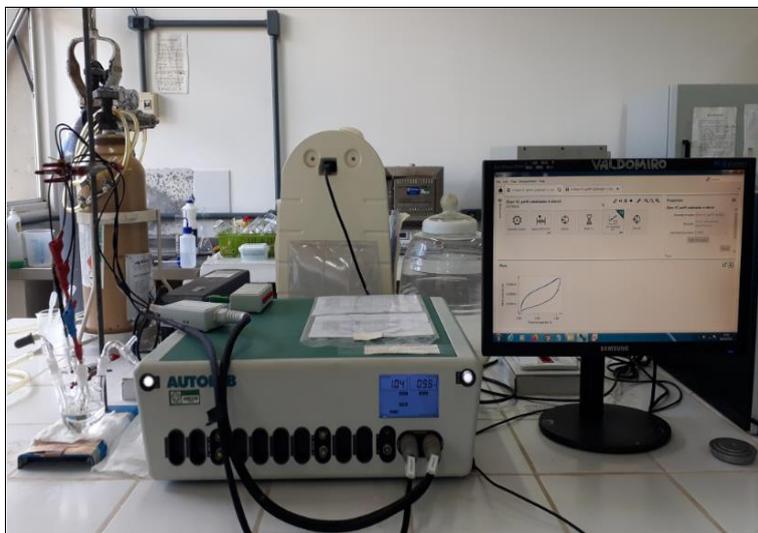
Nos materiais sólidos, além da composição química e da estrutura cristalina, a forma e o tamanho dos cristais são de grande relevância e podem influenciar significativamente no comportamento das propriedades físico-químicas dos materiais. Para poder estimar com precisão a microestrutura obtida dos cristais sintetizados foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução. As medidas foram realizadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura pertencente a marca Tescan por efeito de campo (FEG – field emission gun), utilizando uma voltagem de 10 kV e detectores de elétrons secundários e retroespalhados. A fim de obter informações químicas qualitativas sobre a composição química dos materiais, foram realizadas medidas de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) utilizando um acessório de EDS da Oxford. Este microscópio eletrônico de varredura pertence ao departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e do Grupo de Química de Materiais da UFPR (GQM-UFPR).

5 Estudos eletroquímicos

A atividade eletrocatalítica do eletrodo modificado frente à oxidação vs. degradação da deltametrina foi analisada por voltametria cíclica (VC) em função da magnitude do pico de corrente anódica (CA) e corrente catódica (CC) com auxílio de um Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB 302N, utilizando uma célula eletroquímica como

pode ser observado na Figura 7. A célula eletroquímica é composta por um eletrodo de trabalho (EW), um contra eletrodo de platina (CE) e um eletrodo de referência reversível de hidrogênio (ERH), como pode ser observado na Figura 8.

Figura 7 - Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB 302 utilizado nas análises voltamétricas



Fonte: O autor (2023).

As medidas foram realizadas com velocidades de varreduras de 10 mVs^{-1} a 300 mVs^{-1} com janelas de potencial de $-0,01$ a $1,1\text{V}$ e diferentes concentrações de deltametrina. Todos os testes foram realizados em atmosfera inerte.

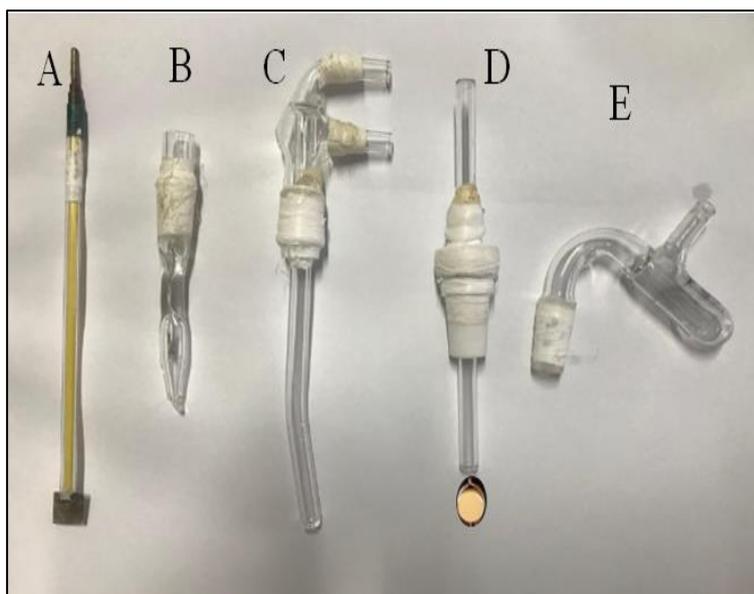
Figura 8 - Célula eletroquímica de 3 eletrodos



Fonte: O autor (2023).

A Figura 9 mostra os componentes que são utilizados na montagem da célula eletroquímica, onde temos: um contra eletrodo de platina, seguidamente de um eletrodo de referência reversível de hidrogênio (ERH), entrada de gás, e como eletrodo de trabalho foi usado um disco de ouro com $0,78 \text{ cm}^2$ de área e saída de gás.

Figura 9 - (A) contra eletrodo de platina; (B) eletrodo de referência de hidrogênio; (C) entrada de gás; (D) eletrodo de trabalho e (E) saída de gás



Fonte: O autor (2023).

5.1 Preparação do eletrodo modificado

A suspensão foi obtida a partir de 1,0 mg do carvão impregnado com AgNPs, 1000 μL de isopropanol e 50 μL de Náfion. Após 10 min em banho ultrassônico, adicionou-se 50 μL da solução sobre a superfície do disco de ouro, como mostrado na figura 9.

Figura 10 - (A) Limpeza do eletrodo de trabalho (disco de ouro); (B) banho ultrassônico usado para retirada das impurezas do disco de ouro e para a suspensão do catalisador; (C) aquecimento do disco de ouro; (D) catalisador aderido na superfície do disco de ouro



Fonte: O autor (2023).

5.2 Detecção do pesticida

Este estudo foi conduzido a partir da solubilização do pesticida em água Milli-Q. O pH do eletrólito + pesticida foi mantido em 8,0 e a concentração fixa do pesticida foi estabelecida em $0,04948 \text{ mol L}^{-1}$. Dessa forma a solução de pesticida foi diluída sequencialmente para produzir uma série de concentrações progressivamente reduzidas. As quantidades equivalentes do pesticida em solução aquosa foram então adicionadas a uma célula eletroquímica contendo uma solução de KCl a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando uma ponteira para cada transferência de solução a fim de evitar contaminações. Cada série de diluição seriada foi designada como processo "*ex situ*" e processo "*in situ*".

Para garantir uma homogeneização adequada das diluições, um agitador magnético e uma barra magnética foram empregados, agitando cada amostra por 10 minutos a 200 rpm, como podemos observar na Figura 11. O experimento foi conduzido à temperatura ambiente, a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Baseado no método proposto por (Câmara, 2023).

Figura 11- Homogeneização da amostra para posterior uso no processo *ex situ* e *in situ*



Fonte: O autor (2023).

5.3 Estudo do potencial alelopático

Inicialmente, preparou-se uma solução de nanopartículas de prata mediada por extrato de *Paulinia cupana*. Essa solução foi posteriormente diluída em concentrações de 1% e 0,1% os extratos foram submetidos à leitura em pHmetro digital de Marca Hanna assim, como foram analisados os padrões de condutividade elétrica. Além disso, foram usados dois tratamentos controle: um composto apenas por água destilada e outro contendo tensoativo Tween 80 e água destilada na proporção 1:1.

Os tratamentos foram testados sobre as sementes de maxixe (*Cucumis anguria*) e coentro (*Coriandrum sativum*), adquiridas em comércio local sob condições ideais para a germinação. O bioensaio de germinação foi realizado no laboratório de fisiologia vegetal da Universidade Federal do Amazonas em Itacoatiara sob a supervisão do aluno de iniciação científica Mateus Feitosa, foram utilizadas placas de Petri com 9 cm de diâmetro, cada uma contendo quatro folhas de papel filtro. Duas folhas foram colocadas na base da placa e duas na tampa, todas previamente autoclavadas a 120 °C e pressão de 1 kgf/cm² por 30 minutos, e umedecidas com uma quantidade de água destilada equivalente a duas vezes a massa do papel seco.

Foram distribuídas 20 sementes por placa, previamente desinfetadas com hipoclorito de sódio a 0,5%. Foram realizadas avaliações diárias até o décimo dia após a germinação, conforme critérios estabelecidos pelas Regras para Análise de Sementes (Brasil, 2009).

Foram usadas 32 placas de Petri sendo que 16 foram usadas para sementes de maxixe sendo 4 para o tratamento contendo água, 4 para o tratamento contendo água+ tween 80, 4 para o tratamento contendo a nanopartícula de prata contendo o extrato à 1% e 4 para o tratamento contendo a nanopartícula de prata contendo extrato à 0,1 %. Da mesma forma procedeu-se para sementes de coentro.

Na semeadura, as soluções com diferentes concentrações do extrato foram aplicadas no papel-filtro na tampa da placa de Petri, em contato direto com as sementes, que foram mantidas sob um fotoperíodo de 12 horas de luz e temperatura a 25°C em uma câmara BOD. As soluções de teste foram adicionadas apenas uma vez, ou seja, no início dos bioensaios. As sementes foram consideradas germinadas quando apresentaram a protrusão da radícula de, no mínimo, 2 mm.

As variáveis analisadas foram porcentagem de germinação, o índice de velocidade de germinação (IVG) diariamente e o comprimento de raiz, o comprimento de parte aérea no décimo dia conforme descrito por meio das equações desenvolvidas por Laboriau e Valadares, (1976).

$$\text{Fórmula da porcentagem de germinação: } \%G = (N/100) \times 100 \quad (6)$$

Onde:

N = número de sementes germinadas ao final do teste;

Unidade: %.

$$\text{Fórmula do tempo médio de germinação: } TMG = (\sum ni ti) / \sum ni \quad (7)$$

Onde:

ni = número de sementes germinadas por dia;

ti = tempo de incubação;

i = 1 → 12 dias.

Unidade: dias.

$$\text{Fórmula da velocidade média de germinação: } VG = 1/t \quad (8)$$

Onde:

t = tempo médio de germinação;

Unidade: dias-1.

$$\text{Fórmula do índice de velocidade de germinação: } IVG = \sum (ni / ti) \quad (9)$$

Onde:

ni = número de sementes que germinaram no tempo

'i'; ti = tempo após instalação do teste;

$i = 1 \rightarrow 12$ dias. Unidade: adimensional.

Fórmula do comprimento médio da raiz primária: $CMRP = (\sum c) / n$ (10)

Onde:

c = comprimento de sementes germinadas;

n = número de sementes germinadas;

Unidade: cm.

