

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

Raphaella Rodrigues Lourenço

Avaliação da atividade catalítica de nanopartículas de ouro
na degradação do 2,4-dinitrofenol

Araraquara
2023

Raphaella Rodrigues Lourenço

Avaliação da atividade catalítica de nanopartículas de ouro
na degradação do 2,4-dinitrofenol

Trabalho de conclusão de curso apresentado a
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita
Filho” como parte dos requisitos para obtenção do
título de Bacharelado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa
Marques

Araraquara

2023

L892a Lourenço, Raphaella Rodrigues
Avaliação da atividade catalítica de nanopartículas de
ouro na degradação do 2,4-dinitrofenol / Raphaella
Rodrigues Lourenço. -- Araraquara, 2023
53 f. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado -
Química) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Instituto de Química, Araraquara
Orientador: Rodrigo Fernando Costa Marques

1. Dinitrofenol. 2. Fenóis. 3. Nanopartículas. 4.
Catalisadores. 5. Degradação ambiental. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca
do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Raphaella Rodrigues Lourenço

Avaliação da atividade catalítica de nanopartículas de
ouro na degradação do 2,4-dinitrofenol

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado a Universidade Estadual
Paulista "Júlio de Mesquita Filho" como
parte dos requisitos para obtenção do
título de Bacharelado em Química.

Araraquara, 09, Janeiro, 2023

Banca examinadora



Assinado de forma digital por
RODRIGO FERNANDO COSTA
MARQUES:57588961104
Dados: 2023.01.19 16:12:07
-03'00'

Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques



Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos



Documento assinado digitalmente
SANDRA HELENA PULCINELLI
Data: 19/01/2023 17:03:41-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Sandra Helena Pulcinelli

Dedico este trabalho a todos que me ajudaram durante toda minha jornada até a conclusão deste trabalho: minha família, meu orientador (Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques) e o Dr. Rodolfo Debone Piazza.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus.

Agradeço à minha família que sempre esteve ao meu lado me ajudando e apoiando ao longo de toda minha trajetória.

Ao meu namorado e aos meus amigos por sempre estarem comigo nos momentos bons e também nos momentos mais difíceis.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques e ao pós-doutorando Rodolfo Debone Piazza pela ajuda e paciência durante o projeto. Seus conhecimentos contribuíram significativamente para o resultado final deste trabalho.

Agradeço também à agência financiadora CNPq pela bolsa PIBIC.

RESUMO

O 2,4-dinitrofenol está entre os derivados fenólicos mais danosos para o ser humano e para o meio ambiente. É uma substância orgânica tóxica comum em efluentes industriais e também pode ser encontrada nos ambientes aquáticos próximos de áreas urbanas e agrícolas. O objetivo deste trabalho foi realizar a degradação através de uma redução catalítica utilizando borohidreto de sódio como agente redutor e nanopartículas de ouro como catalisadores do 2,4-dinitrofenol para 2,4-diaminofenol, o qual é menos nocivo e possui aplicações industriais importantes como na fabricação de corantes, produção de cosméticos e acelerador de cor em reveladores fotográficos. As nanopartículas de ouro foram obtidas pelo método de crescimento mediado por semente o qual foi feito com diferentes concentrações de citrato tri-sódico na etapa de formação das sementes de ouro. As nanopartículas de ouro sintetizadas a partir do citrato $2,5 \times 10^{-4}$ mol/L foram as escolhidas para a redução do composto nitrofenólico apresentando boa eficiência de degradação, principalmente ao utilizar solução mais concentrada de nanopartículas.

Palavras-chave: 2,4-dinitrofenol; 2,4-diaminofenol; nanopartícula de ouro; catalisador; degradação.

ABSTRACT

2,4-dinitrophenol is among the most harmful phenolic derivatives for humans and the environment. It is a toxic organic substance common in industrial effluents and can also be found in aquatic environments near urban and agricultural areas. The objective of this research work was to carry out the degradation through a catalytic reduction using sodium borohydride as reducing agent and gold nanoparticles as catalysts of 2,4-dinitrophenol to 2,4-diaminophenol, which is less harmful and has important industrial applications such as in the manufacture of dyes and color accelerator in photographic developers. The gold nanoparticles were obtained by the seeding growth method, which was performed with different concentrations of trisodium citrate in the gold seed formation step. Gold nanoparticles synthesized from $2,5 \times 10^{-4}$ mol/L citrate were chosen for the reduction of the nitrophenolic compound, showing good degradation efficiency, especially when using a more concentrated solution of nanoparticles.

Keywords: 2,4-dinitrophenol; 2,4-diaminophenol; gold nanoparticles; catalysts; degradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Isômeros do dinitrofenol	17
Figura 2 -	Energia de Ativação de uma reação com e sem catalisador	21
Figura 3 -	Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras de nanopartículas A ₁ , B ₁ e C ₁	29
Figura 4 -	Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras de nanopartículas A ₂ , B ₂ e C ₂	30
Figura 5 -	Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras de nanopartículas A ₃ , B ₃ e C ₃	31
Figura 6 -	DLS das amostras A ₂ , B ₂ e C ₂ (Intensidade vs Diâmetro hidrodinâmico)	32
Figura 7 -	DLS das amostras A ₂ , B ₂ e C ₂ (Número vs Diâmetro hidrodinâmico)	32
Figura 8 -	DLS das amostras A ₃ , B ₃ e C ₃ (Intensidade vs Diâmetro hidrodinâmico)	33
Figura 9-	DLS das amostras A ₃ , B ₃ e C ₃ (Número vs Diâmetro hidrodinâmico)	33
Figura 10 -	Microscopia eletrônica de varredura da amostra contendo sementes obtidas com citrato $5,0 \times 10^{-4}$ mol/L	34
Figura 11 -	Microscopia eletrônica de varredura da amostra A ₃ obtida com citrato $5,0 \times 10^{-4}$ mol/L	34
Figura 12 -	Microscopia eletrônica de varredura da amostra B ₃ obtida com citrato $5,0 \times 10^{-4}$ mol/L	34
Figura 13 -	Microscopia eletrônica de varredura da amostra C ₃ obtida com citrato $5,0 \times 10^{-4}$ mol/L	34
Figura 14 -	Microscopia eletrônica de varredura da amostra C ₂ obtida com citrato $2,5 \times 10^{-4}$ mol/L	35
Figura 15 -	Gráfico de distribuição de tamanho da amostra C ₃	35
Figura 16 -	Gráfico de distribuição de tamanho da amostra C ₂	35
Figura 17 -	PZ vs pH da amostra C ₂	37
Figura 18 -	Formação da bicamada de CTAB	38
Figura 19 -	TG e DTG da amostra C ₂	38

Figura 20 -	Formação do íon 2,4-dinitrofenolato	39
Figura 21 -	Espectros de absorção na região do UV-Vis do 2,4 - DNF	40
Figura 22 -	Espectros de absorção na região do UV-Vis do 2,4 - DNF com NaBH ₄	41
Figura 23 -	Espectros de absorção na região do UV-Vis do 2,4 - DNF com NaBH ₄ + AuNP 0,05 mg/mL	41
Figura 24 -	Espectros de absorção na região do UV-Vis do 2,4 - DNF com NaBH ₄ + AuNP 2,5 mg/mL (1 a 30 minutos)	41
Figura 25 -	Espectros de absorção na região do UV-Vis do 2,4 - DNF com NaBH ₄ + AuNP 2,5 mg/mL (30 a 60 minutos)	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Efeitos Tóxicos do 2,4-DNF	18
Tabela 2 -	Eficiências de Degradação do 2,4-dinitrofenol	42
Tabela 3 -	Eficiências de Formação do 2,4-diaminofenol	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2,4-DAF	2,4-diaminofenol
2,4-DNF	2,4-dinitrofenol
Abs	Absorbância
Au	Ouro
AuNP	Nanopartículas de ouro
CO	Monóxido de carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTAB	Brometo de N-Cetil-N,N,N-Trimetilamônio
DCE	Dupla camada elétrica
DLS	Espalhamento dinâmico de luz
DTG	Termogravimetria derivada
Ea	Energia de ativação
ED	Eficiência de degradação
EPA	<i>US Environmental Protection Agency</i>
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
H ₂	Hidrogênio molecular
H ₂ O	Água
HAuCl ₄	Ácido tetraclooroáurico
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	Citrato tri-sódico
NaBH ₄	Borohidreto de sódio
NaBO ₂	Metaborato de sódio
pl	Ponto isoelétrico
PZ	Potencial Zeta
SPR	Ressonância plasmônica de superfície
TG	Termogravimetria
UV-Vis	Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1 Poluição por compostos nitrofenólicos	16
2.2 2,4-dinitrofenol	17
2.3 Métodos de tratamento para compostos nitrofenólicos na água	19
2.3.1 Biodegradação	19
2.3.2 Ozonização	19
2.3.3 Precipitação química	20
2.3.4 Sistema de membrana	20
2.3.5 Redução catalítica.....	21
2.4 Catalisadores.....	21
2.5 Nanopartículas de ouro como catalisadores	22
3 OBJETIVO	24
3.1 Objetivos Gerais	24
3.2 Objetivos Específicos	24
4 METODOLOGIA	25
4.1 Materiais.....	25
4.2 Síntese das nanopartículas de ouro (AuNP).....	25
4.3 Etapa de Degradação	25
4.4 Caracterizações.....	26
4.4.1 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-visível.....	26
4.4.2 Espalhamento dinâmico de luz (DLS)	26
4.4.3 Potencial Zeta (PZ).....	26
4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV)	26
4.4.5 Análise térmica (TGA/DSC).....	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28

5.1 Síntese das nanopartículas de ouro (AuNP)	28
5.2 Caracterização das AuNP	28
5.2.1 <i>Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-visível</i>	28
5.2.2 <i>Espalhamento dinâmico de luz (DLS)</i>	31
5.2.3 <i>Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV)</i>	34
5.2.4 <i>Potencial Zeta (PZ)</i>	36
5.2.5 <i>Análise térmica (TG/DTG)</i>	38
5.3 Redução do 2,4-dinitrofenol	39
6 CONCLUSÃO	44
REFERÊNCIAS	45

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural abundante no planeta Terra e fundamental para a existência da vida. A água doce corresponde a apenas 2,5% da água total, sendo que 2/3 estão armazenados nas geleiras e calotas polares. Portanto, apenas cerca de 0,77% corresponde a água doce disponível para o consumo humano (TADEU GRASSI, 2001) e manter a qualidade desse recurso natural tão importante é uma questão urgente. Em contrapartida, a poluição hídrica com resíduos químicos é um grave problema ambiental urbano da sociedade contemporânea. Esta poluição por materiais orgânicos, inorgânicos, biológicos pode ter origem nos processos naturais ou atividades humanas, principalmente, por processos industriais (CUNHA; DE AGUIAR, 2014).

Entre os poluentes orgânicos mais comuns e perigosos destacam-se os derivados fenólicos, que apresentam risco à vida humana devido aos seus efeitos altamente cancerígenos e tóxicos para os organismos aquáticos e para a vida terrestre (ALTURIQI et al., 2021). Dentre os diferentes derivados, podem ser destacados os nitrofenóis (ALTURIQI et al., 2021; CUNHA; DE AGUIAR, 2014) como, por exemplo, o 2,4-dinitrofenol (2,4-DNF) (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2014).

O 2,4-DNF pode ser encontrado no ambiente aquático devido a descargas industriais, derramamentos ou como produto de decomposição de certos pesticidas, já que ele é utilizado como intermediário na fabricação de corantes, inseticidas, materiais explosivos e antissépticos para impregnação de madeiras (HARRIS; CORCORAN, 1995; SHUKLA; DORRIS; CHIKKAVEERIAIAH, 2009). O 2,4-dinitrofenol pode causar alguns efeitos adversos como hipertermia, perda de peso, sudorese, dor de cabeça, aumento da frequência cardíaca, irritação nos olhos e na pele, morte, entre outros (CANN; VERHULST; WASHINGTON, 1960; COLMAN, 2007; GRUNDLINGH et al., 2011).

