



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**Programa de Pós-graduação em Química**

**CÁSSIO ROBERTO ARANTES DO PRADO**

**ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO DA INTERAÇÃO DE  
NANOPARTÍCULAS DE OURO COM COMPOSTOS DE  
COORDENAÇÃO**

UBERLÂNDIA-MG

2016

CÁSSIO ROBERTO ARANTES DO PRADO

**ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO DA INTERAÇÃO DE  
NANOPARTÍCULAS DE OURO COM COMPOSTOS DE  
COORDENAÇÃO**

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Química  
da Universidade Federal de Uberlândia  
como parte dos requisitos necessários para  
obtenção do título de Mestre.

**Orientador:** Prof. Dr. André Luiz Bogado

UBERLÂNDIA-MG

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

P896e Prado, Cássio Roberto Arantes do, 1990-  
2016 Estudo cinético e termodinâmico da interação de nanopartículas de  
ouro com compostos de coordenação / Cássio Roberto  
Arantes do Prado. - 2016.

184 f. : il.

Orientador: André Luiz Bogado.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Química analítica qualitativa - Teses.  
3. Complexos metálicos - Teses. 4. Análise espectral - Teses. I. Bogado,  
André Luiz. II. Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-  
Graduação em Química. III. Título.

CDU: 54

---



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia  
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 236/PPQUI.

DATA: 01/07/2016

DISCENTE: Cássio Roberto Arantes do Prado

MATRÍCULA: 11412QMI022

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo cinético e termodinâmico de interação de nanopartículas de ouro com compostos de coordenação

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

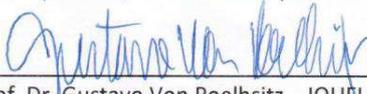
LINHA DE PESQUISA: Ciências dos Materiais: Química do estado sólido

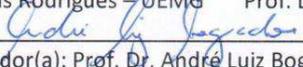
PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Determinação da força de interação de nanopartículas de ouro com complexos de rutênio e aplicação em catálise homogênea (FAPEMIG APQ 01867-13) e Interação de nanopartículas de ouro com complexos de rutênio e aplicação homogênea (CNPq 44799/2014-1)

Às quatorze horas do dia primeiro de julho do ano dois mil e dezesseis, na sala B203 do Bloco B, no Campus da FACIP/UFU em Ituiutaba, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Gustavo Von Poelhsitz, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQUFU), Carolina Martins Rodrigues, da Universidade Estadual de Minas Gerais (UEMG) e André Luiz Bogado, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e proveu o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será Estudo cinético e termodinâmico da interação de nanopartículas de ouro com compostos de coordenação.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 05 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 16 horas e 15 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

  
Prof.ª Dra. Carolina Martins Rodrigues – UEMG

  
Prof. Dr. Gustavo Von Poelhsitz – IQUFU

  
Orientador(a): Prof. Dr. André Luiz Bogado – FACIP/UFU

*A minha mãe Francisca, por todo seu amor, compreensão e dedicação nesses últimos anos e ao meu pai Eurípedes (in memoriam) por tudo que ele fez por mim no curto período de tempo que ele teve comigo.*

## AGRADECIMENTOS

*Agradeço primeiramente a Deus por tudo que me proporcionou e está proporcionando em minha vida.*

*A minha mãe Francisca por todo seu aporte a priori, sempre me dando apoio, carinho e amor por toda essa jornada.*

*Ao meu pai (in memorian) por tudo que ele fez por mim em sua vida.*

*Aos meus irmãos Claudio e Claudia que sempre se dispuseram de seu tempo para me ajudarem sempre que possível.*

*Ao professor Dr. André Luiz Bogado pela sua orientação, pelo suporte científico, pela sua atenção, compreensão e paciência em todos os momentos.*

*Ao professor Dr. Luís Rogério Dinelli, pela cessão de um composto e pela ajuda e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.*

*A Dra. Larissa Otubo do IPEN pelas microscopias realizadas.*

*Aos parceiros de grupo Laís, Rebecca, Daiane, Thiago e Isabella que me auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.*