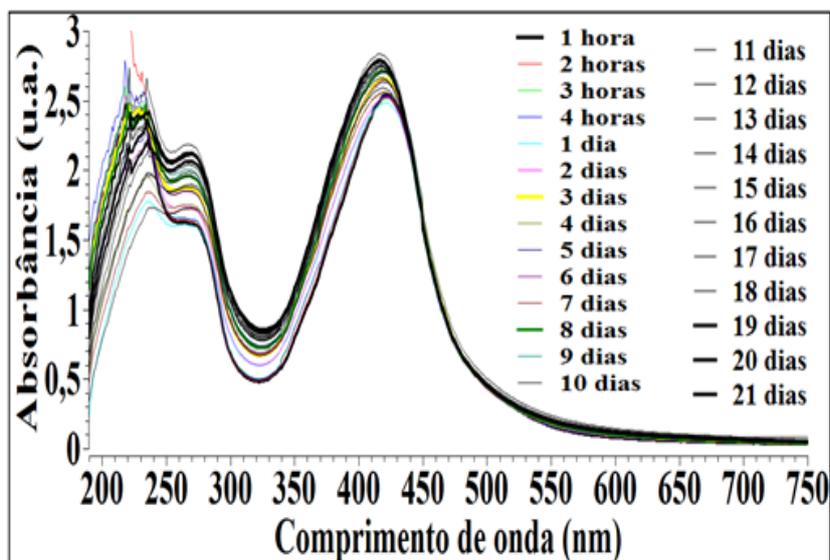
Os dados das variáveis foram registrados em planilhas do Excel e, posteriormente, submetidos à análise estatística por meio do software SISVAR (Ferreira, 2000).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Nanopartículas de prata (AgNPs)

A caracterização estrutural das nanopartículas de prata foi analisada via espectroscopia UV- visível, pois segundo Sampaio e Viana (2018), ocorrem a formação de nanopartículas pela banda que se forma em torno de 400 a 500 nm e que esta região é indicativo de formação de nanopartículas de prata do tipo esférico. Nesse sentido é possível observar com o progresso da reação a formação de três bandas distintas, sendo seus espectros monitorados de acordo com os intervalos de tempo propostos. A banda com pico de intensidade em 230 nm foi atribuída às biomoléculas como flavonoides catequina, epicatequina e taninos (Stark, 2007), e estão relacionadas a transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ (Pavia *et al.*, 2010). A banda em forma de ombro com pico em 270 nm que correspondem às metilxantinas: cafeína que variam de 3,05 % a 5,69 % e pequenas quantidades de teofilina e teobromina (Stark, 2007), estão relacionadas a transição eletrônica $n \rightarrow \pi^*$ (Pavia *et al.*, 2010). Esses constituintes encontrados no guaraná e nos vegetais em geral, contribuem de forma eficiente para redução de íons Ag^+ conforme reportado pelos autores (Huang; Chen, 2018; Hussain *et al.*, 2019; Ribeiro *et al.*, 2022; Ribeiro, 2023; Santos, 2022). Na Figura 12 mostramos os espectros eletrônicos da síntese da AgNPs durante 21 dias.

Figura 12 - Espectros de suspensão coloidal de AgNPs em pH 9,0



Fonte: O autor (2023).

Também é observada a banda formada entre 350 a 500 nm, com máximo de absorvância em 2,7 u.a. e pico máximo de comprimento de onda em 410 nm, atribuída a formação de AgNPs conforme evidenciado na literatura (Sampaio e Viana, 2018). Observou-se que nas primeiras horas de reação, picos com menor intensidade (efeito hipocrômico), apresentam menores valores de absorvância. Essa intensidade então é aumentada (efeito hipercrômico), pois, apresentam maiores valores de absorvância após o 3º dia de reação, possivelmente sendo indicativo que mais nanopartículas estejam sendo formadas. Também foram observados deslocamentos no comprimento de onda de 420 nm para 410 nm que corresponde ao deslocamento hipsocrômico, esse deslocamento possivelmente tenha ocorrido devido ao aumento de energia no sistema, ou seja, com o progresso da reação a quantidade de transições $n \rightarrow \pi^*$ aumenta, favorecendo a formação das AgNPs. De acordo com Rodriguez-Amaya (2001) isso provavelmente ocorra devido ao efeito do carbono da carbonila de onde se retiram os elétrons. A reação para formação das AgNPs ocorre em poucos minutos, mas a estabilização das nanopartículas formadas necessitam de tempo mais prolongado para ocorrer. Neste estudo o progresso da reação foi acompanhado por 21 dias.

Dessa forma, essa intensidade de formação de AgNPs é maior a partir do 8º dia de reação e estabilizando-se aos 21 dias, esse comportamento possivelmente ocorra principalmente a um maior efeito de redução dos íons Ag^+ , ocasionado pela liberação dos constituintes do extrato de guaraná que doam os elétrons, assim o extrato age como agente estabilizador e redutor no qual evitam o crescimento desordenado das nanoestruturas

convertendo-as a AgNPs. Resultados similares foram encontrados por Ribeiro (2023) em seu trabalho sobre síntese verde de nanopartículas de prata que obteve valor máximo de absorvância de 2,0 u.a. em pH 9,0. Porém Santos (2022) ao analisar a síntese de nanopartículas de prata mediadas por extrato de *Astrocaryum aculeatum* (tucumã) obteve valor máximo de absorvância em 0,58 u.a. em pH 9,0.

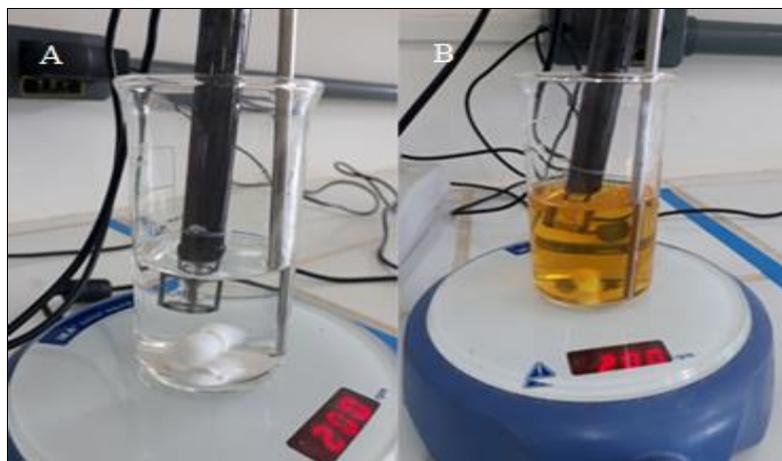
Como se pode perceber existem muitas biomoléculas presente no extrato vegetal de guaraná, dentre elas estão os grupos dos flavonoides (catequina, epicatequina, taninos) e as metilxantinas (cafeínas, teofilina, teobromina) assim como o grupo das hidroxilas, que podem auxiliar na redução dos íons Ag^+ a Ag^0 , dessa forma não se sabe exatamente o responsável pela redução. Mas sugere-se que a composição e a concentração desses metabolitos, propiciem a redução assim como formas e tamanhos que as AgNPs adquirem com a síntese.

6.2 Efeito da cor nas soluções na formação das nanoestruturas

Podemos explorar outro processo na formação das AgNPs referente as atividades ópticas, tais como: morfologia e tamanho, o que implicam em sua coloração.

O extrato de guaraná foi utilizado como biorredutor e o AgNO_3 como material de partida para formação de AgNPs, e a partir do avanço da reação, observou-se no meio reacional mudança na coloração, que inicialmente era incolor e passou para uma coloração de tom castanho-avermelhada, sendo um forte indicativo de formação de AgNPs, como se pode observar na Figura 13.

Figura 13 - (A) Início da reação; (B) reação após 10 minutos



Fonte: O autor (2023).

Segundo Eustis; El-Sayed (2006), as dispersões coloidais podem influenciar tanto na coloração como no deslocamento do comprimento de onda. Jin *et al.* (2001) relatam que soluções que apresentam redução da prata tem uma coloração amarelada e por este indicativo estão livres de aglomerações na formação de nanoestruturas. Mulfinger *et al.* (2007) relatam que as soluções que possuem colorações mais intensas (turvas), apresentam formação de nanopartículas por agregação, o que pode ocorrer devido ao excesso de reagentes que se encontram em solução.

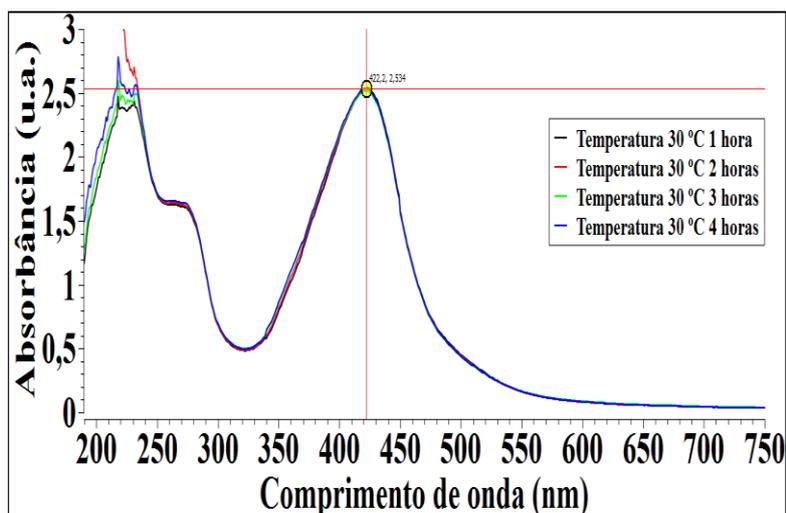
Esse fenômeno óptico que acontece nas nanoestruturas metálicas é chamado de ressonância de *plasmons* de superfície (RPS), que é um processo de interação da luz com as nanoestruturas. A luz é considerada como uma espécie de onda eletromagnética, estes possuem um componente elétrico e um componente magnético, esses componentes oscilam de forma acelerada e possuem tamanho próximo das nanoestruturas. Então quando se tem o máximo de corrente elétrica chegando próximo das nanoestruturas formadas ocorre à repulsão na nuvem eletrônica da camada dos elétrons, da camada mais externa dessa nanoestrutura, fazendo com que vá para direção oposta, causando uma distorção da nuvem eletrônica, isso ocorre dependendo da posição de mínimo e máximo que se tem da absorção da banda espectral (Amendola; Bakr; Stellacci, 2010; Eustis; El-Sayed, 2006; Smitha *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2019).

Os valores dos comprimentos máximos são um indicativo das formas das nanoestruturas, como é o caso das formas pentagonais, que apresentam sinal de banda *plasmon* acima de 500 nm, e espécies com formas triangulares tem sinal em torno de 670 nm, sendo assim correlacionados o tamanho, forma e cor (Mock *et al.*, 2002; Mulfinger *et al.*, 2007). No nosso estudo, as AgNPs formadas apresentaram comprimentos de onda máximos em torno de 410 nm indicando as formas das nanopartículas metálicas de prata do tipo esferoidais (Hussain, 2019; Prathna *et al.*, 2011).

6.3 Efeito da temperatura na formação de AgNPs

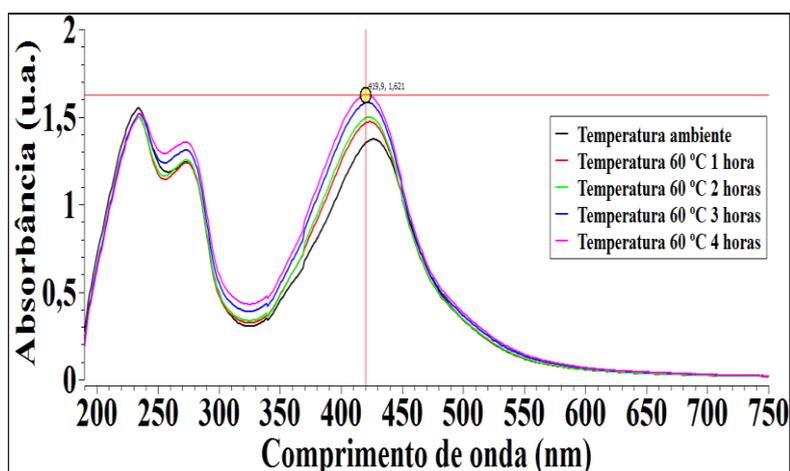
As Figuras 14 e 15 mostram os espectros eletrônicos para a síntese de AgNPs nas temperaturas de 30 °C e 60 °C, respectivamente, cuja formação da nanoestrutura metálica dar-se-á a partir da banda em 420 nm.

Figura 14 - Espectros eletrônicos UV-vis de temperatura ambiente 30 °C



Fonte: O autor (2023).

Figura 15 - Espectros eletrônicos UV-vis efeito de temperatura a 60 °C



Fonte: O autor (2023).

Observamos que em temperatura ambiente não ocorreu nenhum deslocamento na banda que corresponde a formação de AgNPs 420 nm. Dessa forma, tendo uma maior uniformidade quanto a forma e o tamanho (Mosaviniya *et al.*, 2019; Singh *et al.*, 2020).