Destacam-se os processos biológicos, eletroquímicos, adsorção, osmose reversa, como sendo os principais para o tratamento de águas na remoção desses compostos fenólicos, entretanto em muitos casos são dispendiosos com altos custos e limitações. Uma alternativa simples e prática para remoção desses poluentes na água é através da utilização da técnica de fotocatalise, sendo que o 2,4-DNF pode ser convertido em 2,4-diaminofenol (2,4-DAF) através de uma redução catalítica. Com isso, essa redução é uma importante ferramenta de remediação ambiental porque o 2,4-DAF é

menos danoso ao meio ambiente do que o 2,4-DNF. O 2,4-DAF também tem papéis industriais importantes como cosmético, revelador fotográfico, aditivos lubrificantes de revestimento e pode ser usado como intermediário para produção de medicamentos antipiréticos e analgésicos (MAKAUDI et al., 2021).

São reportadas na literatura que, para a redução de 2,4-dinitrofenol a 2,4-aminofenol podem ser utilizadas nanopartículas de ouro (AuNP) como catalisadores (GERELBAATAR et al., 2018a; GUO; SUSLICK, 2012; WU et al., 2015). As AuNP apresentam características tais como tamanho nanométrico e grande área de superfície (GHORBANI-VAGHEI et al., 2021). Dessa maneira, sua aplicação como catalisador garante o desenvolvimento de um método eficiente para remover compostos nitrofenólicos presentes em meios aquosos para redução do impacto ambiental existente e obtenção de insumos com alto valor agregado.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Poluição por compostos nitrofenólicos

Nitrofenóis são derivados fenólicos que possuem em suas estruturas anéis aromáticos contendo um grupo hidroxila (-OH) e pelo menos um grupo nitro (-NO₂) ligados ao anel. Estes incluem mononitrofenóis, halonitrofenóis, polinitrofenóis, metilnitrofenóis e aminonitrofenóis. Estes compostos são muito utilizados na fabricação de corantes, medicamentos, explosivos, pesticidas, herbicidas, fungicidas, plastificantes e produtos farmacêuticos. Devido à sua ampla utilização, os nitrofenóis têm sido detectados no ar, em solos agrícolas, efluentes industriais, águas subterrâneas, águas superficiais e em águas pluviais devido aos descartes inadequados no meio ambiente (ARORA; SRIVASTAVA; SINGH, 2014; EL MHAMMEDI et al., 2009).

Os nitrofenóis são tóxicos e apresentam alta estabilidade, solubilidade e baixa biodegradabilidade podendo causar danos persistentes ao meio ambiente e à vida humana. Podem induzir mutação genética, alterações cromossômicas, dano oxidativo ao DNA, câncer, entre outros. Os indivíduos podem ser expostos aos nitrofenóis respirando ar contaminado, pelo contato da pele, bebendo ou comendo substâncias contendo esses compostos e as populações que possuem maior potencial de contaminação incluem trabalhadores envolvidos na fabricação ou uso de nitrofenóis, pessoas que utilizam certos pesticidas, pessoas que vivem perto de aterros sanitários ou áreas agrícolas (ARORA; SRIVASTAVA; SINGH, 2014; U.S. *DEPARTMENT OF HEALTH & HUMAN SERVICES*, 1992; WANG et al., 2021).

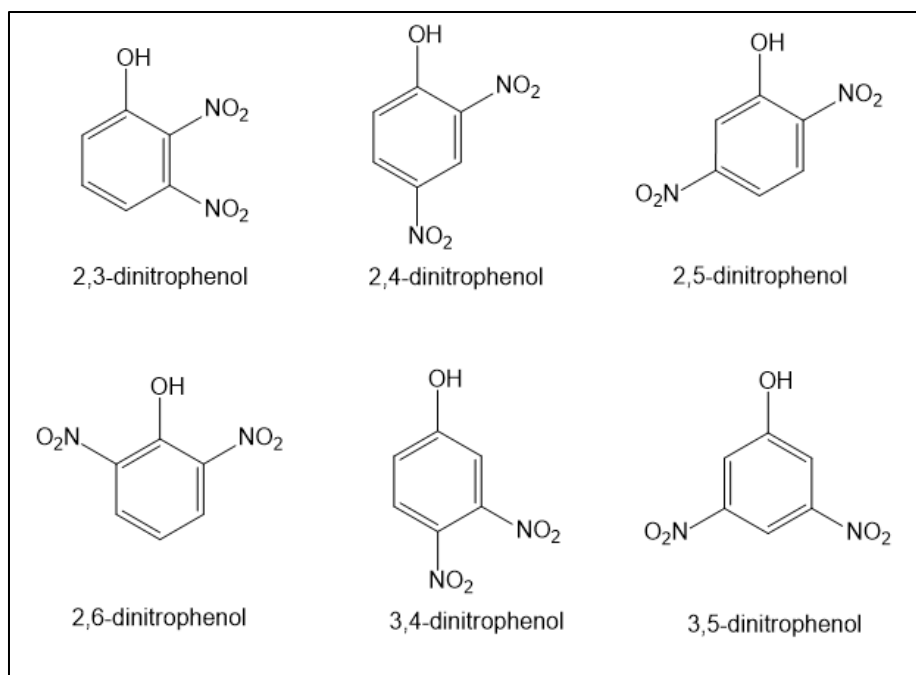
Devido ao seu potencial tóxico, vários fenóis e nitrofenóis foram considerados como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental Americana (*US Environmental Protection Agency* – EPA), um dos principais órgãos de controle ambiental do mundo (*ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY*, 2014); entre outros órgãos ambientais.

Segundo a resolução 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a quantidade máxima de compostos fenólicos lançados em efluentes industriais deve ser 0,5 mg/L de fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina) e para águas doces de classe 1, que são destinadas ao consumo humano após tratamento simplificado, a tolerância para fenóis é de 3 µg/L (CONAMA, 2005).

2.2 2,4-dinitrofenol

Dentre os diferentes nitrofenóis podem ser destacados os dinitrofenóis (ALTURIQI et al., 2021; CUNHA et al., 2014). Seis formas isoméricas de dinitrofenol são possíveis, distinguidas pela posição dos grupos nitro no anel fenólico: 2,3-dinitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2,5-dinitrofenol, 2,6- dinitrofenol, 3,4- dinitrofenol e 3,5- dinitrofenol (JANZ D, 2014) como indicado na Figura 1.

Figura 1 – Isômeros do dinitrofenol



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Dos 6 isômeros, o 2,4-dinitrofenol é o mais importante comercialmente (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1980), pois, como já citado, é utilizado amplamente como intermediário químico na fabricação de corantes, agente de controle de pragas, explosivos e conservantes de madeira. Ele está incluído na lista de poluentes prioritários da EPA (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2014). De acordo com a EPA, o limite máximo permitido deste composto orgânico em água potável é de 10 µg/L (RANI et al., 2020). A meia-vida de biodegradação do 2,4-dinitrofenol foi relatada como 68 dias em águas aeróbicas (TCI AMERICA, 2009). Devido ao seu potencial efeito tóxico, pode causar diversas complicações para os seres vivos, alguns estão listados na Tabela 1.

Tabela 1: Efeitos Tóxicos do 2,4-DNF

Toxicidade	Comentários	Referências
Alguns efeitos agudos	Aumento da taxa metabólica basal, hipertermia, perda de peso, sudorese, dor de cabeça, dormência nas mãos e nos pés, aumento da frequência cardíaca, da frequência respiratória e temperatura corporal.	(ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1980, 1992; HARRIS; CORCORAN, 1995)
Alguns efeitos crônicos	Catarata (podendo levar à cegueira), lesões cutâneas, efeitos na medula óssea, sistema nervoso central e sistema cardiovascular.	(ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1980, 1992; HARRIS; CORCORAN, 1995)
Redução da produção de ATP	Anteriormente, o 2,4-dinitrofenol era usado como uma pílula de emagrecimento na década de 1930. Ele atua como agente desacoplador da fosforilação oxidativa nas mitocôndrias reduzindo a produção de energia na forma de ATP. Porém, o alto número de efeitos colaterais e mortes fez com que a <i>Food and Drug Administration</i> (FDA) reconhecido como órgão regulador de alimentos e medicamentos dos Estados Unidos, proibisse o composto em 1938.	(GRUNDLINGH et al., 2011b; MARUYAMA et al., 2009)
Morte	Várias mortes foram relatadas devido à ingestão do 2,4-DNF.	(ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1980; HARRIS; CORCORAN, 1995; MIRANDA et al., 2006; ZACK et al., 2016)

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Os efeitos em animais são semelhantes aos dos humanos, como por exemplo a catarata que também pode acometer alguns tipos de animais que venham a ingerir o 2,4-dinitrofenol. Além disso, um estudo em ratos sugeriu que, se o 2,4-DNF for ingerido durante a gravidez ou amamentação, pode causar a morte de recém-nascidos (HARRIS; CORCORAN, 1995).

2.3 Métodos de tratamento para compostos nitrofenólicos na água

Existem vários métodos convencionais de tratamento de água para eliminação de compostos nitrofenólicos, como por exemplo, biodegradação, ozonização, precipitação química e sistemas de membrana (ANKU; MAMO; GOVENDER, 2017; SHUKLA; DORRIS; CHIKKAVEERIAIAH, 2009). Eles possuem certas aplicações práticas, porém apresentam suas desvantagens.

2.3.1 Biodegradação

Métodos que utilizam microorganismos como bactérias, leveduras, algas e fungos são capazes de acumular e degradar diferentes poluentes. No entanto, sua aplicação é frequentemente ineficiente devido a algumas restrições, como a necessidade de uma grande área de terra, o processo de biodegradação pode se tornar limitado pela sensibilidade à variação diurna e principalmente, a biodegradação dos nitrofenóis pode ser prejudicada pela alta toxicidade destes compostos, o que causa inativação dos organismos responsáveis pela biodegradação (AHMARUZZAMAN, 2008; WANG et al., 2021).

2.3.2 Ozonização

No processo de ozonização, o ar limpo e seco sofre descarga elétrica de alta tensão (descarga corona) ou é utilizado simulação de radiação ultravioleta do sol para produzir ozônio a partir de O_2 . O ozônio possui alto potencial oxidante, portanto atua oxidando e decompondo os poluentes levando à sua eliminação da água (ANKU; MAMO; GOVENDER, 2017).

No entanto, a ozonização da água pode gerar uma variedade de subprodutos orgânicos e inorgânicos como por exemplo, aldeídos, cetonas, cetoaldeídos, ácidos carboxílicos (por exemplo, ácidos oxálico, acético e fórmico como principais intermediários na degradação de nitrofenóis por ozonização), cetoácidos, hidroxiácidos, álcoois e ésteres, formados a partir da oxidação da matéria orgânica

presente na água. Outro subproduto comum é o bromato, que é formado durante a ozonização de águas contendo brometo (QIU et al., 2014; VON GUNTEN, 2003a, 2003b). KUROKAWA et al. em 1990, verificaram a toxicidade do bromato para o ser humano e para os animais, além de concluir que o bromato é um carcinógeno genotóxico que induz tumores de células renais, mesoteliomas e tumores de células foliculares da tireoide em ratos. O bromato também é classificado como possível carcinógeno 2B pelo Centro Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC, sigla em inglês) (WU et al., 2019).