*A todos os professores da FACIP e do IQ por toda a minha construção acadêmica.*

*A todos que de alguma forma contribuíram neste trabalho.*

*E a todos os amigos e colegas de curso que contribuíram no meu desenvolvimento acadêmico e pessoal durante todo o período de duração do mestrado.*

*“Se usarem um arco contra mim,  
eu irei usar a força para  
destruir todas as flechas”*

*Autor Desconhecido*

## RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo estudar a interação entre complexos metálicos catiônicos e nanopartículas de ouro aniônicas ( $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$ ), bem como a determinação de seus parâmetros físico-químicos. Anteriormente, estudos demonstraram que a interação entre os compostos metálicos e as  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  aliada a modificação de sensores foram capazes de catalisar eletroquimicamente a oxidação do paracetamol. Buscando compreender melhor essas interações para futuras aplicações, realizou-se esse estudo. A maioria dos complexos de rutênio foram sintetizados através da troca de ligantes em sua esfera de coordenação e a adição de um contra-íon, atribuindo a estes um caráter catiônico. As  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  foram sintetizadas através do método de encapsulação por citrato conferindo a elas um caráter aniônico. Os compostos sintetizados foram caracterizados por diversas técnicas, como: Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-visível, Espectroscopia de Absorção no Infravermelho, Voltametria Cíclica, Voltametria de Onda Quadrada e por Condutometria. O acompanhamento das interações entre os complexos catiônicos e as nanopartículas de ouro aniônicas ( $\text{M}^{\text{n+}}/\text{AuNPs}^{\text{n-}}$ ) foram realizadas com o auxílio de duas técnicas: Condutometria e Uv-vis. Na condutometria, foram feitas adições de alíquotas (de 20  $\mu\text{L}$  até 2200  $\mu\text{L}$ ) das soluções dos compostos metálicos de concentração nominal de  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em 10 mL de uma solução de  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$ . Na espectroscopia Uv-vis, houve a aplicação de diversas metodologias para a investigação cinética e termodinâmica entre as interações  $\text{M}^{\text{n+}}/\text{AuNPs}^{\text{n-}}$ . A abordagem cinética consistiu no acompanhamento da banda plasmon transversal das  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  ( $\lambda = 520 \text{ nm}$ ) e da banda resultante da interação longitudinal das  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  ( $\lambda = 625 \text{ nm}$ ) em função do tempo após variação da temperatura e concentração dos complexos catiônicos. Esses experimentos permitiram determinar vários parâmetros cinéticos das interações  $\text{M}^{\text{n+}}/\text{AuNPs}^{\text{n-}}$ , tais como: as constantes de velocidade ( $k$ ), a energia de ativação ( $E_a$ ), o fator de colisão ( $\ln A$ ). Parâmetros termodinâmicos de ativação também foram determinados: entalpia de ativação ( $\Delta H^\ddagger$ ), entropia de ativação ( $\Delta S^\ddagger$ ) e energia livre de Gibbs de ativação ( $\Delta G^\ddagger$ ). Na abordagem termodinâmica, utilizou-se a Isoterma de Langmuir (modelo direto), o modelo de Benesi-Hildebrand (duplo-recíproco) e o modelo de Scatchard (x-recíproco), para a obtenção de parâmetros termodinâmicos, tais como: constante de dissociação ( $K_d$ ) e coeficiente de Hill ( $n$ ). Determinou-se ainda o erro relativo onde os valores de  $K_d$  são máximos. Esse estudo poderá ser aplicado posteriormente em catálise, aprimorando os estudos que estão em andamento.

**Palavras chave:**  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$ , complexos metálicos, automontagem, química supramolecular.