Ao aumentar a temperatura de 30°C (Figura 14), para 60 °C (Figura 15) ocorre o decaimento na banda em torno de 230 nm que corresponde aos compostos fenólicos e o aumento da banda em torno de 270 nm que corresponde ao grupo carbonila (C=O), e por fim, ocorre o aumento com máximo em 420 nm, referente a formação das AgNPs. Dessa forma, a reação entre as estruturas de prata e o extrato vegetal em temperatura a 60 °C ocorrem formando menos AgNPs ao longo do tempo, onde apresentou pico máximo de absorvância

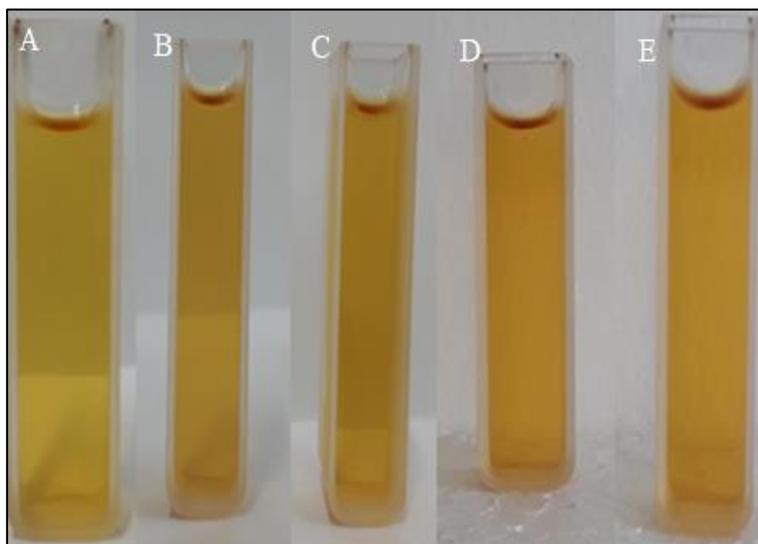
próximo de 1,6 u.a, em comparação as nanopartículas formadas em temperatura ambiente que teve seu pico máximo de absorvância em 2,5 u.a.

Os resultados obtidos com o aumento da temperatura para 60 °C sugerem uma maior capacidade de redução da prata, ainda foi observado um deslocamento com maior intensidade (efeito hiperacrômico) correspondente ao aumento da absorvância (Mosaviniya *et al.*, 2019; Singh *et al.*, 2020), vale ressaltar que o aumento da temperatura para 60 °C a absorvância teve seu máximo em 4 horas.

Também se pode observar um leve deslocamento para menores comprimento de onda da banda plasmon formada entre 380 a 500 com pico máximo de absorção em 420 nm (efeito hipsocrômico), o que possivelmente, seja, a formação de AgNPs menores e mais uniformes, ou seja, mais próximos de uma esfera. Jain e Mehata (2017) relatam em seu trabalho que em temperaturas mais altas nanopartículas de prata tendem a ser formadas com tamanhos menores. O mesmo foi relatado por Santos (2022) em seu estudo com extrato de tucumã que obteve nanopartículas com maior uniformidade quanto ao tamanho e forma das AgNPs.

Dessa forma, com o aumento da temperatura, foram observadas alterações na coloração de amarelo/amarelo castanho, como pode ser visualizado na Figura 16.

Figura 16 - (A) Temperatura ambiente; (B) 60 °C 1h; (C) 60 °C 2h; (D) 60 °C 3h; (E) 60 °C 4h



Fonte: O autor (2023).

Essa mudança de cor provavelmente está relacionada com o aumento da intensidade da banda RPS, o que indica que os componentes do extrato vegetal reduziram de íons Ag^+ a Ag^0 , uma vez, que a coloração se intensificou em tempos mais reduzidos com o aumento da temperatura. Estudos sobre efeitos de forma na ressonância plasmônica de nanopartículas de

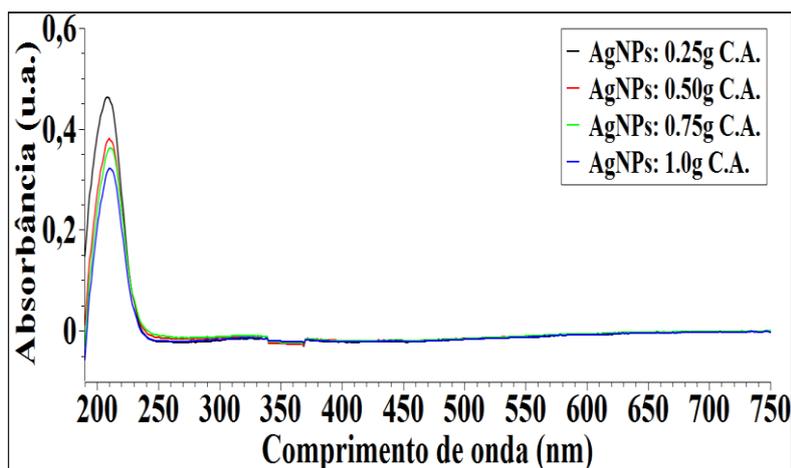
prata coloidal realizadas por Moch (2002) relatam que ao aquecer as nanopartículas a 200 °C por 30 minutos observou que ocorreu modificação na cor, tamanho e geometria das nanopartículas formadas. Javed *et al.* (2020) relatam que temperaturas a 120 °C podem degradar os metabolitos secundários presentes nos extratos vegetais fazendo com que se altere o tamanho, a forma e a cor das AgNPs produzidas.

Pelos resultados obtidos nos picos máximos de RPS pode-se inferir que o aumento da temperatura para 60 °C em comparação a temperatura ambiente, não se mostrou relevante para ser usado como catalisador na degradação eletroquímica de pesticidas, uma vez que populações de nanopartículas formadas são reduzidas.

6.4 Processo de adsorção *in situ*

Embora o processo de adsorção por carvão ativado comercial seja utilizado em sua maioria para descontaminação de resíduos em efluentes, este método de imobilização foi elaborado para comportar as AgNPs em seus poros. Esse método alternativo de hibridização possibilitará que possivelmente compostos como os pesticidas, sejam degradados com mais eficiência. O processo realizado apresentou os seguintes resultados que não identificou AgNPs no sobrenadante, como podemos visualizar na Figura 17.

Figura 17 - Solução após 10 minutos em carvão ativado



Fonte: O autor (2023).

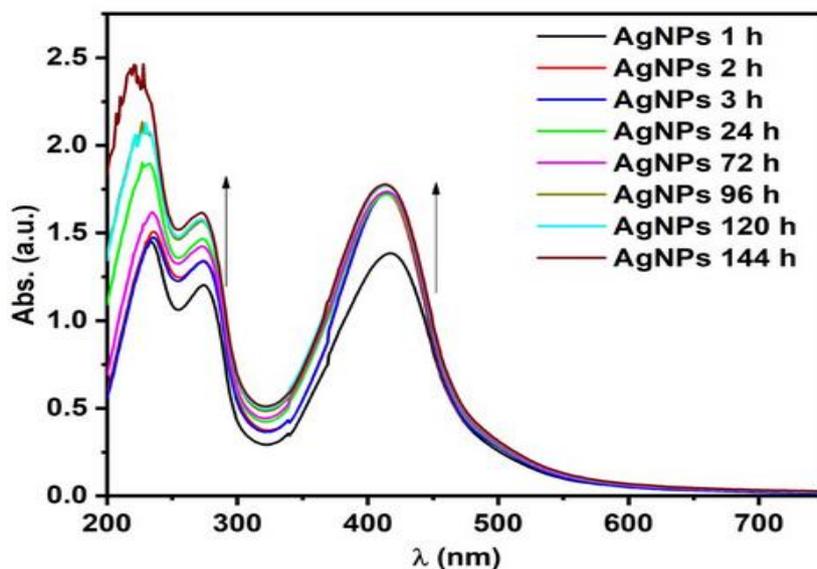
A eficiência do processo de formação de AgNPs nos poros do carvão ativado possivelmente tenha ocorrido, já que não apresentou formação de bandas nas regiões entre

400 nm e 500 nm atribuídas a formação de AgNPs. Desta forma, a impregnação em meios porosos com as AgNPs pode melhorar o desempenho das nanoestruturas, agilizando o processo de degradação dos pesticidas, já que o carvão ativado possui elevada porosidade assim como elevada área superficial, o qual pode ser utilizado como uma rota alternativa e promissora no que tange a retirada de poluentes. Este processo de impregnação é simples e não utiliza produtos tóxicos é de baixo custo além de não trazer danos à saúde e ao meio ambiente.

6.5 Processo de adsorção das AgNPs *ex situ*

A Figura 18 mostra o resultado da evolução das AgNPs, durante as três primeiras horas e posteriormente durante 5 dias. Assim podemos perceber que a evolução das AgNPs no decorrer da síntese foi realizada de forma eficiente, sendo que a região de formação das AgNPs segundo Sampaio e Viana, (2018) ocorre em torno de 380 nm a 500 nm, região que se mostra bastante evoluída.

Figura 18 - Formação de AgNPs



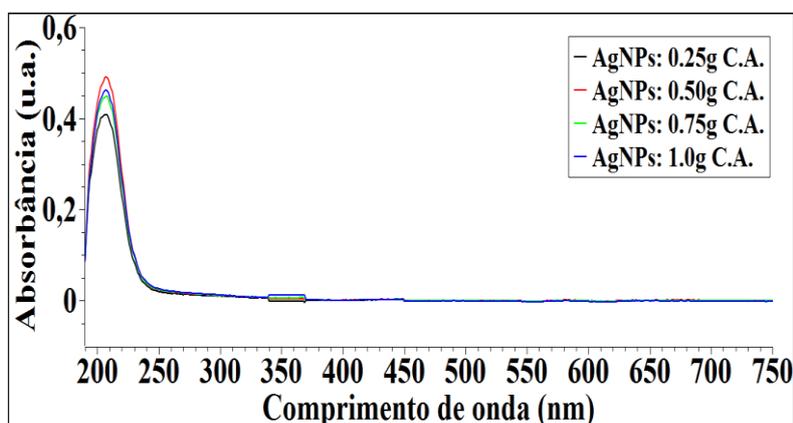
Fonte: O autor (2023).

As metodologias utilizadas no processo *ex situ* e *in situ* possivelmente levarão a formação de materiais com diferentes características morfológicas, já que no processo *ex situ* as AgNPs, formadas possivelmente estarão na superfície do carvão ativado, enquanto que no processo *in situ* possivelmente a formação das AgNPs, estarão dentro dos poros. Em geral os

adsorventes são usados para remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos. No entanto, o carvão ativado foi utilizado nesta etapa do trabalho para adsorção das nanopartículas de prata da solução, com o objetivo de utilizá-las como catalisador frente à degradação de pesticidas, o que possibilitará novas funções ao material híbrido formado.

A Figura 19 mostra que a extração das AgNPs foi bem sucedida, uma vez que a região de formação das AgNPs 400 nm, encontra-se sem picos de formação, predominando somente a região onde se encontram o grupo dos flavonoides em 200 nm. A eficiência do carvão ativado se dá por ser um ótimo adsorvente com poros e área superficial bem desenvolvida, além de possuir uma variedade de elementos químicos em sua superfície, como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio (Juang; Wu; Tseng, 2002).

Figura 19 - Adsorção das AgNPs após 10 minutos em carvão ativado



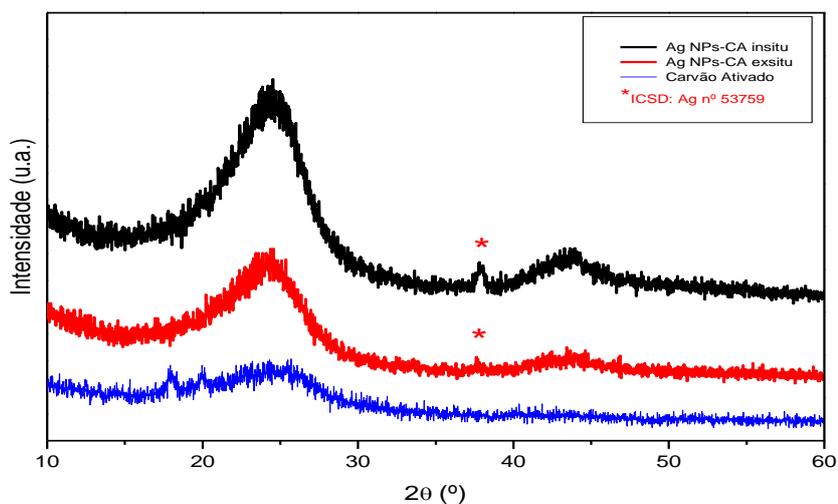
Fonte: O autor (2023).