2.3.3 Precipitação química

A precipitação química ou coagulação é um processo que precipita as impurezas da água purificada através da alteração do pH, potencial de eletro-oxidação ou coprecipitação usando agentes precipitantes (coagulantes) (OJOVAN; LEE; KALMYKOV, 2019). Porém, a precipitação química apresenta algumas limitações como baixa precipitação para compostos fenólicos (GOLBAZ et al., 2014), sedimentação lenta, agregação de precipitados metálicos durante o tratamento e muitas vezes pode haver a formação de lodo e, portanto, sempre deve ser conectada a métodos físicos para retirar esse lodo formado (ALI et al., 2020).

2.3.4 Sistema de membrana

Neste método, são utilizadas membranas semipermeáveis que funcionam como barreira para separação dos compostos por meio de mecanismos como difusão, peneiramento ou sorção. A semipermeabilidade permite a passagem de certas substâncias (como a água no processo de purificação) enquanto impede a passagem de outras com base em seus tamanhos e pesos moleculares (por exemplos, os poluentes que possuem tamanhos e pesos moleculares comparativamente maiores). Portanto, este método depende do tamanho dos poros das membranas e da força motriz envolvida no processo de separação para diferentes tratamentos.

Porém, como nos demais casos, este método apresenta algumas desvantagens como facilidade da membrana se decompor, intumescer e enfraquecer sob condições adversas, diminuindo sua vida útil e seletividade; pode sofrer incrustação o que interfere em sua permeabilidade; outros problemas como instalação e manutenção inadequadas e danos causados por objetos pontiagudos também podem afetar a integridade da membrana. Devido a esses fatores são necessários substituição,

manutenção e pré-tratamentos periódicos, o que aumentam o custo do tratamento (AHMARUZZAMAN, 2008; ANKU; MAMO; GOVENDER, 2017; GUO et al., 2010).

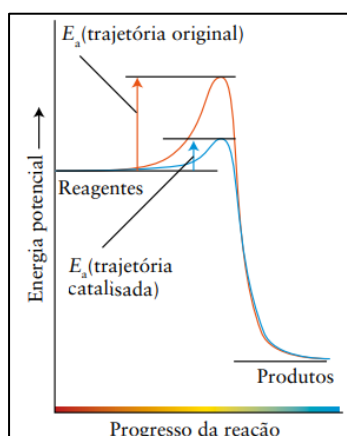
2.3.5 Redução catalítica

A redução catalítica de compostos nitrofenólicos em seus correspondentes aminofenóis é um caminho promissor comparado aos métodos citados anteriormente para a remoção destes poluentes da água. Possui vantagens como custo-benefício, fácil manuseio, as reações são rápidas e fáceis, possui alta eficiência de redução e alta taxa de conversão à temperatura ambiente e condições brandas (AAZZA et al., 2020). Ademais, os produtos obtidos a partir da degradação desses nitrofenóis, ou seja, os aminofenóis são compostos menos tóxicos, menos prejudiciais para o meio ambiente e também podem ser utilizados em outras aplicações, incluindo inibidor de corrosão, agente secante, antioxidante, revelador fotográfico para filmes e como precursores para a síntese de drogas analgésicas e antipiréticas (por exemplo, para a produção do paracetamol (ZHAO et al., 2015)) (DIN et al., 2020; GUO et al., 2016). Porém, para uma boa eficiência é necessário catalisadores apropriados.

2.4 Catalisadores

Catalisadores são substâncias que aceleram uma reação a partir do fornecimento de caminho alternativo entre reagentes e produtos, ou seja, a reação passa por um mecanismo diferente o qual possui energia de ativação (E_a) mais baixa do que o caminho original. Além disso, esse processo ocorre sem o consumo do catalisador (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018).

Figura 2 – Energia de Ativação de uma reação com e sem catalisador



ATKINS; JONES; LAVERMAN (2018)

A catálise pode ocorrer de forma heterogênea ou homogênea. Um catalisador homogêneo é aquele que está na mesma fase dos reagentes. Exemplos típicos nesse caso são catalisadores ácidos ou básicos de baixo peso molecular e complexos de metais de transição (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018; BERNARDO-GUSMÃO; PERGHER; DOS SANTOS, 2017).

Já um catalisador heterogêneo está em uma fase diferente da dos reagentes. Alguns exemplos são metais com alta área específica, metais suportados em sólidos de alta área específica, óxidos metálicos, zeólitas, argilas, haletos metálicos, entre outros (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018; BERNARDO-GUSMÃO; PERGHER; DOS SANTOS, 2017). A catálise heterogênea se processa basicamente em quatro etapas. Na primeira, ocorre adsorção dos reagentes na superfície do catalisador; na segunda etapa, há a ativação dos reagentes adsorvidos; em seguida, acontece a reação dos compostos ativados; e na quarta e última etapa há a dessorção dos produtos (HERMES-LIMA M, 1990).

2.5 Nanopartículas de ouro como catalisadores

O ouro é muito popular por ser quimicamente inerte, porém com a publicação do trabalho de Haruta em meados de 1980 sobre a alta atividade catalítica de óxidos de ouro com metais de transição 3d na oxidação do monóxido de carbono (CO) em baixa temperatura, começou a aumentar o número de artigos publicados e trabalhos sobre o uso do ouro como catalisador (HARUTA, 2014; HARUTA et al., 1987). As nanopartículas de ouro têm mostrado alto desempenho como catalisadores pela sua versatilidade e propriedades únicas. São facilmente sintetizados usando uma grande variedade de meios, podendo ser suportadas ou não suportadas (MIKAMI et al., 2013; ZHAO et al., 2015); têm tamanho extremamente pequeno, portanto com alta área de superfície (KHAN et al., 2014); possuem notável reatividade e atividade catalítica, mesmo em condições amenas, em temperatura ambiente ou em baixas temperaturas (ZHAO et al., 2015); sua atividade catalítica e seletividade dependem do tamanho da partícula, forma e da distância interpartícula, portanto, a capacidade e facilidade em controlar sua morfologia é crucial para adaptá-las como catalisadores em diferentes situações. (DANIEL; ASTRUC, 2004),

Visando seu uso em aplicações de controle de poluição, é bem reconhecido a reação de redução do 4-nitrofenol utilizando nanopartículas de ouro como catalisadores. Esta reação é muito estudada devido à facilidade de avaliação da atividade catalítica na

redução deste composto com borohidreto por simples análise de espectros de absorção UV-Vis (PRIECEL et al., 2016). Portanto, além de ser uma reação rápida, pode ser facilmente monitorada. Seguindo o mesmo raciocínio, neste trabalho foi realizada a redução do poluente nitrofenólico com estrutura parecida, mas não muito estudado. Para isso, foram utilizados catalisadores de nanopartículas de ouro não suportadas obtidas a partir do método de crescimento mediado por semente. Além disso, foi analisada a influência da concentração dessas nanopartículas de ouro na degradação deste composto.

3 OBJETIVO

3.1 Objetivos Gerais

Preparação e caracterização de nanopartículas de ouro e avaliação de sua atividade catalítica na degradação do 2,4-dinitrofenol.

3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas de ouro a partir do método de crescimento mediado por semente;
- Avaliar a influência da concentração de citrato tri-sódico na produção de sementes;
- Caracterizar as nanopartículas;
- Estudar a atividade catalíticas das nanopartículas de ouro na degradação do 2,4-dinitrofenol;
- Obter a melhor concentração AuNP para melhor atividade catalítica.

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

Ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) *Sigma-Aldrich* (99.9%); Citrato tri-sódico ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) *Synth* (99,0%); 2,4-dinitrofenol *Sigma-Aldrich* (95.9%); Borohidreto de sódio (NaBH_4) *Sigma-Aldrich* (98%); Ácido L(+) ascórbico *Merk*; Brometo de N-Cetil-N,N,N-Trimetilamônio (CTAB) *Merk*.

4.2 Síntese das nanopartículas de ouro (AuNP)

A síntese das nanopartículas de ouro foi realizada de acordo com o trabalho de Nikhil R. Jana, et al. (JANA et al., 2001). Foi realizada em duas partes denominadas solução semente e etapa de crescimento seguindo o princípio do método de crescimento mediado por semente.

- Solução semente: Foi preparada uma solução contendo 5,85 mL de água destilada, 1,65 mL de HAuCl_4 ($2,5 \times 10^{-4}$ mol/L) e 2,50 mL $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ($2,5 \times 10^{-4}$ mol/L). Em seguida, sob agitação constante, foi adicionado 300 μL de NaBH_4 (0,1 mol/L) gelado. A solução ficou sob agitação por 2 minutos e em repouso por 2 horas.

Um outro experimento foi feito dobrando a concentração de citrato tri-sódico, ou seja, usou-se uma solução de citrato $5,0 \times 10^{-4}$ mol/L mantendo iguais as demais condições.

- Etapa de crescimento: Em 3 frascos rotulados de A, B e C, foram adicionados 1,5 mL de uma solução de HAuCl_4 ($2,5 \times 10^{-4}$ mol/L), 4,5 mL de solução de CTAB (0,1 mol/L) e 3 mL de água destilada. Com isso, adicionou-se ao frasco A 1,0 mL da solução semente preparada previamente e 50 μL de ácido ascórbico (0,1 mol/L). Após 15 segundos, foi retirado 1,0 mL desta solução para ser adicionado ao frasco B junto com os 50 μL do ácido ascórbico. Após 30 segundos, 1,0 mL do frasco B foi coletado e transferido para o frasco C novamente com adição de 50 μL da solução de ácido ascórbico. Este último ficou em repouso por 10 minutos. As soluções foram centrifugadas e lavadas 3 vezes a 8000 rpm por 6 minutos. Após a retirada do sobrenadante, os precipitados de AuNP foram suspensos em 2 ou 3 mL de água para posteriores caracterizações.

4.3 Etapa de Degradação

O processo de redução foi realizado em uma cubeta de quartzo monitorado por espectrofotômetro na região do UV-Vis. Para isso, 0,33 mL de uma solução de NaBH_4

(0,05 mol/L) foram adicionados em 2,0 mL de solução de 2,4-dinitrofenol (0,1 mmol/L), nessa etapa registrou-se espectros no UV-Vis para acompanhar se a redução ocorre sem a presença de nanopartículas de ouro. Posteriormente, foram feitos testes da redução do 2,4-dinitrofenol com diferentes concentrações de nanopartículas de ouro (0,05 e 2,5 mg/mL), na temperatura de 25°C.

4.4 Caracterizações

4.4.1 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-visível

Os espectros na região do UV-Visível das nanopartículas de ouro e do poluente 2,4-dinitrofenol foram obtidos utilizando Espectrofotômetro Lambda 465 da marca *Perkin Elmer* utilizando cubetas de quartzo com 10,00 mm de caminho óptico.

4.4.2 Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

Os diâmetros hidrodinâmicos das soluções coloidais de nanopartículas foram analisados utilizando uma cubeta descartável e um medidor de Potencial Zeta e de Tamanho por espalhamento dinâmico de luz modelo *Zetasizer Nano series ZSNano* da *Malvern Instruments* na qual o detector foi posicionado em um ângulo de 173° em relação a luz incidente, em uma temperatura de 25°C utilizando água como solvente.

4.4.3 Potencial Zeta (PZ)

Os Potenciais Zeta das nanopartículas de ouro em diferentes pH's foram determinados utilizando uma cubeta DTS 1070 e o medidor de Potencial Zeta e de Tamanho por espalhamento dinâmico de luz modelo *Zetasizer Nano series ZSNano* da *Malvern Instruments* com detector posicionado a 173°, temperatura de 25°C e água como solvente. Foi usado solução de NaOH 0,1 mol/L para variar o pH das soluções coloidais.

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV)

As imagens das nanopartículas foram obtidas em um microscópio eletrônico de alta resolução de emissão por campo, modelo JSM-7500F da marca *JEOL*.

Foi utilizado o *software ImageJ* para determinar o tamanho das AuNP de ouro e o *software Origin Pro* para obter o tamanho médio e a distribuição de partículas que foi ajustada seguindo o modelo Lognormal.