6.6 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 20 ilustra os padrões de DRX do carvão ativado puro e das amostras de AgNPs-CA sintetizados pelo método *in situ* e *ex situ*.

Inicialmente analisa-se os difratogramas para as amostras AgNPs-CA *in situ* e *ex situ* e compara-se com os padrões do carvão ativado e o padrão para a prata metálica indexada de acordo com a Base de Dados das Estruturas de Cristais Inorgânicos de número 53759 (VEGARD, 1916).

Figura 20 - Difratoograma de raios X do carvão ativado puro e das amostras de AgNPs-CA *in situ* e *ex situ*



Fonte: O autor (2023).

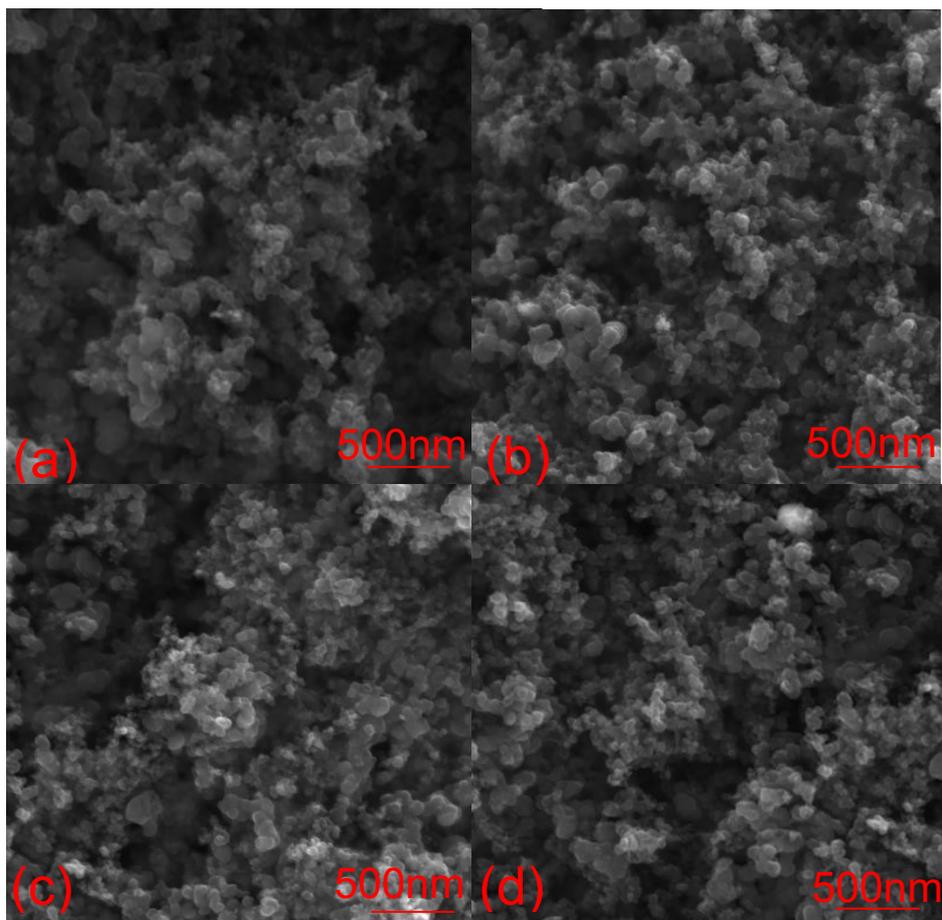
Observou-se a presença de um único pico de difração correspondente a fase cúbica da Ag em $38,1^\circ$ (2θ). Este pico, mostra-se mais intenso na amostra de Ag AgNPs-CA *in situ*. As amostras AgNPs-CA *in situ* e *ex situ* apresentam na região entre $20,30^\circ$ (2θ) e entre $40, 45^\circ$ (2θ) um deslocamento da linha de base característico da matéria orgânica (carvão ativado) amorfo.

6.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

As morfologias das amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A figura 21 mostra as imagens de MEV das amostras de AgNPs-CA *ex situ* (a-b) e das amostras AgNPs-CA *in situ* (c-d).

Observa-se nas imagens de MEV para amostras de AgNPs-CA *ex situ* e AgNPs-CA *in situ* uma morfologia semelhante para ambos os materiais. As amostras apresentaram uma morfologia de aglomerados arredondados.

Figura 21- Micrografias das amostras de AgNPs-CA *ex situ* (a-b) e das amostras AgNPs-CA *in situ* (c-d)

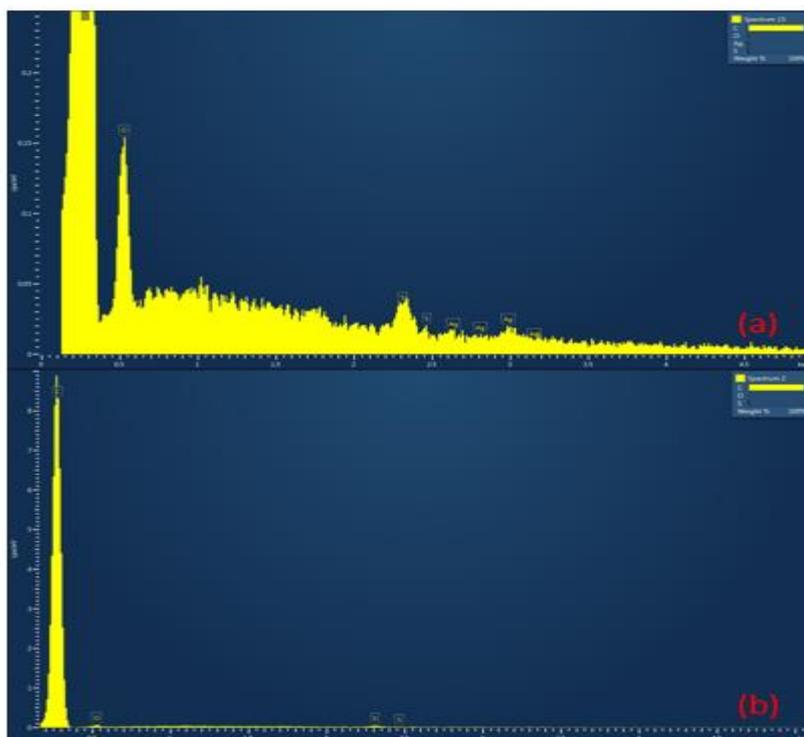


Fonte: O autor (2023).

Observa-se nas imagens de MEV para amostras de AgNPs-CA *ex situ* e AgNPs-CA *in situ* uma morfologia semelhante para ambos os materiais. As amostras apresentaram uma morfologia de aglomerados arredondados.

A composição e a distribuição dos elementos foram analisadas através dos espectros de EDS, os elementos presentes nas amostras desses materiais são mostrados na Figura 22.

Figura 22 - Espectro de EDS para as amostras de (a) AgNPs-CA *ex situ* e (b) AgNPs-CA *in situ*



Fonte: O autor (2023).

As nanopartículas de Ag foram identificadas entre 2 e 3,5 keV e somente na amostra de AgNPs-CA *ex situ* como observado na Figura 22 (a). Os demais elementos presentes nestes materiais (C, O e S) são constituintes da matéria orgânica do carvão ativado.

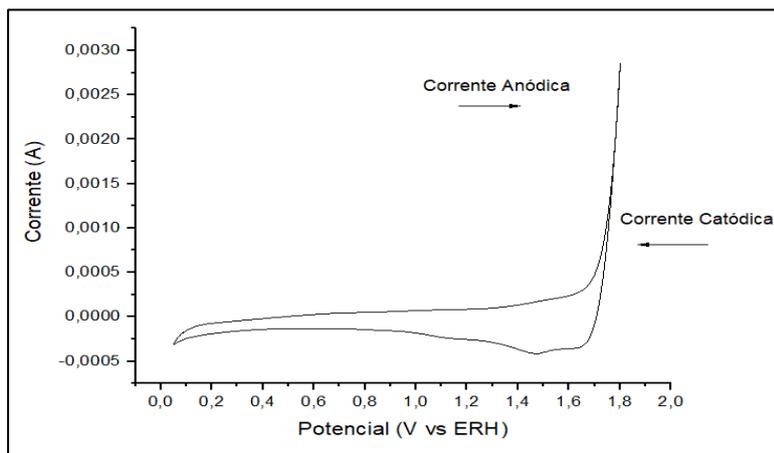
6.8 Voltametria cíclica

6.8.1 Perfil do eletrodo de trabalho (disco de ouro)

A figura 23 mostra a voltametria cíclica do disco de ouro para verificar se a superfície do eletrodo estava isenta de impurezas, pois o mesmo será usado em experimentos futuros como substrato para a deposição das AgNPs.

Como podemos observar, o voltamograma cíclico apresenta uma região que compreende um potencial que vai de 0,05 V a 1,8 V. Na varredura anódica ou varredura positiva, apresenta uma corrente constante que se inicia em 0,05 V a aproximadamente 1,7 V nesse intervalo não possui reações eletroquímicas, o que podemos inferir como efeito não faradáico.

Figura 23 - Voltamograma cíclico do eletrodo de Au realizada em meio alcalino KCl a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: O autor (2023).

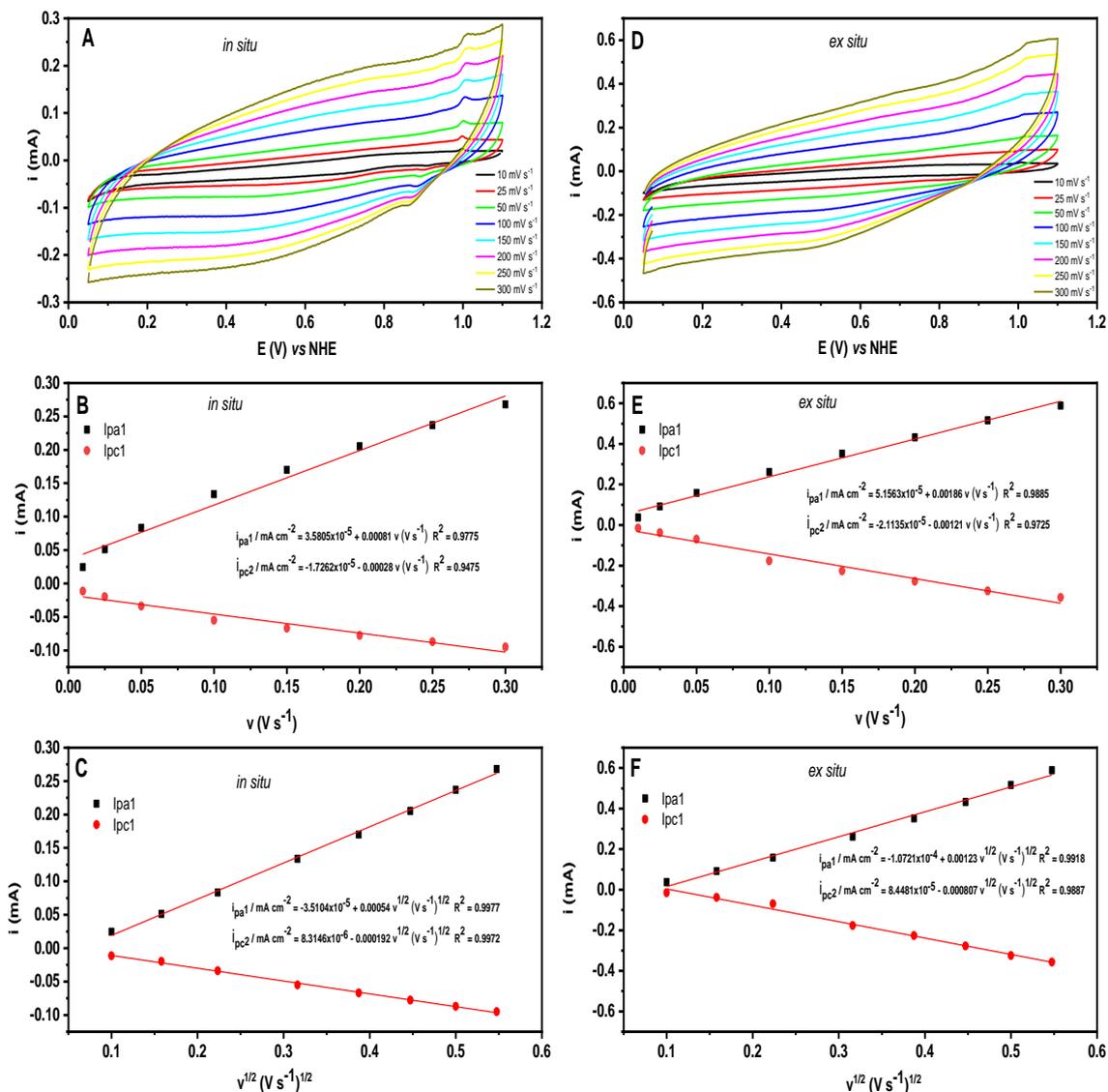
No que se referem à região que compreende a varredura catódica ou negativa, a redução dos compostos formados, óxidos e hidróxidos inicia 1,7 V até 1,4 V. Também podemos observar que não há transferência de massa na região que compreende a dupla camada elétrica que vai de 0,8 V a 0,4 V, ou seja, apresentam apenas correntes capacitivas correspondentes à acomodação dos íons e dipolos e assim não sendo observadas alterações até o fim do ciclo.