4.4.5 Análise térmica (TGA/DSC)

A massa e, conseqüentemente, a concentração de nanopartículas presentes na solução usada na redução catalítica foi obtida utilizando um Analisador Térmico TGA 4000 da marca *Perkin Elmer*. Foram adicionados 40 μL da amostra no porta amostra e a análise foi realizada com uma programação de temperatura inicial de 50°C à 110°C com uma razão de aquecimento de 5°C/min e de 110°C à 600°C com razão de aquecimento de 10°C/min na presença de ar sintético com vazão de 20 mL/min.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Síntese das nanopartículas de ouro (AuNP)

Na etapa de preparação das sementes, tanto o citrato tri-sódico quanto o borohidreto de sódio foram usados para reduzir o Au^{3+} proveniente do HAuCl_4 , porém, como o borohidreto é um agente redutor mais forte, o papel do citrato como agente redutor ficou em segundo plano. Ele passa a ter função de agente de revestimento, em que os íons citrato interagem com as superfícies das partículas formando uma barreira que estabiliza as AuNP e impede a aglomeração (DARUICH DE SOUZA; RIBEIRO NOGUEIRA; ROSTELATO, 2019; PLOWMAN et al., 2015; TYAGI et al., 2016).

Já o ácido ascórbico, utilizado na etapa de crescimento, é um redutor fraco e alguns estudos sugerem que ele não consegue reduzir completamente o sal de ouro na presença de CTAB e na ausência de semente (JANA; GEARHEART; MURPHY, 2001), portanto o Au^{3+} presente na solução de crescimento é reduzido até Au^+ . Quando as sementes são adicionadas, servem como núcleo para a redução dos íons Au^+ para Au^0 nas suas superfícies, formando nanopartículas de ouro cada vez maiores e com formatos variados (GUAN et al., 2021; KWON et al., 2007).

Por fim, o CTAB é um surfactante catiônico que também possui papel como agente de revestimento e foi importante para manter a superfície das nanopartículas com carga líquida positiva, o que influencia a aproximação da espécie aniônica do 2,4-DNF, ou seja, o 2,4-dinitrofenolato, facilitando sua degradação (HAMON et al., 2014; ORENDORFF; HANKINS; MURPHY, 2005; WANG et al., 2019).

5.2 Caracterização das AuNP

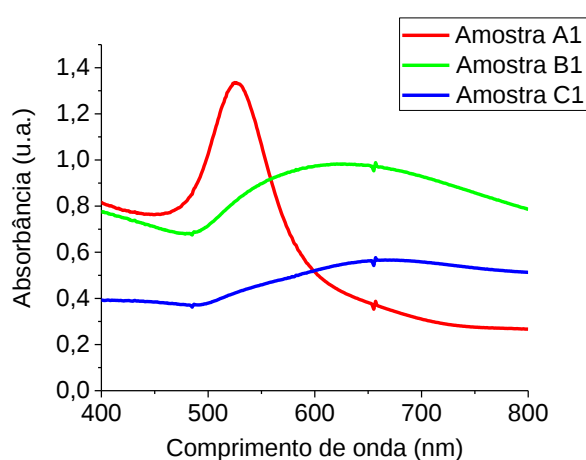
5.2.1 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-visível

Quando nanopartículas de ouro são expostas à luz com comprimentos de onda específicos, os elétrons na banda de condução na superfície do metal podem sofrer uma oscilação coletiva que causa separação de cargas e forma dipolos que ficam em ressonância com a frequência da luz incidente. Esse fenômeno é chamado de ressonância plasmônica de superfície (SPR, sigla em inglês) (AMENDOLA et al., 2017; EUSTIS et al., 2006; HUANG et al. 2010; WANG et al., 2015; ZHU et al., 2021). Devido ao SPR, nanopartículas plasmônicas, como as de ouro, possuem intensidades de absorção e espalhamento muito maiores do que as nanopartículas não-plasmônicas, permitindo observar bandas de absorção na região visível do espectro.

Dessa forma, a espectroscopia na região do UV-visível (UV-Vis) pode ser usada como um método confiável para caracterizar esses materiais.

Na Figura 3 encontram-se os espectros de absorção da primeira síntese das nanopartículas feitas no laboratório. Sendo que A₁, B₁ e C₁ correspondem às espécies que se encontravam nos 3 frascos na etapa de crescimento após 10 minutos de descanso, lavagem, centrifugação e suspensão.

Figura 3 - Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras de nanopartículas A₁, B₁ e C₁



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

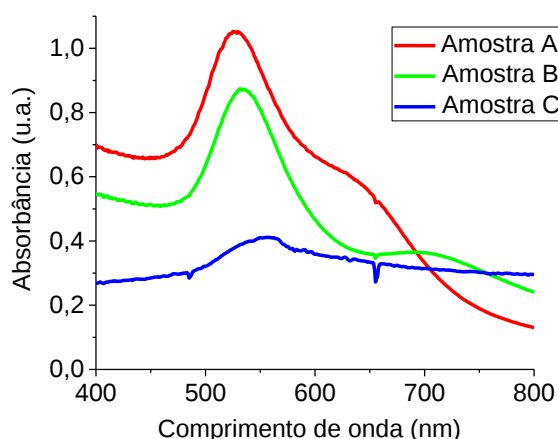
Percebe-se que apenas a amostra A₁ apresentou uma banda em aproximadamente 526 nm, comprimento de onda dentro da faixa esperada para nanopartículas de ouro (~ 520 a 550 nm) (JAIN et al., 2006), as demais bandas sofreram alargamentos e desvios para maiores comprimentos de onda. Além disso, durante a realização da etapa de crescimento, foi observado que a solução no frasco A₁ ficou com uma coloração rosada, como esperado, já a solução no frasco B₁ ficou azulada e a C₁ ficou com um aspecto azul acinzentado. Estes efeitos observados podem ter acontecido devido a aglomeração das partículas presentes nos meios B₁ e C₁. Pois a aglomeração, processo no qual as partículas se unem umas às outras permitindo o acoplamento dos modos plasmônicos das nanopartículas, provoca deslocamentos batocrômicos (comprimentos de ondas maiores) e alargamento das bandas de absorção relacionados à SPR (HALAS et al., 2011; ISMAIL, 2015; TOMA et al., 2010).

Devido a este imprevisto, outras sínteses foram feitas, uma delas seguindo o mesmo procedimento experimental citado anteriormente para avaliar novamente o método (os

frascos foram nomeados como A₂, B₂ e C₂); e a outra foi feita dobrando a concentração do citrato tri-sódico na etapa de preparação da solução semente. Pois os íons citrato (carregados negativamente) adsorvidos na superfície das sementes de ouro, podem se repelir e dificultar a aproximação, ou seja, uma concentração maior desse reagente pode diminuir a possibilidade de aglomeração (KOBAYASHI et al., 2003; SCHWARTZBERG et al., 2006; WUITHSCHICK et al., 2015). Neste segundo caso os frascos foram nomeados de A₃, B₃ e C₃.

Os espectros de absorção obtidos se encontram nas Figuras 4 e 5.

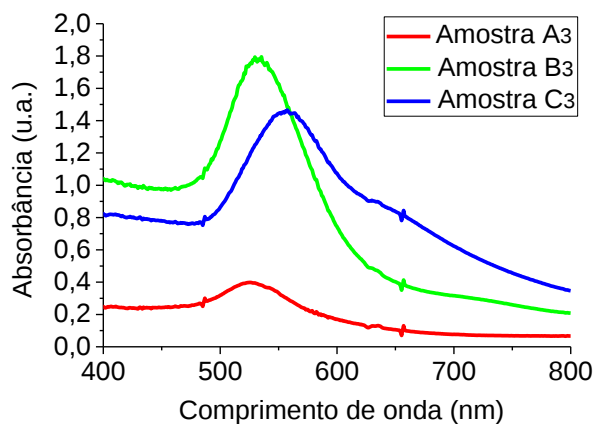
Figura 4 – Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras de nanopartículas A₂, B₂ e C₂



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Observa-se que dessa vez, seguindo o mesmo procedimento, foram obtidas bandas mais definidas nas regiões de 527, 534 e 554 nm para A₂, B₂ e C₂ respectivamente, ou seja, comprimentos de onda típicos da absorção pela SPR de nanopartículas de ouro. Portanto, em um primeiro momento, foi possível afirmar que houve formação de AuNP nos 3 casos, diferentemente do teste anterior o qual não era possível afirmar devido ao alongamento e deslocamento das bandas. Além disso, o aumento dos comprimentos de onda da amostra A₂ até C₂ indicam crescimento das nanopartículas de ouro, já que a absorção por ressonância plasmônica de superfície depende do tamanho da partícula, já que é um fator que afeta a densidade de carga na superfície da partícula (HUANG et al. 2010). Foi possível observar também, um ombro na amostra A₂ em aproximadamente 630 nm que pode ser atribuído à presença de um certo grau de agregação das nanopartículas (WENG et al., 2007).

Figura 5 - Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras de nanopartículas A₃, B₃ e C₃



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Na Figura 5 encontram-se os espectros de absorção das amostras preparadas com citrato 5×10^{-4} mol/L, em que as bandas de A₃, B₃ e C₃ encontram-se em torno de 526, 532 e 557 nm, respectivamente. Portanto, neste caso também é possível afirmar que foram formadas as nanopartículas já que os comprimentos de onda observados se encontram perto da faixa esperada para nanopartículas de ouro, e que houve o crescimento da amostra A₃ até C₃.

Para confirmar as hipóteses de que houve formação e crescimento em ambos os casos outros métodos de caracterização foram usados.

5.2.2 Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

A técnica de DLS mede o movimento browniano e o relaciona com o tamanho das partículas. O movimento browniano é o movimento aleatório de partículas devido ao choque com as moléculas de solvente que as cercam, sendo que quanto maior a partícula ou molécula, mais lento será o movimento browniano. Essas partículas móveis dentro da dispersão coloidal espalham o laser incidente causando interferências construtivas e destrutivas, de forma que a intensidade da luz espalhada flutua ao longo do tempo e é detectada pelo instrumento (BHATTACHARJEE, 2016).

A análise dessas flutuações de intensidade permite a determinação do coeficiente de difusão translacional, que por sua vez fornece o tamanho das partículas através da equação de Stokes-Einstein (Equação 1) (NOTA TÉCNICA DA MALVERN PANALYTICAL, 2010).

$$d(H) = \frac{KT}{3\pi\eta D} \quad (1)$$

Onde:

$d(H)$ = diâmetro hidrodinâmico

D = coeficiente de difusão translacional

k = constante de Boltzmann

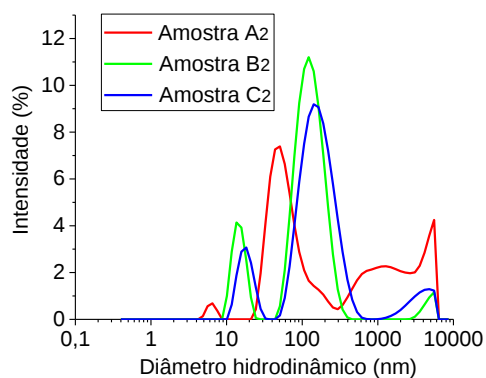
T = temperatura absoluta

η = viscosidade

A grandeza obtida por esta técnica é denominada de diâmetro hidrodinâmico que está relacionada ao diâmetro de uma esfera que tem o mesmo coeficiente de difusão translacional que a partícula (BHATTACHARJEE, 2016; NOTA TÉCNICA DA MALVERN PANALYTICAL, 2010).

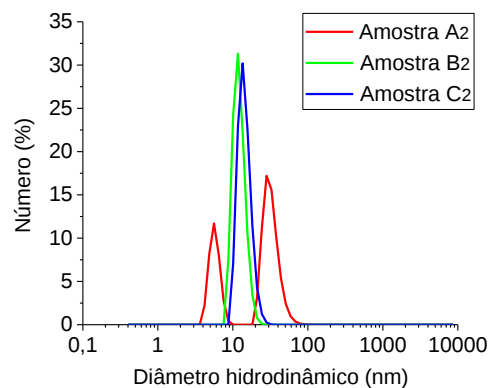
Com isso, utilizou-se o equipamento para determinar o tamanho hidrodinâmico das partículas nas amostras A₂, B₂ e C₂. Para isso, a testagem foi feita em triplicata para cada uma das amostras e os resultados presentes nas Figuras 6 e 7 mostram as médias das triplicatas em cada caso.

Figura 6: DLS das amostras A₂, B₂ e C₂
(Intensidade vs Diâmetro hidrodinâmico)



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Figura 7: DLS das amostras A₂, B₂ e C₂
(Número vs Diâmetro hidrodinâmico)



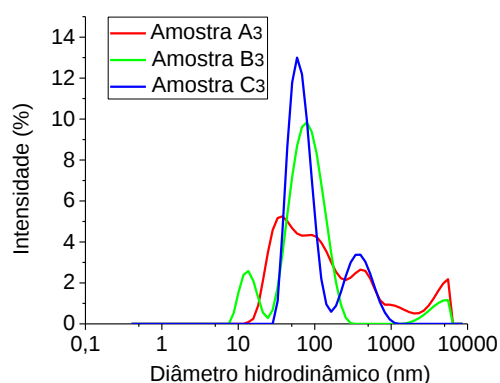
Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Ao analisar os gráficos, a amostra A₂ possui partículas pequenas em torno de 6,4 nm, já B₂ consiste em partículas com diâmetro hidrodinâmico em torno de 13,5 nm e C₂ em torno de 18,2 nm. Portanto, é possível concluir que houve crescimento das

partículas da amostra A₂ até C₂ devido ao método usado. Além disso, em relação ao gráfico de distribuição de tamanho das partículas com base na intensidade (Figura 6), parece que há um grande número de agregados dentro das amostras. No entanto, quando se converte para uma distribuição baseada em número, como mostra a Figura 7, fica claro que, na realidade, a concentração de agregados é relativamente baixa, com exceção de A₂ que ainda é visto duas populações em 5,5 nm e 28 nm possivelmente porque esta amostra possui a maior concentração em comparação às outras duas, o que pode ter sido a causa para aglomerações. Essa segunda população de A₂ pode estar relacionada ao ombro observado anteriormente na espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-visível da Figura 4.

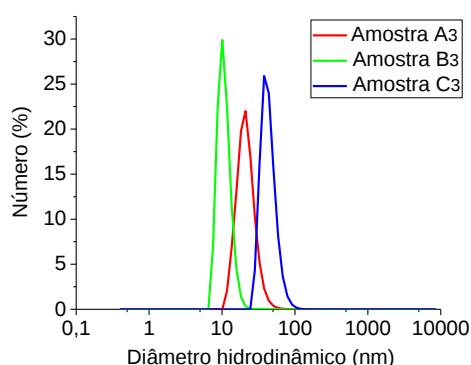
A mesma análise foi feita para as amostras obtidas com dobro de citrato ($5,0 \times 10^{-4}$ mol/L), e os resultados estão apresentados nas Figuras 8 e 9.

Figura 8: DLS das amostras A₃, B₃ C₃
(Intensidade vs Diâmetro hidrodinâmico)



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Figura 9: DLS das amostras A₃, B₃ e C₃
(Número vs Diâmetro hidrodinâmico)



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Nesse caso, o gráfico de distribuição de tamanho das partículas com base na intensidade (Figura 8) mostra que as partículas na amostra A₃ possui um diâmetro hidrodinâmico em torno de 37,7 nm, já B₃ em torno de 13,4 nm e C₃ possui partículas com tamanho em torno de 58,8 nm. Entretanto, A₃ está situado em tamanhos maiores de partícula em comparação com B₃, o que não é esperado, possivelmente houve novamente aglomeração já que essa amostra possui maior concentração.

Além disso, como no caso anterior, é observado populações em valores muito maiores, porém, quando se converte para uma distribuição baseada em número

(Figura 9), a concentração de agregados com diâmetros acima de 100 nm se torna quase irrelevante.

5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV)

Figura 10: Microscopia eletrônica de varredura da amostra contendo sementes obtidas com citrato $5,0 \times 10^{-4}$ mol/L

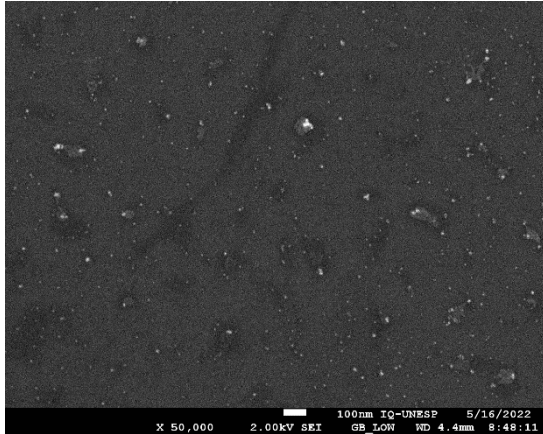


Figura 11: Microscopia eletrônica de varredura da amostra A₃ obtida com citrato $5,0 \times 10^{-4}$ mol/L

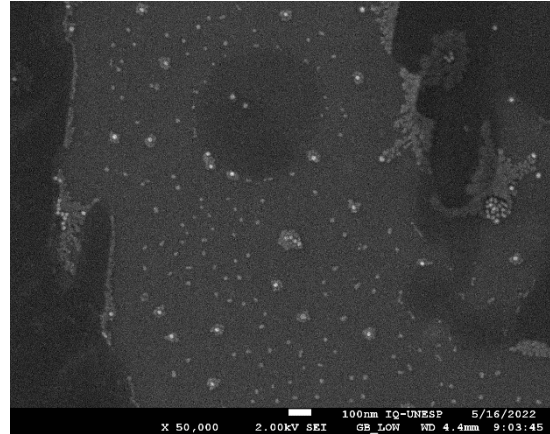


Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura da amostra B₃ obtida com citrato $5,0 \times 10^{-4}$ mol/L

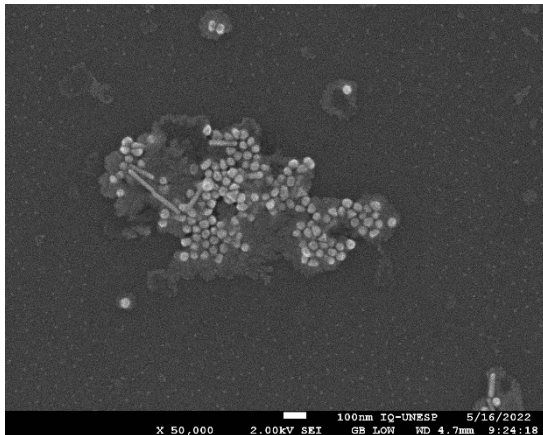


Figura 13: Microscopia eletrônica de varredura da amostra C₃ obtida com citrato $5,0 \times 10^{-4}$ mol/L

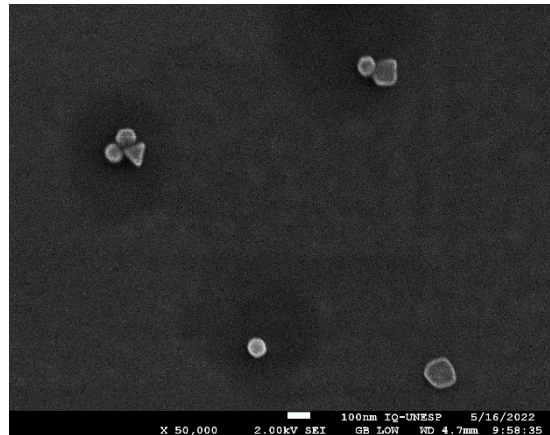


Figura 14: Microscopia eletrônica de varredura da amostra C_2 obtida com citrato $2,5 \times 10^{-4}$ mol/L

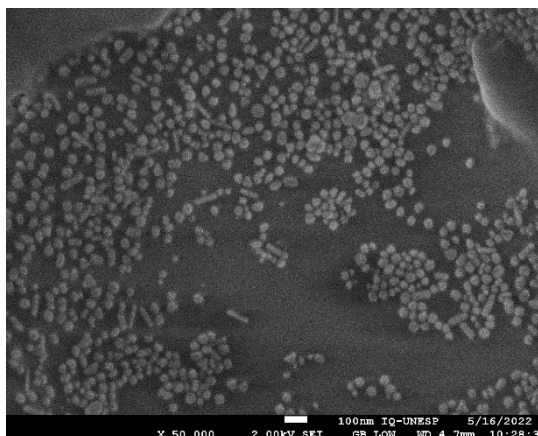
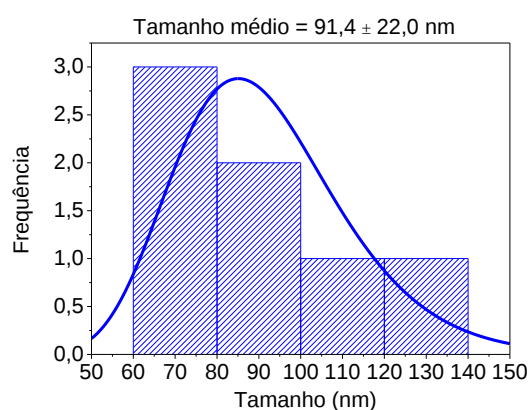
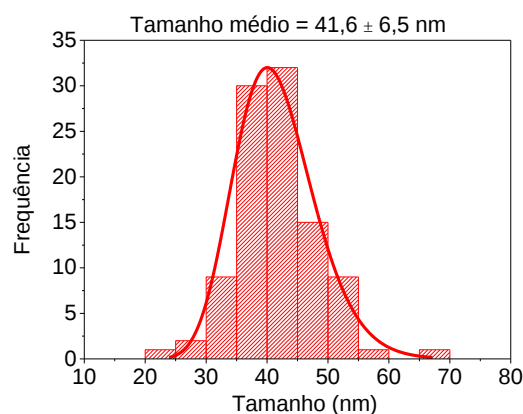


Figura 15: Gráfico de distribuição de tamanho da amostra C_3



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Figura 16: Gráfico de distribuição de tamanho da amostra C_2



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

A partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura 10 a 13 referentes à solução semente, amostra A_3 , B_3 e C_3 respectivamente (preparadas a partir de uma concentração maior de citrato tri-sódico), foi possível observar que realmente houve formação e crescimento das nanopartículas pelo método usado. O mesmo foi observado para a amostra C_2 (Figura 14), ou seja, houve formação das nanopartículas de ouro, confirmando a hipótese apontada anteriormente com a espectroscopia na região do UV-Vis.

A partir dessa técnica, foi feito a análise do tamanho das partículas das amostras C_3 e C_2 , sendo que as Figuras 15 e 16 apresentam os gráficos referentes à distribuição de tamanho para ambas. A solução C_2 apresentou nanopartículas com tamanhos

médios de $41,6 \pm 6,5$ nm, enquanto a C₃ possui nanopartículas com tamanhos médios de $91,4 \pm 22,0$ nm.

Uma outra observação importante foi que a amostra preparada com concentração menor de citrato (C₂) ficou mais uniforme, homogênea, com maior quantidade de partículas e melhor distribuição, além de apresentar menor desvio padrão em relação à amostra com concentração maior de citrato. Por este motivo, as AuNP contidas na solução C₂ foram as escolhidas para testar sua atividade catalítica na degradação do 2,4-DNF.

Os demais métodos de caracterização que serão apresentados no decorrer do trabalho, serão referentes à amostra C₂.