6. 8. 2 Perfis dos catalisadores *ex situ* e *in situ*

Na figura 24 mostramos o voltamograma cíclico dos eletrodos modificados com AgNPs@AC via método *in situ* e *ex situ* em pH 8,0 na ausência do pesticida deltametrina.

O voltamograma mostra um sinal em 1,0 V referente à oxidação de $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$ e a redução entre 0,9 e 0,8 V $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$. Entre 0,8 V a 0,05 V o voltamograma mostra corrente não faradáica, isto é, não há transferência de carga entre o catalisador e o eletrólito. Para o perfil do catalisador obtido via *in situ* observa-se um pico na região anódica que corresponde à oxidação da prata em torno de 0,8 V a 1,0 V. No sentido inverso redução, o que predomina é a região definida como não faradáica que se inicia em 1,1 V até 0,05 V.

Figura 24 - (a) Voltametria cíclica em diferentes velocidades de AgNPs *in situ* e *ex situ* (0.01, 0.025, 0.05, 0.04, 0.1, 0.15, 0.2, 0.250 e 0.3 V s⁻¹). (b, e) Corrente de pico *versus* velocidade de varredura (c, f) Corrente de pico *versus* raiz quadrada da velocidade de varredura



Fonte: O autor (2024).

Quando sujeitas a um ambiente eletroquímico, as AgNPs passam por um processo dinâmico de dissolução altamente influenciado por fatores como potencial elétrico, composição do eletrólito e tamanho das partículas. A dissolução eletroquímica ocorre à medida que os átomos de prata na superfície das nanopartículas perdem elétrons, transformando-se em íons de prata que se dispersam no meio. Este processo é regido por reações, onde a prata metálica é oxidada, resultando na liberação de íons de prata solúveis, conforme descrito nas reações abaixo:



O potencial eletroquímico padrão E^0 (Ag⁺/Ag) para a reação é 0.401 mV versus NHE. No entanto, alguns trabalhos mostraram que o E^0 (Ag⁺/Ag) pode ser alterado quando o tamanho da partícula do eletrodo atinge a escala nanométrica devido ao seu forte efeito de superfície (Plieth 1985; Grafov *et al.*, 2003; Redmond *et al.*, 2005; Yunfeng *et al.*, 2014).

Nesse contexto, partículas com menor tamanho mostra menor E^0 (Ag⁺/AgNP) e maior dissolução oxidativa em meio aquoso. Por outro lado, AgNPs grandes têm uma taxa de dissolução muito baixa (maior potencial eletroquímico de oxidação). Por exemplo, partículas pequenas com tamanho de 4,6 nm e 5,4 nm (com E^0 são 447 mV e 503 mV), e para partículas grandes com tamanho de 26,3 nm e 38,2 nm (E^0 são 760 mV e 781 mV), respectivamente (Ershov; Ershov, 2023).

Além do diâmetro das partículas, o grau de agregação influencia significativamente o potencial eletroquímico de oxidação da prata. A agregação favorece a formação na superfície metálica de óxidos e outros compostos protetores. Esse fenômeno é comum em nanopartículas de outros metais, principalmente o ouro. Notavelmente, para o ouro, o potencial de oxidação das AuNPs agregadas com diâmetros de 4 nm e 15 nm é deslocado para o lado positivo em 230 mV e 180 mV, respectivamente. Por outro lado, o potencial de oxidação não se altera para AuNPs agregadas com diâmetro ≥ 50 nm, as quais mantêm características de potencial do ouro a granel (Allen; Sharma; Zamborini, 2017).

As mudanças estão associadas à oxidação da superfície das AgNPs e ao aumento da carga positiva do agregado metálico. Como resultado, a densidade dos íons determinantes de potencial aumenta, a camada difusa é comprimida, contribuindo para a aproximação, aglomeração e agregação de partículas coloidais. Por exemplo, de acordo com Hedberg (2019), a oxidação de nanopartículas de prata com tamanhos de 20, 40 e 80 nm, obtidas em meio citrato, é acompanhada por um aumento acentuado em seu tamanho hidrodinâmico, sugerindo aglomeração e agregação.

Tais processos aumentaram a corrente diretamente com a velocidade de varredura, como mostrado nas Figuras 24 (a, d). Os gráficos de ip_c/ip_a vs. velocidade de varredura (v) apresentaram menor correlação linear Figuras 24 (b, e), quando comparado com os gráficos de corrente vs. raiz quadrada da velocidade Figuras 24 (c, f).

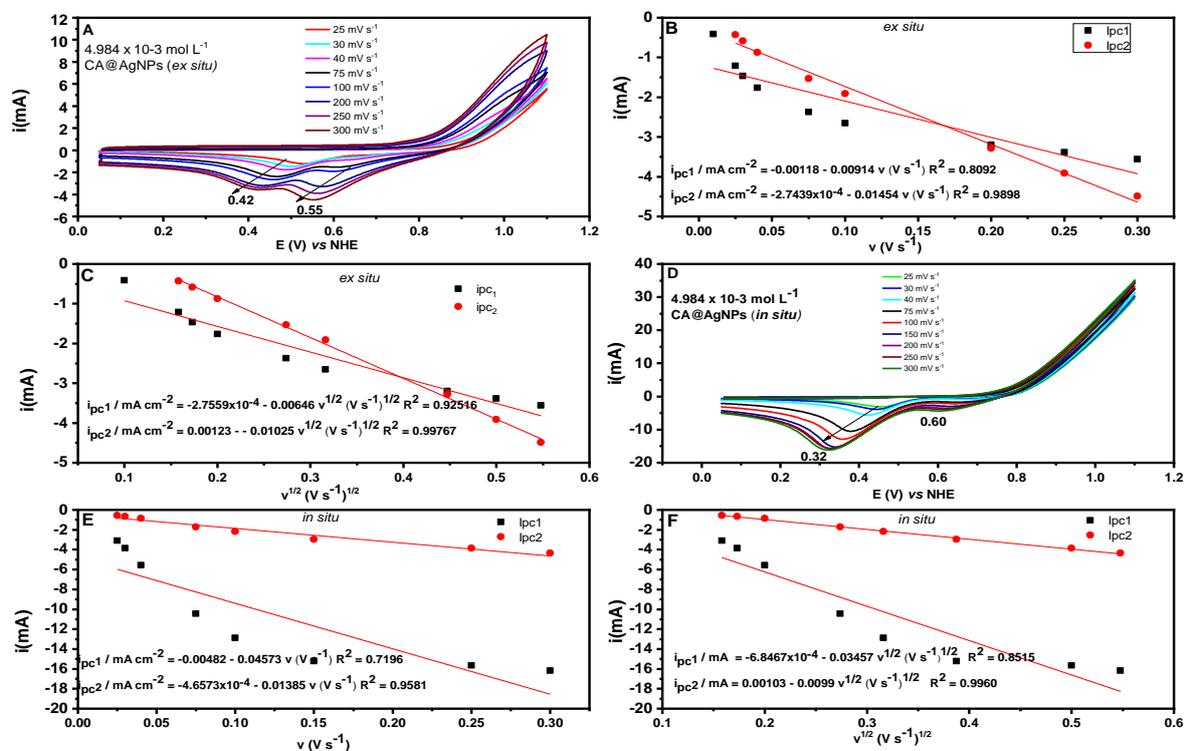
Isso sugere que os processos de oxidação-redução da AgNPs envolvem transferência

eletrônica controlada por difusão, indicando relativamente uma redução ou dificuldade na difusão de íons Ag^+ na superfície do eletrodo. O aumento linear na corrente de pico catódica com a raiz quadrada da taxa de varredura indica que a etapa de determinação do processo eletroquímico é governada pela difusão do composto deltametrina para o eletrodo. O aumento da velocidade de varredura promove maior fluxo de corrente, o que resulta em aumento da resistência à transferência de elétrons, forçando o deslocamento dos picos de corrente em direção a potenciais mais elevados. Este aumento na resistência está diretamente relacionado à difusão dos íons em solução, gerando uma redução ou dificuldade no transporte dos íons para a superfície catalítica em alta taxa de varredura (Bard *et al.*, 2001).

6. 8. 3 AgNPs suportadas em carvão ativado na degradação de pesticida

Para cada eletrodo, a voltametria cíclica foi realizada na presença de deltametrina em H_2O e pH 8.0 como mostrada na Figura 25.

Figura 25 - Voltamograma cíclico de deltametrina ($4.984 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) em $0,5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de KCl em pH 8.0



Fonte: O autor (2024)

A partir dos dados de voltametria cíclica em pH 8.0 e velocidade de varredura em 300 mVs^{-1} , identificou-se dois processos catódicos irreversíveis em 0.42 V ($i_{pc1} = -3.556 \text{ mA}$) e 0.55 V ($i_{pc2} = -4.491 \text{ mA}$) *vs* ERH para os eletrodos modificados com CA@AgNPs pelos métodos *ex situ* e em 0.32 V ($i_{pc1} = -16.177 \text{ mA}$) e 0.60 V ($i_{pc2} = -4.363 \text{ mA}$) *vs* ERH CA@AgNPs pelos métodos *in situ* atribuído aos processos do pesticida deltametrina, como reportados para outros trabalhos similares (Hardwick *et al.*, 2011; Herasymchuk *et al.*, 2016). Por fim, não foi observado picos anódicos em ambos os sistemas eletroquímicos na faixa de 0.8 a 1.0 V.

Tais processos aumentaram a corrente diretamente com a velocidade de varredura, como mostrado na Figura 25A. Os gráficos de i_{pc1}/i_{pc2} *vs.* velocidade de varredura (v) não apresentaram uma boa correlação linear Figuras 25 (b, f). Por outro lado, i_{pc1}/i_{pc2} *vs* $v^{1/2}$ mostrou correlação linear como mostrado nas equações da reta Figuras 25 (c, f): CA@AgNPs (*ex situ*): (i_{pc1}) [$i_{pc1} / \text{mA} = -2.7559 \times 10^{-4} - 0.00646 v^{1/2} (\text{V s}^{-1})^{1/2}$ $R^2 = 0.92516$]; (i_{pc2}) [$i_{pc2} / \text{mA} = 0.00123 - 0.01025 v^{1/2} (\text{V s}^{-1})^{1/2}$ $R^2 = 0.99767$]. CA@AgNPs (*in situ*): (i_{pc1}) [$i_{pc1} / \text{mA} = -6.8467 \times 10^{-4} - 0.03457 v^{1/2} (\text{V s}^{-1})^{1/2}$ $R^2 = 0.8515$]; (i_{pc2}) [$i_{pc2} / \text{mA} = 0.00103 - 0.0099 v^{1/2} (\text{V s}^{-1})^{1/2}$ $R^2 = 0.9960$].

Isso sugere que a redução eletroquímica da deltametrina é irreversível e envolve transferência eletrônica controlada por difusão, indicando relativamente uma redução ou dificuldade na difusão de íons Ag^+ na superfície do eletrodo. O aumento linear na corrente de pico catódica com a raiz quadrada da taxa de varredura indica que a etapa de determinação do processo eletroquímico é governada pela difusão do composto deltametrina para o eletrodo. O aumento da velocidade de varredura promove maior fluxo de corrente, o que resulta em aumento da resistência à transferência de elétrons, forçando o deslocamento dos picos de corrente em direção a potenciais mais elevados. Este aumento na resistência está diretamente relacionado à difusão dos íons em solução, gerando uma redução ou dificuldade no transporte dos íons para a superfície catalítica em alta taxa de varredura (Bard *et al.*, 2001).

6.9 Estudo do potencial alelopático

A alelopatia refere-se à capacidade de certas plantas liberarem substâncias químicas no ambiente, afetando o crescimento e o desenvolvimento de outras plantas ao seu redor. Assim, o efeito alelopático de diferentes concentrações do extrato e das nanopartículas de

prata mediadas por extrato de guaraná foram testadas sobre sementes de maxixe (Tabela 1) e coentro (Tabela 2).

Tabela 1: EA: Extrato aquoso, Extrato + Nanopartícula: (Ext. AgNPs): H₂O: controle com água destilada, Tween 1%: controle com tween, % G: porcentagem de germinação, TMG: tempo médio de germinação, VG: velocidade média de germinação, IVG: vigor pelo índice de velocidade de germinação, CMR: comprimento médio da raiz primária. Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Tratamento	Concentração	% G	TMG	VG	IVG	CMR
Extrato Aquoso	0,1%	65,0bc	4,597333c	0,271133a	3,790433ab	13,602367ab
(EA)	1%	45,0ab	4,22825c	0,25a	2,8575ab	11,4775a
Extrato+ Nanopartículas	0,1%	88,0c	3,687 bc	0,2637a	5,73062b	24,59408 bc
(Ext.AgNPs)	1%	12,5 ^a	2,5625ab	0,219425a	0,749825a	5,925a
H₂O	-	92,5c	2,10175a	0,49225b	11,583c	17,34295abc
Tween	1%	97,5c	1,865a	0,540125b	13,145825c	26,683125c

Fonte: O autor (2023).

Tabela 2: EA: Extrato aquoso, Extrato+ Nanopartícula: (Ext. Ag NP): H₂O: controle com água destilada, Tween 1%: controle com tween, % G: porcentagem de germinação, TMG: tempo médio de germinação, VG: velocidade média de germinação, IVG: vigor pelo índice de velocidade de germinação, CMR: comprimento médio da raiz primária. Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Tratamento	Concentração	% G	TMG	VG	IVG	CMR
Extrato Aquoso	0,1%	86,25b	6,13675ab	0,161925b	2,974575b	44,90375b
(EA)	1%	28,75 ^a	7,97565b	0,110725ab	0,61515a	5,72475a
Extrato+ Nanopartículas	0,1%	66,25b	8,06395b	0,145625b	2,09275b	45,84465b
(Ext.AgNPs)	1%	21,25 ^a	4,81ab	0,051875a	0,45925a	2,23175a
H₂O	-	81,25b	4,01ab	0,24975c	4,34975c	68,6852b
Tween	1%	82,5b	3,831575a	0,265525c	4,012c	39,11755b

Fonte: O autor (2023).

O efeito alelopático do extrato aquoso da nanopartícula de prata mediada pelo extrato aquoso de *Paulinia cupana* foram testados sob a cultivares de *Cucumis anguria* L (maxixe) e

Coriandrum sativum (coentro), por serem sementes de alta sensibilidade e de boa germinação (Amaro, *et al.*, 2021).

Tanto o extrato aquoso quanto a nanopartícula mediada por extrato de *Paullinia cupana* influenciaram na porcentagem de germinação, no tempo médio de germinação, na velocidade média de germinação, no vigor pelo índice de velocidade de germinação e no comprimento médio da raiz primária das sementes de maxixe e de coentro.

Em comparação aos tratamentos controles (H₂O indicado na tabela por -), a taxa de germinação das sementes de maxixe e de coentro não sofreu alteração significativa quando estas foram submetidas à concentração de 0,1% de Extrato aquoso, da nanopartícula de prata mediada por *Paulinia cupana*. As sementes de maxixe e de coentro mostraram-se sensíveis à concentração de 1%, assim conforme a solução inicial estando concentrada e não diluída esta afetou diretamente o processo de germinação das sementes.

No 1º tratamento utilizando o extrato aquoso na concentração de 1% notou-se uma diminuição na germinação das sementes de maxixe e de coentro este resultado foi inferior ao da exposição das sementes com a nanopartícula de prata mediada por extrato de *Paullinia cupana*. As sementes de maxixe e de coentro apresentaram sensibilidade ao tratamento com o extrato aquoso e com a nanopartícula de prata mediada pelo extrato de *Paullinia cupana*, pois, na concentração de 1 % ocorreu uma diminuição de germinação de 50% para as sementes de maxixe e no segundo tratamento ocorreu uma diminuição de germinação de cerca de 80% para as sementes de coentro, todavia nota-se que as sementes apresentaram sensibilidade ao tratamento utilizado.

O tempo médio de germinação (TMG) corresponde diretamente no qual as sementes levaram para germinar em função da concentração dos tratamentos as quais foram expostas. Essa variável teve seus valores acrescidos significativamente na presença dos tratamentos, pois, no tratamento com o extrato aquoso e da nanopartícula mediada por *Paullinia cupana* foram superiores ao tratamento com extrato aquoso e extrato contendo a nanopartícula, este parâmetro apresentou-se acrescido apenas nas sementes de maxixe, sendo diferente dos valores do coentro, isto pode estar associado ao fato de que o coentro por ser uma espécie aromática, pode apresentar algum marcador, ou substância responsável por apresentar esta atividade bioativa, uma vez que os padrões para realização do ensaio de germinação devem ser obedecidos corretamente.

Outro parâmetro analisado neste trabalho foi a velocidade média de germinação das sementes, um parâmetro inversamente proporcional ao tempo médio de germinação e nas sementes de maxixe e de coentro observou-se que os tratamentos contendo extrato reduziram

drasticamente a velocidade média de germinação para aproximadamente metade dos valores observados nos tratamentos controles diferente dos resultados obtidos na solução aquosa de nitrato de prata onde os resultados obtidos foram superiores e corroboram com os resultados obtidos por Yin *et al*, (2012) que avaliaram que as AgNPs revestidas com goma arábica reduziram a taxa de germinação de em *Scirpus cyperinus* (gramínea), *Juncus effusus* (junco-solto) e *Persea americana* (louro-abacate), mas aumentaram diretamente o processo de velocidade de germinação em sementes de *Allium fistulosum* (cebolinha).

O vigor das sementes de maxixe e de coentro foi determinado por meio do índice de velocidade de germinação (IVG), assim, a redução no valor dessa variável em relação às testemunhas indica um índice de menor vigor das sementes. Os tratamentos em 1% e 0,1% de extrato e de nanopartícula mediada por extrato de *Paulinia cupana* reduziram significativamente o vigor das sementes de maxixe e de coentro.

Quanto ao Comprimento Médio Radicular as plântulas germinadas apresentaram CMR inferior ao tratamento utilizando a água nos tratamentos de 1% e 0,1% e no tratamento contendo a nanopartícula de prata mediada por extrato de *Paulinia cupana* estes resultados foram diferentes para o teste contendo sementes de coentro, estes resultados corroboram com os obtidos por Seif *et al*, (2011) que ao utilizarem nanopartículas de prata de tamanho de 25 nm em *Borago officinalis* (borrage) favoreceram o desenvolvimento da planta e das partes aéreas e comprimento radicular assim como Kumari *et al*, (2009) avaliou o potencial genotóxico de nanopartículas de prata sobre *Allium cepa* (cebola).

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através da familiaridade prévia com a composição química do guaraná (*Paullinia cupana*), obtida por meio de estudos sobre este extrato vegetal, juntamente com os dados provenientes da espectroscopia eletrônica UV-Vis, foi viável identificar grupos potencialmente reativos de compostos orgânicos participantes no processo de redução dos íons prata para a formação de AgNPs.

A investigação dos efeitos dos parâmetros físico-químicos na síntese de AgNPs por meio de extrato aquoso de guaraná foi conduzida em pH 9 e temperaturas de 30 e 60 °C. O aumento da temperatura é um fator que influencia diretamente a formação de AgNPs para tempos mais reduzidos, embora nesse trabalho a quantidade de AgNPs formadas não tenha sido suficiente para suprir a necessidade do experimento, optou-se por utilizar a síntese de

AgNPs em temperatura ambiente já, que apresentaram maiores taxas de formação de nanopartículas.

A espectroscopia UV-Vis teve máximo de comprimento de onda em 410 nm os resultados obtidos sugerem AgNPs do tipo esférico. Os resultados da difração de raios-X identificaram pico de difração correspondente a fase cúbica da prata, mais intenso para amostras de AgNPs/CA para o processo *in situ*. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura apresentaram morfologia de aglomerados arredondados e a Espectroscopia de Energia Dispersiva identificaram AgNPs/CA somente no processo *ex situ*.

Os dados das análises eletroquímica sugere que os processos de oxidação-redução da AgNPs envolvem transferência eletrônica controlada por difusão, indicando relativamente uma redução ou dificuldade na difusão de íons Ag^+ na superfície do eletrodo.

A redução eletroquímica da deltametrina é irreversível e envolve transferência eletrônica controlada por difusão, indicando relativamente uma redução ou dificuldade na difusão de íons Ag^+ na superfície do eletrodo. O aumento linear na corrente de pico catódica com a raiz quadrada da taxa de varredura indica que a etapa de determinação do processo eletroquímico é governada pela difusão do composto deltametrina para o eletrodo.

Para o teste alelopático, as AgNPs mediadas por extrato de guaraná *Paullinia cupana*, apresentaram auto potencial de efeito alelopático nas sementes de maxixe e coentro, retardando seus crescimentos.

7.1 Perspectivas Futuras

Os resultados foram considerados satisfatórios, embora tenha muito que se entender sobre o comportamento das AgNPs/CA no sistema eletroquímico para degradação de pesticida e no efeito alelopático que as AgNPs exercem sobre outras plantas.

Portanto, é imprescindível conduzir mais experimentos a fim de obter resultados mais sólidos sobre o assunto. Isso inclui realizar um teste de dessorção para investigar a interação entre o carvão ativado e as nanopartículas, determinando se esse sistema é reversível ou irreversível em um sistema por batelada e contínuo; além de estudar o uso das nanopartículas de prata na alelopátia para o controle de plantas daninhas.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, André et al. Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Química Nova**, v. 30, p. 623-628, 2007.
- AHMED, Shakeel et al. A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: a green expertise. **Journal of advanced research**, v. 7, n. 1, p. 17-28, 2016.
- AL-AHMADI, Mona Saud. Pesticides, anthropogenic activities, and the health of our environment safety. In: **Pesticides-use and misuse and their impact in the environment**. IntechOpen, 2019.
- ALLEN, Stacy L.; SHARMA, Jay N.; ZAMBORINI, Francis P. Aggregation-dependent oxidation of metal nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 37, p. 12895-12898, 2017.
- ALMATROUDI, Ahmad. Silver nanoparticles: Synthesis, characterisation and biomedical applications. **Open life sciences**, v. 15, n. 1, p. 819-839, 2020.
- ALMEIDA, Lucio C.; SILVA, Bianca F.; ZANONI, Maria VB. Combined photoelectrocatalytic/electro-Fenton process using a Pt/TiO₂NTs photoanode for enhanced degradation of an azo dye: a mechanistic study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 734, p. 43-52, 2014.
- AMARO, G. B et al. Recomendações técnicas para o cultivo de abóboras e morangas. 2021.
- AMENDOLA, Vincenzo; BAKR, Osman M.; STELLACCI, Francesco. A study of the surface plasmon resonance of silver nanoparticles by the discrete dipole approximation method: effect of shape, size, structure, and assembly. **Plasmonics**, v. 5, n. 1, p. 85-97, 2010.
- AMIRJANI, Amirmostafa; FATMEHSARI, Davoud Haghshenas. Colorimetric detection of ammonia using smartphones based on localized surface plasmon resonance of silver nanoparticles. **Talanta**, v. 176, p. 242-246, 2018.
- AMORIM, Camila Costa de; LEÃO, Mônica Maria Diniz; MOREIRA, Regina de Fátima Peralta Muniz. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, p. 543-550, 2009.
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/9446f78047458c8895a3d53fbc4c6735/D06++Deltametrina.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em: 27 jun. 2023.