5.2.4 Potencial Zeta (PZ)

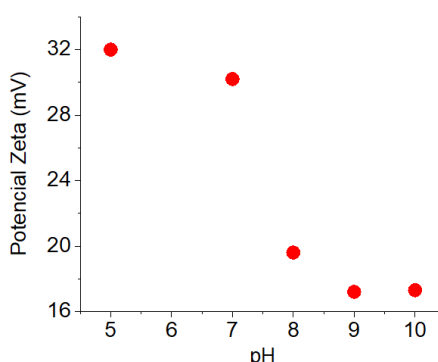
A carga líquida na superfície da partícula em um meio coloidal afeta a distribuição de íons presentes em sua vizinhança, causando um aumento na concentração de contra-íons perto da superfície, formando uma dupla camada elétrica (DCE). A DCE é composta por duas partes, uma camada mais interna (camada Stern) onde os íons, com carga oposta à da partícula, estão fortemente ligados e uma região mais externa (camada difusa) onde os íons estão menos firmemente associados (KASZUBA et al., 2010). Dentro da camada difusa existe um plano imaginário (plano de cisalhamento) que funciona como uma interface entre as partículas carregadas e a camada de íons formada ao redor da superfície. Com isso, quando um campo elétrico é aplicado, as partículas carregadas se movem em direção ao eletrodo oposto (eletroforese) e os íons dentro de um certo limite se movem com ela, sendo que o potencial neste limite é definido como Potencial Zeta (PZ) (BHATTACHARJEE, 2016; KASZUBA et al., 2010).

A magnitude do PZ pode oferecer uma indicação da natureza da carga superficial e da estabilidade do sistema coloidal. Em relação a carga, assume-se que os íons predominantes na DCE até o plano de cisalhamento são semelhantes em comparação a superfície da própria partícula. Já em relação a estabilidade, se todas as partículas em suspensão tiverem um grande PZ negativo ou positivo (geralmente $> \pm 30$ mV), elas tenderão a se repelir e não haverá tendência de as partículas se agregarem, portanto, são normalmente consideradas estáveis (NOTA TÉCNICA DA MALVERN INSTRUMENTS, 2015).

O pH da amostra é um dos fatores que mais influencia o PZ, tornando-se mais positivo ou negativo em magnitude com meios ácido e básico, respectivamente. Portanto, ao obter uma curva de PZ versus pH os valores serão mais positivos à medida que o pH diminui, e menores ou mais negativos com aumento do pH. O ponto onde o gráfico passa pelo zero é chamado de ponto isoelétrico (pI) em que o sistema coloidal perde estabilidade e tende a aglomerar.

Com isso, a fim de se determinar a estabilidade, a possível carga e o ponto isoelétrico da nanopartícula escolhida anteriormente para o teste de degradação do 2,4-DNF, foi obtido um gráfico de PZ versus pH (Figura 17). Para isso, seu pH e potencial zeta foram inicialmente medidos, obtendo valores de 5 e 32 mV respectivamente. Em seguida realizou-se as variações de pH com uma solução de NaOH 0,1 mol/L.

Figura 17: PZ vs pH da amostra C₂



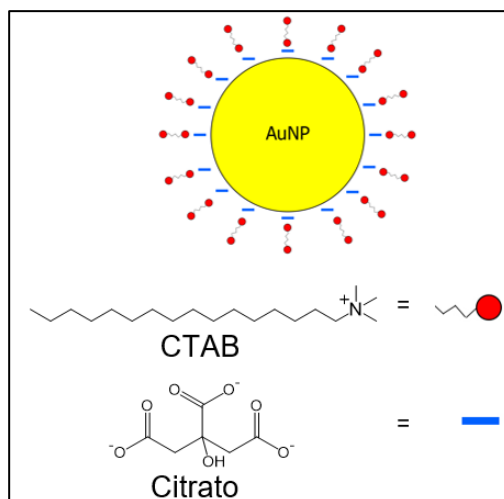
Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Como citado anteriormente, partículas com PZ mais positivos que +30 mV podem ser consideradas estáveis, então em pH 5 o sistema coloidal escolhido apresenta certa estabilidade que vai diminuindo à medida que aumenta o pH.

Ademais, observam-se PZ's positivos na faixa de pH estudada, sendo que não foi possível determinar seu pI, isso pode indicar que as nanopartículas apresentam uma carga líquida positiva independente do pH da solução aquosa. Este comportamento ocorre possivelmente devido ao CTAB que as reveste, pois ele é um surfactante catiônico que apresenta grupos amônio positivos (HAMON et al., 2014; ORENDORFF; HANKINS; MURPHY, 2005; WANG et al., 2019). O mecanismo mais amplamente aceito para a estabilização das AuNP revestidas com citrato tri-sódico é pela formação de bicamadas de CTAB em que as cabeças hidrofílicas se ligam aos ânions citrato ao

redor da superfície das AuNP (LIM et al., 2014; SILVA et al., 2021), como esquematizado na Figura 18.

Figura 18: Formação da bicamada de CTAB



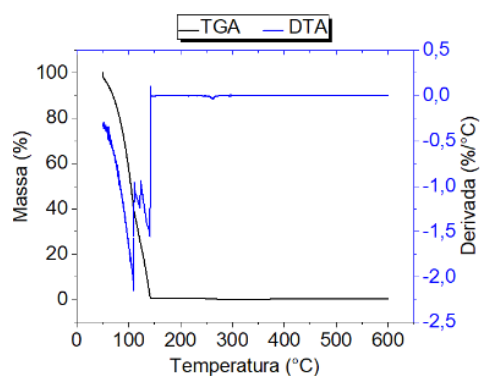
Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

O 2,4-DNF possui pK_a igual a 4,09 e em valores de $pH > 4,09$ sua forma aniônica dissociada predomina (GUNTHER; GUNTHER, 1983), portanto a carga líquida positiva na superfície da nanopartícula é uma vantagem para uma melhor degradação do poluente, já que facilita a aproximação entre os sítios ativos das AuNP e a forma aniônica do 2,4-DNF.

5.2.5 Análise térmica (TG/DTG)

A análise térmica foi realizada a fim de se obter a quantidade de nanopartículas de ouro e, portanto, a concentração da solução estoque C_2 .

Figura 19: TG e DTG da amostra C_2



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

A Figura 19 mostra uma perda significativa de 99,55% de massa da amostra C₂ entre 100°C até 141°C, o que corresponde à perda de água da solução. Uma segunda perda de massa é observada na região de 240°C que pode ser atribuída à decomposição do CTAB já que este valor está de acordo com outros estudos (EL KURDI et al., 2017; SWAMI et al., 2003) e com o ponto de ebulição do CTAB que é 240°C (RUMBLE, 2022).

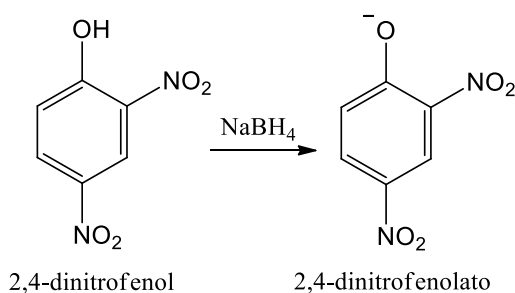
Ao final da análise, o resíduo apresentou uma massa de aproximadamente 0,099 mg o que corresponde as nanopartículas de ouro. Dessa forma, a solução original de 2 mL possuía uma concentração de aproximadamente 2,5 mg/mL de AuNP.

Com isso, para a análise de redução catalítica foi necessário diluir a solução de nanopartículas para obter a concentração de 0,05 mg/mL.

5.3 Redução do 2,4-dinitrofenol

A redução do 2,4-DNF ocorre primeiramente pela formação do íon 2,4-dinitrofenolato, devido ao aumento do pH causado pelo borohidreto como indicado na Figura 20. Isso ocorre pois, como já mencionado anteriormente, o 2,4-dinitrofenol é moderadamente ácido, com um pK_a de 4,09, então em pH maior que seu pK_a sua forma aniônica predomina (GUNTHER; GUNTHER, 1983).

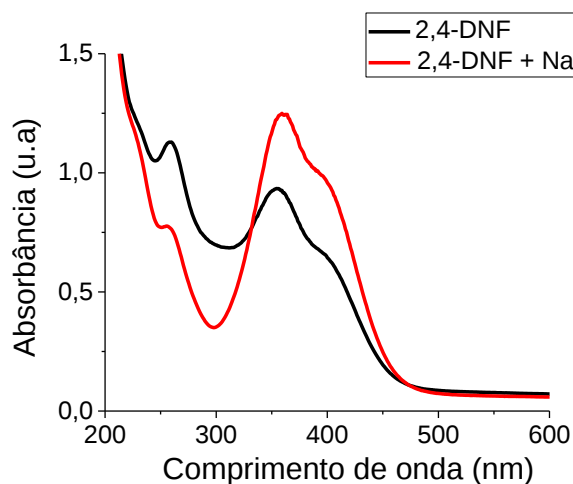
Figura 20: Formação do íon 2,4-dinitrofenolato



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

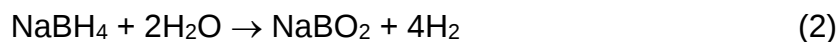
O 2,4-DNF apresentou sua banda de absorção mais forte em 355 nm que pode ser atribuído a transição eletrônica n-π*, devido ao par de elétrons livres dos átomos de oxigênio e nitrogênio em sua estrutura (GERELBAATAR et al., 2018). Porém, com a adição do NaBH₄ e consequente formação do 2,4-dinitrofenolato, é visto um pequeno desvio batocrômico para 359 nm (GUNTHER; GUNTHER, 1983) como mostrado na Figura 21.

Figura 21: Espectros de absorção na região do UV-Vis do 2,4 - DNF



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

A redução continua devido a hidrólise do NaBH₄ formando metaborato de sódio e hidrogênio (ABU-DIEF et al., 2022), conforme Equação 1.

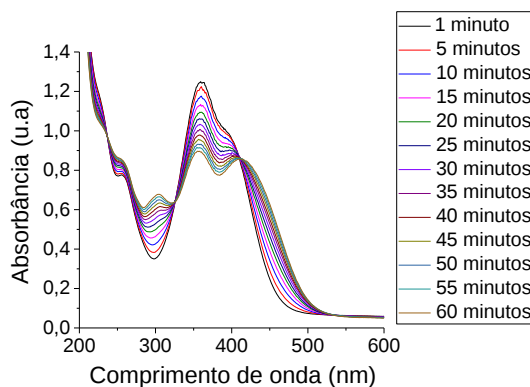


Com isso o hidrogênio e o 2,4-dinitrofenolato são adsorvidos na superfície da nanopartícula onde ocorre a redução do 2,4-dinitrofenolato pelas espécies de hidrogênio formando, por fim, o produto 2,4-diaminofenol (2,4-DAF). A dessorção das moléculas de 2,4-DAF da superfície do catalisador permite a continuação do ciclo catalítico (HAMMUD et al., 2022; ZHAO et al., 2015).

Dessa forma, conforme o procedimento, uma solução de NaBH₄ foi adicionada na solução de 2,4-dinitrofenol presente na cubeta de quartzo e registrou-se espectros no UV-Vis durante 1 hora (Figura 22).

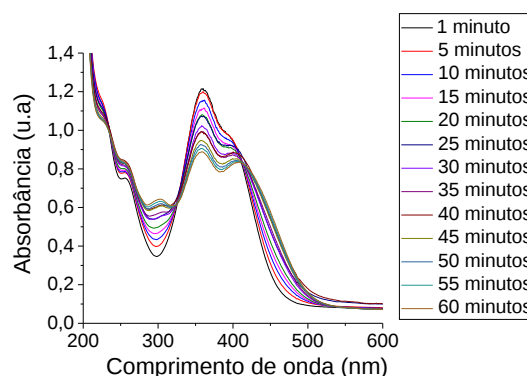
Posteriormente, um segundo teste foi feito, seguindo o mesmo procedimento, com adição das AuNP (0,05 mg/mL) por mais 1 hora (Figura 23).

Figura 22: Espectros de absorção na região do UV-Vis do 2,4 – DNF com NaBH_4



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

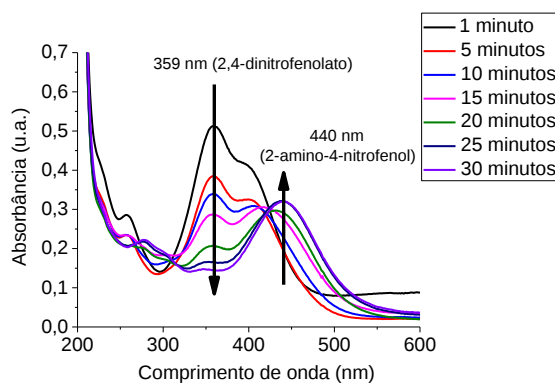
Figura 23: Espectros de absorção na região do UV-Vis do 2,4 - DNF com NaBH_4 + AuNP 0,05 mg/mL



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

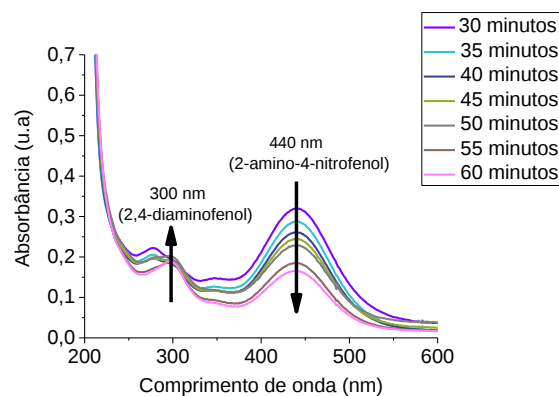
Observa-se degradação lenta já que obteve diminuição da banda característica do poluente em ambos os casos. Porém, não foi visto diferença relevante entre o teste sem e com adição de AuNP, portanto, foi feito um terceiro teste adicionando solução mais concentrada de nanopartículas (2,5 mg/mL), mantendo as demais condições. Os espectros foram obtidos durante 1 hora e o resultado se encontra nas Figuras 24 e 25.

Figura 24: Espectros de absorção na região do UV-Vis do 2,4 - DNF com NaBH_4 + AuNP 2,5 mg/mL (1 a 30 minutos)



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Figura 25: Espectros de absorção na região do UV-Vis do 2,4 - DNF com NaBH_4 + AuNP 2,5 mg/mL (30 a 60 minutos)



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Nos primeiros 30 minutos (Figura 24) é visto que ocorreu a diminuição da banda em 359 nm (2,4-dinitrofenolato) e o aumento de uma banda em 440 nm provavelmente devido à formação do intermediário 2-amino-4-nitrofenol que possui banda característica neste comprimento de onda (JANAÍRO; SAKAGUCHI, 2014; LIN; DOONG, 2011; PUIU et al., 2016; WESSELS, 1965). Ao final dos 30 minutos a banda em 359 nm desapareceu quase completamente. Nos momentos seguintes (Figura 25), observa-se que as intensidades de absorção em 440 nm diminuem gradualmente e uma nova banda característica surge e aumenta em torno de 300 nm devido ao consumo do intermediário 2-amino-4-nitrofenol e formação do produto 2,4-DAF.

As eficiências de degradação (ED) sob as diferentes condições foram calculadas a partir da Equação 3 e os resultados estão dispostos na Tabela 2.

$$ED = \left(1 - \frac{Abs_{final}}{Abs_{inicial}}\right) \times 100 \quad (3)$$

Em que $Abs_{inicial}$ é a absorbância em 359 nm no início da reação e Abs_{final} é a absorbância em 359 nm após 60 minutos.

Tabela 2: Eficiências de Degradação do 2,4-dinitrofenol

Concentração de AuNP (mg/mL)	Eficiência de Degradação (%)
Ausência	27,4
0,05 mg/mL	27,9
2,5 mg/mL	84,0

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Ao comparar o primeiro caso em que não foi usado nanopartículas de ouro e o segundo caso em que a concentração de AuNP foi 0,05 mg/mL, observa-se que a eficiência de degradação do poluente foi praticamente a mesma, em torno de 27% após 60 minutos. Já ao adicionar uma solução de nanopartículas de ouro 2,5 mg/mL, a eficiência aumentou para 84,0% deixando claro que, com a adição de uma solução mais concentrada de nanopartículas a eficiência de degradação melhorou já que houve um aumento da quantidade de sítios catalíticos ativos (MAKAUDI et al., 2021).

Como foi visto anteriormente, para a redução do 2,4-DNF até formação do 2,4-DAF, a reação passa pelo intermediário 2-amino-4-nitrofenol. Porém, mesmo após 1 hora de análise é observada a banda do 2-amino-4-nitrofenol em 440 nm, indicando que ainda tinha o intermediário na solução. Dessa forma, outro cálculo foi feito visando desta vez a formação do produto 2,4-DAF (Equação 4) e os resultados estão na Tabela 3.

$$EF = \left(1 - \frac{Abs_{menor}}{Abs_{maior}}\right) \times 100 \quad (4)$$

Em que Abs_{menor} é a absorbância em 300 nm no início da reação e Abs_{maior} é a absorbância em 300 nm após 60 minutos.

Tabela 3: Eficiências de Formação do 2,4-diaminofenol

Concentração de AuNP (mg/mL)	Eficiência de Formação (%)
Ausência	48,0
0,05 mg/mL	46,2
2,5 mg/mL	55,5

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Como esperado, a formação do 2,4-diaminofenol foi menor que a degradação do 2,4-dinitrofenol já que nem todo produto foi formado devido ao intermediário remanescente no meio.

6 CONCLUSÃO

A partir das caracterizações, conclui-se que o método de crescimento mediado por semente foi eficaz para obtenção e crescimento de nanopartículas de ouro. Devido à agregação indesejada no primeiro teste, outras sínteses foram feitas, uma utilizando o mesmo procedimento e a outra utilizando concentração maior de citrato tri-sódico na etapa de preparação de solução semente. Em ambos os casos foram obtidas as nanopartículas com resultados melhores do que a primeira síntese. Porém, a solução coloidal preparada com concentração maior de citrato ($5,0 \times 10^{-4}$ mol/L) ficou menos uniforme, homogênea, com menor quantidade AuNP, além de apresentar maior desvio padrão em comparação ao outro caso. Dessa forma, as nanopartículas preparadas com menor concentração de citrato ($2,5 \times 10^{-4}$ mol/L) foram as escolhidas para o teste de degradação do 2,4-DNF em que se mostraram eficazes, principalmente ao adicionar concentração maior de AuNP que apresentou eficiência de degradação maior que 80% após 1 hora de análise. Porém, devido ao intermediário 2-amino-4-nitrofenol remanescente, a eficiência de formação do produto final 2,4-diaminofenol não foi proporcional à eficiência de degradação do poluente.

REFERÊNCIAS

AAZZA, M. et al. Catalytic reduction of nitro-phenolic compounds over Ag, Ni and Co nanoparticles catalysts supported on γ -Al₂O₃. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 2, p. 103707, abr. 2020.

ABU-DIEF, A. M. et al. Optimization strategy for green synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) as catalyst for the reduction of 2,4-dinitrophenol via supported mechanism. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 128, n. 7, p. 1-13, jun. 2022.

AHMARUZZAMAN, M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 143, n. 1-2, p. 48-67, nov. 2008.

ALI, M. E. et al. Nanoadsorbents for wastewater treatment: next generation biotechnological solution. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 17, n. 9, p. 4095-4132, mar. 2020.

ALTURIQI, A. S. et al. Fabrication and characterization of reduced graphene oxide with silver nanoparticles and its utilities for enhancing photodegradation of 2,4 dinitrophenol compound. **Applied Nanoscience**, p. 1-11, ago. 2021.

AMENDOLA, V. et al. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: A review. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 29, n. 20, p. 203002, abr. 2017.

ANKU, W. W.; MAMO, M. A.; GOVENDER, P. P. Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods. **Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications**. p. 419-443, mar. 2017.

ARORA, P. K.; SRIVASTAVA, A.; SINGH, V. P. Bacterial degradation of nitrophenols and their derivatives. **Journal of Hazardous Materials**, v. 266, p. 42-59, fev. 2014.

ATKINS; JONES; LAVERMAN. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 7 ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2018. 874 p.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimeno na ciência e na indústria**. 2 ed. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2001. 401 p. (Coleção Livro-Texto).

BERNARDO-GUSMÃO, K.; PERGHER, S. B. C.; DOS SANTOS, E. N. Um panorama da Catálise no Brasil nos últimos 40 anos. **Química Nova**, v. 40, n. 6, p. 650–655, jul. 2017.

BHATTACHARJEE, S. **DLS and zeta potential - What they are and what they are not?**. **Journal of controlled release**, v. 235, p. 337-351, ago. 2016.

CANN, H. M.; VERHULST, H. L.; WASHINGTON, D. C. Fatality from Acute Dinitrophenol Derivative Poisoning. **American journal of diseases of children**, v.100, n. 6, p. 947-948, 1960.

COLMAN, E. Dinitrophenol and obesity: An early twentieth-century regulatory dilemma. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 48, n. 2, p. 115-117, 2007.

BRASIL. Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional de Meio Ambiente.

CUNHA, F. S.; DE AGUIAR, A. P. Métodos para Remoção de Derivados Fenólicos de Efluentes Aquosos. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 4, p. 844-865, mar. 2014.

DANIEL, M.-C.; ASTRUC, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. **Chemical reviews**, v. 104, n. 1, p. 293-346, dez. 2004.

DARUICH DE SOUZA, C.; NOGUEIRA, B. R.; ROSTELATO, M. E. C. M. Review of the methodologies used in the synthesis gold nanoparticles by chemical reduction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 798, p. 714-740, ago. 2019.

DIN, M. I. et al. Nanocatalytic Assemblies for Catalytic Reduction of Nitrophenols: A Critical Review. **Critical reviews in analytical chemistry**, v. 50, n. 4, p. 322-338, jul. 2020.

EL KURDI, R.; PATRA, D. The role of OH⁻ in the formation of highly selective gold nanowires at extreme pH: Multi-fold enhancement in the rate of the catalytic reduction reaction by gold nanowires. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 7, p. 5077-5090, jan. 2017.

EL MHAMMEDI, M. A. et al. Electrochemical determination of para-nitrophenol at apatite-modified carbon paste electrode: Application in river water samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 323–328, abr. 2009.

EPA, Ambient Water Quality Criteria for Nitrophenols. **US Environmental Protection Agency**, 1980.

EPA, Folheto informativo sobre 2,4-dinitrofenol. **US Environmental Protection Agency**, 2000. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/2-4-dinitrophenol.pdf>>. Acesso em: 19 nov. 2022.

EPA, Priority Pollutant List. **US Environmental Protection Agency**, 2014. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>>. Acesso em: 19 nov. 2022.

EUSTIS, S.; EL-SAYED, M. 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, fev. 2006.

GERELBAATAR, K. et al. Reduction of 2,4-dinitrophenol to 2,4-diaminophenol using AuNPs and AgNPs as catalyst. **Solid State Phenomena**. Trans Tech Publications Ltd, v. 271, p. 76-84, jan. 2018.

GHORBANI-VAGHEI, R. et al. Alginate modified magnetic nanoparticles to immobilization of gold nanoparticles as an efficient magnetic nanocatalyst for reduction of 4-nitrophenol in water. **Journal of Molecular Liquids**, v. 327, p. 114868, abr. 2021.

GOLBAZ, S. et al. Separate and simultaneous removal of phenol, chromium, and cyanide from aqueous solution by coagulation/precipitation: Mechanisms and theory. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, p. 251–257, out. 2014.