ARAÚJO, Grazielle Rodrigues et al. Potencial alelopático de óleo de eucalyptus e de Capim citronela no controle de plantas daninhas. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 5, p. 44248-44256, 2021.

ARIMI, Milton M. Modified natural zeolite as heterogeneous Fenton catalyst in treatment of recalcitrants in industrial effluent. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 27, n. 2, p. 275-282, 2017.

BARD, Allen J. et al. Fundamentals and applications. **Electrochemical methods**, v. 2, n. 482, p. 580-632, 2001.

BECERRIL-ESTRADA, V. et al. Study of TiO₂/Ti₄O₇ photo-anodes inserted in an activated carbon packed bed cathode: towards the development of 3D-type photo-electro-Fenton reactors for water treatment. **Electrochimica acta**, v. 340, p. 135972, 2020.

BOASQUÍVIS, Patrícia Ferreira et al. Guarana (*Paullinia cupana*) extract protects *Caenorhabditis elegans* models for Alzheimer disease and Huntington disease through activation of antioxidant and protein degradation pathways. **Oxidative medicine and cellular longevity**, v. 2018, 2018.

BRAGA, I. A; VALLE, D. *Aedes aegypti*: insecticides: mechanisms of action and resistance. *Epidemiol. Serv. Saúde*, Brasília, v. 16, n. 4, dez. 2007.

BRAIBANTE, Mara Elisa Fortes; ZAPPE, Janessa Aline. A química dos agrotóxicos. **Química nova na escola**, v. 34, n. 1, p. 10-15, 2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Regras para análise de sementes**. p. 399, Brasília, 2009.

BRONDANI, Vivian De Franceschi et al. Agrotóxicos e saúde de trabalhadores rurais: tendências da produção científica no Brasil. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 9, p. e950998258-e950998258, 2020.

BRUGNERA, Michelle Fernanda et al. Inactivation and disposal of by-products from *Mycobacterium smegmatis* by photoelectrocatalytic oxidation using Ti/TiO₂-Ag nanotube electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 85, p. 33-41, 2012.

BRUGUERA-CASAMADA, Carmina et al. Advantages of electro-Fenton over electrocoagulation for disinfection of dairy wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 376, p. 119975, 2019.

BORRALHO, Teresa da Silva et al. **As aplicações da prata na nanotecnologia farmacêutica**. Dissertação (Mestrado em Ciências e tecnologia da saúde) – Universidade Lusófona de humanidades e tecnologias. Lisboa. 2017.

CADONÁ, Francine C. et al. Guaraná, a highly caffeinated food, presents in vitro antitumor activity in colorectal and breast cancer cell lines by inhibiting AKT/mTOR/S6K and MAPKs pathways. **Nutrition and cancer**, v. 69, n. 5, p. 800-810, 2017.

CARRICO, Amanda. Nanomateriais semicondutores aplicados na fabricação de dispositivos eletroquímicos. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia. São Carlos, 2019.

CHAKI, Nirmalya Kumar et al. Size dependent redox behavior of monolayer protected silver nanoparticles (2–7 nm) in aqueous medium. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 6, n. 6, p. 1304-1309, 2004.

CHUGH, Heerak et al. Role of gold and silver nanoparticles in cancer nano-medicine. **Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology**, v. 46, n. sup1, p. 1210-1220, 2018.

COSTA, GABRIELA; CANGERANA, F. Estudo do processo oxidativo avançado como uma alternativa tecnológica e eficaz no tratamento de efluentes. **Revista Eletrônica de Tecnologia e Cultura**, v. 19, p. 63-84, 2016.

DABULICI, Cristina Monica; SÂRBU, Ionela; VAMANU, Emanuel. The bioactive potential of functional products and bioavailability of phenolic compounds. **Foods**, v. 9, n. 7, p. 953, 2020.

DAGHRIR, Rimeh; DROGUI, Patrick; ROBERT, Didier. Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 238, p. 41-52, 2012.

DE CARVALHO, Francisco Allan L. et al. Effect of guarana (*Paullinia cupana*) seed and pitanga (*Eugenia uniflora* L.) leaf extracts on lamb burgers with fat replacement by chia oil emulsion during shelf life storage at 2 C. **Food Research International**, v. 125, p. 108554, 2019.

DE FRANCISCO, Elena Villena; GARCÍA-ESTEPA, Rosa M. Nanotechnology in the agrofood industry. **Journal of Food Engineering**, v. 238, p. 1-11, 2018.

DE MEDEIROS, J. A. D. et al. Allelopathic potential of leaf extract of *Poincianella pyramidalis* (Tul.) LP Queiroz and *Mimosa tenuiflora* Willd. on germination of *Mimosa*

caesalpinifolia Benth. seeds. **Revista de Ciências Agrárias (Portugal)**, v. 41, n. 4, p. 1036-1043, 2018.

DE SOUZA, Thayana Cruz et al. Acute toxicity of deltamethrin to Amazonian freshwater fish. **Toxicology and Environmental Health Sciences**, v. 12, p. 149-155, 2020.

DEWIL, Raf et al. New perspectives for advanced oxidation processes. **Journal of environmental management**, v. 195, p. 93-99, 2017.

DEZOTTI, Márcia. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos: Volume 5 da Série Escola Piloto de Engenharia Química**. Editora E-papers, 2008.

ERSHOV, Boris; ERSHOV, Vadim. Electrochemical Mechanism of Oxidative Dissolution of Silver Nanoparticles in Water: Effect of Size on Electrode Potential and Solubility. **Nanomaterials**, v. 13, n. 13, p. 1907, 2023.

EUSTIS, Susie; EL-SAYED, Mostafa A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical society reviews**, v. 35, n. 3, p. 209-217, 2006.

FENG, Jin et al. Facile synthesis silver nanoparticles on different xerogel supports as highly efficient catalysts for the reduction of p-nitrophenol. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 520, p. 743-756, 2017.

FLORES, Araceli Verônica et al. Organoclorados: um problema de saúde pública. **Ambiente & Sociedade**, v. 7, p. 111-124, 2004.

FREITAS, Renata MP et al. Tebuconazole-induced toxicity and the protective effect of Ficus carica extract in Neotropical fruit-eating bats. **Chemosphere**, v. 275, p. 129985, 2021.

GARCÍA-ESPINOZA, Josué Daniel et al. Photo-assisted electrochemical advanced oxidation processes for the disinfection of aqueous solutions: A review. **Chemosphere**, v. 274, p. 129957, 2021.

GOMES, Hiago de O. et al. A socio-environmental perspective on pesticide use and food production. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 197, p. 110627, 2020.

GRAFOV, B. M. et al. Connection of the generalized Shuttleworth equation for the elastic spherical electrode with the Laplace formula and the Gibbs adsorption equation. **Electrochimica acta**, v. 48, n. 5, p. 581-587, 2003.

HARDWICK, Helen C. et al. Structural, spectroscopic and redox properties of uranyl complexes with a maleonitrile containing ligand. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 22, p. 5939-5952, 2011.

HEDBERG, Jonas; BLOMBERG, Eva; ODNEVALL WALLINDER, Inger. In the search for nanospecific effects of dissolution of metallic nanoparticles at freshwater-like conditions: A critical review. **Environmental science & technology**, v. 53, n. 8, p. 4030-4044, 2019.

HERASYMCHUK, Khrystyna et al. Synthesis and electronic structure determination of uranium (VI) ligand radical complexes. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 31, p. 12576-12586, 2016.

HERNÁNDEZ, Antonio F.; PARRÓN, Tesifón; ALARCÓN, Raquel. Pesticides and asthma. **Current opinion in allergy and clinical immunology**, v. 11, n. 2, p. 90-96, 2011.

HIRATA, Daniely Bindaco et al. Efeito alelopático do óleo essencial de *Cymbopogon nardus* e extrato de *Annona muricata* na germinação de *Bidens pilosa* e *Megathyrus maximus*. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 41, n. 3, p. 712-728, 2018.

HUANG, Chia-Chi; CHEN, Wenlung. A SERS method with attomolar sensitivity: a case study with the flavonoid catechin. **Microchimica Acta**, v. 185, n. 2, p. 1-8, 2018.

HUSSAIN, Mubashir et al. Applications of plant flavonoids in the green synthesis of colloidal silver nanoparticles and impacts on human health. **Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science**, v. 43, n. 3, p. 1381-1392, 2019.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. Disponível em: **51| Revista Ambientes em Movimento** <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletins-anuais>>. Acesso em: Out. 2023.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *SIDRA* - Sistema IBGE de Recuperação Automática. **Produção agrícola municipal. Área plantada (hectares). Lavouras temporárias**. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1612>>. Acesso em: Out. 2023.

JAIN, Siddhant; MEHATA, Mohan Singh. Medicinal plant leaf extract and pure flavonoid mediated green synthesis of silver nanoparticles and their enhanced antibacterial property. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 1-13, 2017.

JANKOWSKA, Magdalena; ŁOZOWICKA, Bożena; KACZYŃSKI, Piotr. Comprehensive toxicological study over 160 processing factors of pesticides in selected fruit and vegetables

after water, mechanical and thermal processing treatments and their application to human health risk assessment. **Science of the total environment**, v. 652, p. 1156-1167, 2019.

JAVED, B. et al. Optimization, characterization and antimicrobial activity of silver nanoparticles against plant bacterial pathogens phyto-synthesized by *Mentha longifolia*. **Materials Research Express**, v.7, n.8, artigo 085406, 2020.

JIN, Rongchao et al. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. **science**, v. 294, n. 5548, p. 1901-1903, 2001.

KAUR, Rajveer et al. Pesticides classification and its impact on environment. **Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci**, v. 8, n. 3, p. 1889-1897, 2019.

KIM, Ki-Hyun; KABIR, Ehsanul; JAHAN, Shamin Ara. Exposure to pesticides and the associated human health effects. **Science of the total environment**, v. 575, p. 525-535, 2017.

KUMARI, Mamta; MUKHERJEE, A.; CHANDRASEKARAN, N. Genotoxicity of silver nanoparticles in *Allium cepa*. **Science of the total environment**, v. 407, n. 19, p. 5243-5246, 2009.

LI, Meng; LIU, XingYu; FENG, XiZeng. Cardiovascular toxicity and anxiety-like behavior induced by deltamethrin in zebrafish (*Danio rerio*) larvae. **Chemosphere**, v. 219, p. 155-164, 2019.

LIMA, A. K. O. et al. Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Amazon Fruits. **International Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, n. 3, p. 179-188, 2019.

MACHADO, Kamilla Nunes et al. A rapid simultaneous determination of methylxanthines and proanthocyanidins in Brazilian guaraná (*Paullinia cupana* Kunth.). **Food chemistry**, v. 239, p. 180-188, 2018.

MACHADO, Kamilla Nunes et al. TNF- α inhibition, antioxidant effects and chemical analysis of extracts and fraction from Brazilian guaraná seed powder. **Food Chemistry**, v. 355, p. 129563, 2021.

MALDANER, Daíse Raquel et al. Interaction between low-level laser therapy and Guarana (*Paullinia cupana*) extract induces antioxidant, anti-inflammatory, and anti-apoptotic effects and promotes proliferation in dermal fibroblasts. **Journal of cosmetic dermatology**, v. 19, n. 3, p. 629-637, 2020.