GRASSI, T. As águas do planeta Terra; **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, Edição Especial, maio 2001.

GRUNDLINGH, J. et al. 2,4-Dinitrophenol (DNP): A Weight Loss Agent with Significant Acute Toxicity and Risk of Death. **Journal of medical toxicology**, v. 7, n. 3, p. 205-212, set. 2011.

GUAN, G. et al. Plasmonically Modulated Gold Nanostructures for Photothermal Ablation of Bacteria. **Advanced Healthcare Materials**, v. 10, n. 3, p. 2001158, nov. 2021.

GUNTHER, F. A.; GUNTHER, J. D. **Residues of pesticides and other contaminants in the total environment**. New York: Springer – Verlag, v. 87, 1983. 120 p.

GUO, H. et al. Low-pressure membrane integrity tests for drinking water treatment: A review. **Water research**, v. 44, n. 1, p. 41-57, jan. 2010.

GUO, J.; SUSLICK, K. S. Gold nanoparticles encapsulated in porous carbon. **Chemical Communications**, v. 48, n. 90, p. 11094-11096, out. 2012.

GUO, P. et al. Catalytic reduction-adsorption for removal of p-nitrophenol and its conversion p-aminophenol from water by gold nanoparticles supported on oxidized mesoporous carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 469, p. 78–85, maio 2016.

HALAS, N. J. et al. Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures. **Chemical reviews**, v. 111, n. 6, p. 3913-3961, jun. 2011.

HAMMUD, H. H. et al. Hierarchical graphitic carbon-encapsulating cobalt nanoparticles for catalytic hydrogenation of 2,4-dinitrophenol. **Catalysts**, v. 12, n. 1, p. 39, jan. 2021.

HAMON, C. et al. Replacement of CTAB with peptidic ligands at the surface of gold nanorods and their self-assembling properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 424, p. 90-97, jun. 2014.

HARRIS, M. O.; CORCORAN, J. **Toxicological Profile for Dinitrophenols**. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 1995.

HARUTA, M. et al. Masatake et al. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C. **Chemistry Letters**, v. 16, n. 2, p. 405-408, 1987.

HARUTA, M. Chance and necessity: My encounter with gold catalysts. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 1, p. 52-56, jan. 2014.

HERMES-LIMA, M. Implicação da catalise heterogênea na evolução química e origem da vida. **Química Nova**, v. 13, p. 99–103, 1990.

HUANG, X.; EL-SAYED, M. A. Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy. **Journal of advanced research**, v. 1, n. 1, p. 13-28, jan. 2010.

ISMAIL, K. Fabrication and characterisation of SERS substrates through photo-deposition of Gold Nanoparticles, **Trieste Italy**, ago. 2015.

JAIN, P. K. et al. Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: Applications in biological imaging and biomedicine. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 14, p. 7238–7248, abr. 2006.

JANA, N. R.; GEARHEART, L.; MURPHY, C. J. Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 19, p. 4065-4067, maio 2001.

JANAIRO, J. I. B.; SAKAGUCHI, K. Effects of buffer on the structure and catalytic activity of palladium nanomaterials formed by biomineralization. **Chemistry Letters**, v. 43, n. 8, p. 1315–1317, maio 2014.

JANZ D. Dinitrophenols. **Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)**, p. 177-178, 2014.

KASZUBA, M. et al. High-concentration zeta potential measurements using light-scattering techniques. **Philosophical transactions of the royal society a: mathematical, physical and engineering sciences**, v. 368, n. 1927, p. 4439-4451, set. 2010.

KHAN, A. K. et al. Gold nanoparticles: Synthesis and applications in drug delivery. **Tropical Journal of Pharmaceutical Research**, v. 13, n. 7, p. 1169-1177, jul. 2014.

KOBAYASHI, Y. et al. Preparation and properties of silica-coated cobalt nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 30, p. 7420-7425, jul. 2003.

KUROKAWA, Y. et al. Toxicity and Carcinogenicity of Potassium Bromate-A New Renal Carcinogen. **Environmental Health Perspectives**, v. 87, p. 309-335, jul. 1990.

KWON, K. et al. Controlled synthesis of icosahedral gold nanoparticles and their surface-enhanced raman scattering property. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 3, p. 1161-1165, jan. 2007.

LIM, J. et al. Surface modification of citrate-capped gold nanoparticles using ctab micelles. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 35, n. 8, p. 2567-2569, ago. 2014.

LIN, F. H.; DOONG, R. A. Bifunctional Au-Fe₃O₄ heterostructures for magnetically recyclable catalysis of nitrophenol reduction. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 14, p. 6591–6598, abr. 2011.

MAKAUDI, R. et al. In situ stabilisation of silver nanoparticles at chitosan-functionalised graphene oxide for reduction of 2,4-dinitrophenol in water. **Polymers**, v. 13, n. 21, p. 3800, nov. 2021.

MALVERN, NOTA TÉCNICA DA MALVERN PANALYTICAL. **Dynamic Light Scattering: An Introduction In 30 Minutes**, 2010. Disponível em: <<https://www.malvernpanalytical.com/en/learn/knowledge-center/technical-notes/TN101104DynamicLightScatteringIntroduction>>. Acesso em: 03 out. 2022.

MALVERN, NOTA TÉCNICA DA MALVERN PANALYTICAL. **Zeta potential - An Introduction In 30 Minutes**, 2015. Disponível em: <<https://www.research.colostate.edu/wp-content/uploads/2018/11/ZetaPotential-Introduction-in-30min-Malvern.pdf>>. Acesso em: 26 out. 2022.

MARUYAMA, K. et al. Tracheal intubation using an AirWay Scope® in a patient with Halo-Vest Fixation for upper cervical spine injury. **British journal of anaesthesia**, v. 102, n. 4, p. 565-566, abr. 2009.

MIKAMI, Y. et al. Catalytic activity of unsupported gold nanoparticles. **Catalysis Science and Technology**, v. 3, n. 1, p. 58-69, jan. 2013.

MIRANDA, E. J. et al. Two deaths attributed to the use of 2, 4-dinitrophenol. **Journal of analytical toxicology**, v. 30, n. 3, p. 219-222, 2006.

OJOVAN, M. I.; LEE, W. E.; KALMYKOV, S. N. Treatment of Radioactive Wastes. **An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation (Third Edition)**, p. 231-269, 2019.

ORENDORFF, C. J.; HANKINS, P. L.; MURPHY, C. J. PH-triggered assembly of gold nanorods. **Langmuir**, v. 21, n. 5, p. 2022-2026, mar. 2005.

PLOWMAN, B. J. et al. Capping agent promoted oxidation of gold nanoparticles: cetyl trimethylammonium bromide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 39, p. 26054-26058, set. 2015.

PRIECEL, P. et al. Anisotropic gold nanoparticles: Preparation and applications in catalysis. **chinese Journal of catalysis**, v. 37, n. 10, p. 1619-1650, out. 2016.

PUIU, M. et al. Feed-back action of nitrite in the oxidation of nitrophenols by bicarbonate-activated peroxide system. **Applied Catalysis A: General**, v. 516, p. 90-99, abr. 2016.

QIU, C. et al. Investigation of the synergistic effects for p-nitrophenol mineralization by a combined process of ozonation and electrolysis using a boron-doped diamond anode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 280, p. 644–653, set. 2014.

RANI, M. et al. Efficient degradation of nonylphenol and 2,4-dinitrophenol by sunlight responsive hexacyanocobaltates nanostructures. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 14, p. 100325, dez 2020.

RUMBLE, J. **Handbook of Chemistry and Physics**. 103 ed. CRC Press, 2022, 1650 p. *E-book*. Disponível em:
<https://hbcpc.chemnetbase.com/faces/contents/ContentsSearch.xhtml;jsessionid=49FE08364AB271CFF5AEAE1019CC66E2>. Acesso em: 15 set. 2022.

SCHWARTZBERG, A. M. et al. Synthesis, characterization, and tunable optical properties of hollow gold nanospheres. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 40, p. 19935-19944, out. 2006.

SHUKLA, S. S.; DORRIS, K. L.; CHIKKAVEERAI AH, B. V. Photocatalytic degradation of 2,4-dinitrophenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 1, p. 310–314, maio 2009.

SILVA, L. I. M. et al. Gold nanoparticles produced using NaBH₄ in absence and in the presence of one-tail or two-tail cationic surfactants: Characteristics and optical responses induced by aminoglycosides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 614, p. 126174, abr. 2021.

SWAMI, A.; KUMAR, A.; SASTRY, M. Formation of water-dispersible gold nanoparticles using a technique based on surface-bound interdigitated bilayers. **Langmuir**, v. 19, n. 4, p. 1168-1172, fev. 2003.

TCI AMERICA. **Material Safety Data Sheet**, 2009. Disponível em:
[https://www.bio.vu.nl/~microb/Protocols/chemicals/MSDS/dinitrophenol%20\(2,4-a\).pdf](https://www.bio.vu.nl/~microb/Protocols/chemicals/MSDS/dinitrophenol%20(2,4-a).pdf) Acesso em: 19 nov. 2022.

TOMA, H. E. et al. The Coordination Chemistry at Gold Nanoparticles. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n 7, p. 1158-1176, abr. 2010.

TYAGI, H. et al. A Facile pH Controlled Citrate-Based Reduction Method for Gold Nanoparticle Synthesis at Room Temperature. **Nanoscale Research Letters**, v. 11, n. 1, p. 1-11, dez. 2016.

U.S. DEPARTMENT OF HEALTH & HUMAN SERVICES. Toxicological profile for nitrophenols: 2-nitrophenol 4-nitrophenol. Atlanta, Ga. 1992.

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. **Water research**, v. 37, n. 7, p. 1443-1467, abr. 2003.

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. **Water Research**, v. 37, n. 7, p. 1469-1487, abr. 2003.

WANG, G. et al. Surface chemistry of gold nanoparticles determines interactions with bovine serum albumin. **Materials Science and Engineering C**, v. 103, p. 109856, out. 2019.

WANG, M. et al. Plasmon-mediated solar energy conversion via photocatalysis in noble metal/semiconductor composites. **Advanced Science**, v. 3, n. 6, p. 1600024, abr. 2016.

WANG, N. et al. New insight into photodegradation mechanisms, kinetics and health effects of p-nitrophenol by ozonation in polluted water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, p. 123805, fev. 2021.

WENG, C. et al. Synthesis of gold nanoparticles using microfluidic reaction systems. **2007 7th IEEE Conference on Nanotechnology (IEEE NANO)**, p. 462-466, ago. 2007

WESSELS, C. J. S. C. Mechanism of the reduction of organic nitro compounds by chloroplasts. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biophysics including Photosynthesis**, v. 109, n. 2, p. 357-371, nov. 1965.

WU, Q. Y. et al. Underestimated risk from ozonation of wastewater containing bromide: Both organic byproducts and bromate contributed to the toxicity increase. **Water Research**, v. 162, p. 43–52, out. 2019.

WU, X. Q. et al. In situ synthesized gold nanoparticles in hydrogels for catalytic reduction of nitroaromatic compounds. **Applied Surface Science**, v. 331, p. 210-218, mar. 2015.

WUITHSCHICK, M. et al. Turkevich in New Robes: Key Questions Answered for the Most Common Gold Nanoparticle Synthesis. **ACS Nano**, v. 9, n. 7, p. 7052–7071, jul. 2015.

ZACK, F. et al. Death within 44 days of 2,4-dinitrophenol intake. **International Journal of Legal Medicine**, v. 130, n. 5, p. 1237–1241, set. 2016.

ZHAO, P. et al. Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 287, p. 114-136, mar. 2015.

ZHU, H. et al. Shining photocatalysis by gold-based nanomaterials. **Nano Energy**, v. 88, p. 106306, out. 2021.