MENDES, Thaíse Maria Nogueira et al. Guaraná (*Paullinia cupana*) catechins and procyanidins: Gastrointestinal/colonic bioaccessibility, Caco-2 cell permeability and the impact of macronutrients. **Journal of functional foods**, v. 55, p. 352-361, 2019.

MÉNDEZ-DÍAZ, J. et al. Advanced oxidation of the surfactant SDBS by means of hydroxyl and sulphate radicals. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 300-306, 2010.

MICO, Maria M. et al. Comparison between ozonation and photo-fenton processes for pesticide methomyl removal in advanced greenhouses. **Ozone: science & engineering**, v. 32, n. 4, p. 259-264, 2010.

MOCK, J. J. et al. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. **The Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 15, p. 6755-6759, 2002.

MOKHTAR, MA Mohd et al. Green synthesis of silver nanoparticles doped activated carbon for Rhodamine B dye adsorption. In: **Journal of Physics: Conference Series**. IOP Publishing, p. 012010, 2022.

MONTANHA, Francisco Pizzolato; PIMPÃO, Cláudia Turra; TITULAR-PUCPR, Médica Veterinária. Efeitos toxicológicos de piretróides (cipermetrina e deltametrina) em peixes-Revisão. **Revista científica eletrônica de medicina veterinária**, v. 9, n. 18, p. 1-58, 2012.

MOSAVINIYA, M. et al. Facile green synthesis of silver nanoparticles using *Crocus haussknechtii* Bois bulb extract: Catalytic activity and antibacterial properties. **Colloid and Interface Science Communications**, v. 33, artigo 100211, 2019.

MOSTAFALOU, Sara; ABDOLLAHI, Mohammad. Pesticides and human chronic diseases: evidences, mechanisms, and perspectives. **Toxicology and applied pharmacology**, v. 268, n. 2, p. 157-177, 2013.

MULFINGER, Lorraine et al. Synthesis and study of silver nanoparticles. **Journal of chemical education**, v. 84, n. 2, p. 322, 2007.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais. 1. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, p 282. 2017.

NIEMANN, L.; SIEKE, C.; PFEIL, R.; SOLECKI, R. A critical review of glyphosate findings in human urine samples and comparison with the exposure of operators and consumers. **Journal fur Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit**, v. 10, p. 3–12, 2015.

NINA, Natasha Veruska dos Santos et al. Phytochemistry divergence among guarana genotypes as a function of agro-industrial characters. **Crop science**, v. 61, n. 1, p. 443-455, 2021.

NOGUEIRA, Rodrigo Botinelly et al. Green synthesis of silver nanoparticles using extract of seed skins of guaraná (Paullinia cupana). Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós- graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2022.

NOVAKI, L. P. *et al.* Analysis of Consumer Products: Demonstrating the Power of LC-MS/MS for the Simultaneous Analysis of Caffeine and Other Methylxanthines in Guaraná Fruit Powder Extract. **Journal of Chemical Education**, v. 98, n. 6, p. 2083-2089, 2021.

OPPENLÄNDER, Thomas. **Photochemical purification of water and air: advanced oxidation processes (AOPs)-principles, reaction mechanisms, reactor concepts**. John Wiley & Sons, 2007.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. 4ª ed., São Paulo: Cengage Learning, p. 365 – 398, 2010.

PATEIRO, Mirian et al. Guarana seed extracts as a useful strategy to extend the shelf life of pork patties: UHPLC-ESI/QTOF phenolic profile and impact on microbial inactivation, lipid and protein oxidation and antioxidant capacity. **Food Research International**, v. 114, p. 55-63, 2018.

PIGNATI, Wanderlei; OLIVEIRA, Noemi Pereira; SILVA, Ageo Mário Cândido da. Vigilância aos agrotóxicos: quantificação do uso e previsão de impactos na saúde-trabalho-ambiente para os municípios brasileiros. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 19, p. 4669-4678, 2014.

PLIETH, W. J. The work function of small metal particles and its relation to electrochemical properties. **surface science**, v. 156, p. 530-535, 1985.

PRATHNA, T. C. et al. Biomimetic synthesis of silver nanoparticles by Citrus limon (lemon) aqueous extract and theoretical prediction of particle size. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 82, n. 1, p. 152-159, 2011.

PUTNAM, Alan R.; DUKE, S. O. **Weed allelopathy**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1985.

QU, Xiaolei; ALVAREZ, Pedro JJ; LI, Qilin. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. **Water research**, v. 47, n. 12, p. 3931-3946, 2013.

RIBEIRO, Carolyne Rodrigues. **Síntese verde de nanopartículas de prata mediadas por extratos de Paullinia cupana (guaraná)**. Dissertação (Mestrado em Ciência e tecnologia) – Universidade Federal do Amazonas. Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologia para Recursos Amazônicos, Itacoatiara- AM. 2023.

RIBEIRO, Gabriele Simas et al. Síntese de nanopartículas de prata mediada por extratos aquosos de açaí (Euterpe oleracea). Dissertação (Mestrado em Ciência e tecnologia) – Universidade Federal do Amazonas. Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologia para Recursos Amazônicos, Itacoatiara- AM. 2022.

REDMOND, Peter L.; HALLOCK, Alex J.; BRUS, Louis E. Electrochemical Ostwald ripening of colloidal Ag particles on conductive substrates. **Nano letters**, v. 5, n. 1, p. 131-135, 2005.

ROBERT, Didier. Photosensitization of TiO₂ by M_xO_y and M_xS_y nanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications. **Catalysis Today**, v. 122, n. 1-2, p. 20-26, 2007.

RODRIGUES PINTO, Marco Antônio. Guaraná: alguns aspectos da produção e da comercialização. **Revista de Política Agrícola**, v. 7, n. 1, p. 44-49, 2012.

RODRIGUEZ-AMAYA, Delia B. et al. **A guide to carotenoid analysis in foods**. Washington: ILSI press, 2001.

SAMPAIO, Sandra; VIANA, Júlio C. Production of silver nanoparticles by green synthesis using artichoke (*Cynara scolymus* L.) aqueous extract and measurement of their electrical conductivity. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 9, n. 4, p. 045002, 2018.

SANDHU, Sardul Singh; SHUKLA, Harshita; SHUKLA, Shyamji. Biosynthesis of silver nanoparticles by endophytic fungi: Its mechanism, characterization techniques and antimicrobial potential. **African Journal of Biotechnology**, v. 16, n. 14, p. 683-698, 2017.

SANTANA, Ádina L.; MACEDO, Gabriela A. Effects of hydroalcoholic and enzyme-assisted extraction processes on the recovery of catechins and methylxanthines from crude and waste seeds of guarana (*Paullinia cupana*). **Food chemistry**, v. 281, p. 222-230, 2019.

SANTOS, MAT Dos; AREAS, Miguel Arcanjo; REYES, Felix Guillermo Reyes. Piretróides—uma visão geral. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 18, n. 3, p. 339-349, 2008.

SANTOS, Sidney Souza dos et al. **Síntese de nanopartículas de prata mediadas por extratos vegetais de *Astrocaryum aculeatum***. Dissertação (Mestrado em Ciência e

tecnologia) – Universidade Federal do Amazonas. Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologia para Recursos Amazônicos, Itacoatiara- AM. 2022.

SARAVANAN, R. et al. ZnO/Ag/CdO nanocomposite for visible light-induced photocatalytic degradation of industrial textile effluents. **Journal of colloid and interface science**, v. 452, p. 126-133, 2015.

SEIF SAHANDI, M.; Sorooshzadeh, A., Rezazadeh, H., & Naghdibadi, HA. Efeito da nanop prata e do nitrato de prata na produtividade de sementes de borragem. **Jornal de Pesquisa de Plantas Medicinai**s, 5 (2), 171-175. 2011.

SHEN, Jianfeng et al. One-pot hydrothermal synthesis of Ag-reduced graphene oxide composite with ionic liquid. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 21, p. 7795-7801, 2011.

SILVA, Edilma Santos et al. Cenário das pesquisas sobre alelopatia no Brasil e seu potencial como estratégia na diminuição da utilização de pesticidas que provocam poluição ambiental: uma revisão integrativa. **Diversitas Journal**, v. 3, n. 2, p. 442-454, 2018.

ŠIMUNKOVÁ, M. et al. Structure functionality relationship of flavonoids (myricetin, morin, taxifolin and 3', 4'-dihydroxyflavone). A computational study via the cupric ion probe. **Journal of Molecular Structure**, v. 1222, p. 128923, 2020.

SINGH, A. et al. Green synthesis of metallic nanoparticles as effective alternatives to treat antibiotics resistant bacterial infections: A review. **Biotechnology Reports**, v. 25, n. 7, p. 400-427, 2020.

SMITHA, S. L. et al. Studies on surface plasmon resonance and photoluminescence of silver nanoparticles. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 71, n. 1, p. 186-190, 2008.

SOUZA, L. S. et al. Efeito alelopático de capim-braquiária (*Brachiaria decumbens*) sobre o crescimento inicial de sete espécies de plantas cultivadas. **Planta daninha**, v. 24, p. 657-668, 2006.

STARK, Gisele et al. **Estudo de marcadores químicos de guaraná (*Paullinia cupana*) por CLAE**. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade do Estado do Amazonas, UEA. Manaus- AM, 2007.

STENERSEN, Jørgen. **Chemical pesticides mode of action and toxicology**. CRC press, 2004.

TAIZ, Lincoln et al. **Fisiologia e desenvolvimento vegetal**. Artmed Editora, 2017.

TEJ, Gullanki Naga Venkata Charan; NAYAK, Prasanta Kumar. Mechanistic considerations in chemotherapeutic activity of caffeine. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 105, p. 312-319, 2018.

VAZ, M.; FREITAS, R.; BOSCA, P. Perfil do segmento de concentrados no pim: Estudo da Coordenação Geral de Estudos Econômicos, a partir de dados do IBGE. [Manaus]: Suframa, 2018. Disponível em: https://www.gov.br/suframa/pt-br/publicacoes/perfil-do-segmento-de-concentrados-no-pim_versao-final.pdf/view. Acesso em: 10maio. 2023.

VEGARD, L. IX. The structure of silver crystals. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 31, n. 181, p. 83-87, 1916.

WANG, Yingying et al. Effect of slit width on surface plasmon resonance. **Results in Physics**, v. 15, p. 102711, 2019.

XU, Li et al. Silver nanoparticles: Synthesis, medical applications and biosafety. **Theranostics**, v. 10, n. 20, p. 8996, 2020.

XUPING, Sun. Morphology and size-controllable preparation of silver nanostructures through a wet-chemical route at room temperature. **Inorganic Materials**, v. 46, n. 6, p. 757-760, 2010.

YANG, Changwon; LIM, Whasun; SONG, Gwonhwa. Mediation of oxidative stress toxicity induced by pyrethroid pesticides in fish. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, v. 234, p. 108758, 2020.

YIN, L et al. Efeitos da exposição a nanopartículas de prata na germinação e no crescimento inicial de onze plantas de áreas úmidas. **Journals.Plos.Org**. 2012.

YOUN, Na Kyoung et al. The effect of dissolved oxygen on the 1, 4-dioxane degradation with TiO₂ and Au–TiO₂ photocatalysts. **Journal of hazardous materials**, v. 177, n. 1-3, p. 216-221, 2010.

YUNFENG, Yang et al. Effect of particle size on electrode potential and thermodynamics of nanoparticles electrode in theory and experiment. **Electrochimica Acta**, v. 136, p. 565-571, 2014.

ZAMBÓN, Silvia N.; CHAMORRO, Ester R.; CASUSCELLI, Sandra C. Estudio de la Pureza Óptica de Citronelal presente en los Aceites Esenciales obtenidos de Citronela y de Eucalipto Citriodora. **Información tecnológica**, v. 26, n. 4, p. 29-36, 2015.

ZHANG, Wei et al. Visible-light sensitization of TiO₂ photocatalysts via wet chemical N-doping for the degradation of dissolved organic compounds in wastewater treatment: a review. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 17, n. 5, p. 1-12, 2015.