## ABSTRACT

This work aims to study the interaction between metallic complexes and gold nanoparticles (AuNPs<sup>n-</sup>), and the determination of its physicochemical parameters. Earlier studies showed that the interaction between metallic compounds and AuNPs<sup>n-</sup> coupled to modified sensors were capable of catalyzing the electrochemical oxidation of the acetaminophen. Seeking to better understand the interactions for future applications, we carried out this study. Most of the ruthenium complexes were synthesized by exchanging ligands in their coordination sphere and the addition of a counter-ion, given these a cationic character. The AuNPs<sup>n-</sup> were synthesized through the encapsulation method citrate giving them an anionic character. The synthesized compounds were characterized by various techniques such as Ultraviolet-visible absorption spectroscopy, infrared absorption spectroscopy, cyclic voltammetry, square wave voltammetry and conductimetry. The monitoring of interactions between the cationic complexes and anionic gold nanoparticles (M<sup>n+</sup>/AuNPs<sup>n-</sup>) were carried out with the aid of two techniques: Conductimetry and Uv-vis. In conductimetry, additions were made aliquots (20  $\mu$ L to 2200  $\mu$ L) solutions of metallic compounds of nominal concentration of  $10^{-5}$  mol/L in 10 mL of AuNPs<sup>n-</sup> solution. In Uv-vis spectroscopy, was the application of various methods for the thermodynamic and kinetic investigation of M<sup>n+</sup>/AuNPs<sup>n-</sup> interactions. The kinetics approach consists in monitoring the transverse plasmon band of AuNPs<sup>n-</sup> ( $\lambda = 520$  nm) and the resulting longitudinal band interaction formed system of AuNPs<sup>n-</sup> ( $\lambda = 625$  nm) in function of time after variation of the temperature and concentration of the cationic complexes. These experiments allowed to determination various kinetic parameters of M<sup>n+</sup>/AuNPs<sup>n-</sup> interactions, such as the rate constants ( $k$ ), activation energy ( $Ea$ ), and the collision factor ( $\ln A$ ). Activation thermodynamic parameters also were determined: activation enthalpy ( $\Delta H^\ddagger$ ), activation entropy ( $\Delta S^\ddagger$ ) and activation Gibbs free energy ( $\Delta G^\ddagger$ ). In thermodynamic approach, we used the Langmuir isotherm (direct graph), Benesi-Hildebrand model and Sctachard model to obtain thermodynamic parameters, such as: dissociation constant ( $K_d$ ) and Hill coefficient ( $n$ ). The relative error was determined where the  $K_d$  values are maximum. Posteriorly, this study can be applied in catalysis, improving the studies that are underway.

**Keywords:** AuNPs<sup>n-</sup>, metallic complexes, self-assembly, supramolecular chemistry.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Imagens do cálice de Licurgo existente no Museu Britânico, visualizado por transmissão de luz (esquerda) e por reflexão (direita).....	3
<b>Figura 2:</b> As partículas localizadas dentro da região de interpartículas experimentam um campo elétrico muito intenso quando o eixo do dipolo elétrico oscilante da luz incidente coincide com a ressonância da plasmon longitudinal .....	4
<b>Figura 3:</b> Dipolos oscilantes induzidos pela radiação eletromagnética em nanopartículas de ouro.....	5
<b>Figura 4:</b> Síntese de AuNPs <sup>n-</sup> pelo método de Turkevich.....	6
<b>Figura 5:</b> Variação das cores das AuNPs <sup>n-</sup> em função dos diferentes tamanhos .....	6
<b>Figura 6:</b> Diversidade das formas geométricas das nanopartículas de ouro observadas por microscopia.....	7
<b>Figura 7:</b> Comparação entre o âmbito da química molecular e supramolecular de acordo com a definição de Lehn.....	8
<b>Figura 8:</b> Interação cátion- $\pi$ entre o íon Na <sup>+</sup> e o anel benzênico.....	11
<b>Figura 9:</b> Interação ânion- $\pi$ entre um ânion metálico e o anel benzênico.....	12
<b>Figura 10:</b> Interação $\pi$ - $\pi$ entre o hexafluorobenzeno e o benzeno.....	12
<b>Figura 11:</b> Interação do tipo “Closed Shell” no composto [Au <sub>2</sub> ( $\mu$ -Cl)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) .....	13
<b>Figura 12:</b> Isoterma de Langmuir – gráfico direto .....	15
<b>Figura 13:</b> Gráfico para a equação de Benesi-Hildebrand (gráfico duplo-recíproco).....	17
<b>Figura 14:</b> Gráfico para a equação de Scatchard (x-recíproco).....	19
<b>Figura 15:</b> Gráfico para a equação de Scatchard modificado.....	20
<b>Figura 16:</b> Imagens de MEV. (A) AuNPs <sup>n-</sup> . (B) [Ru] <sup>n+</sup> /AuNPs <sup>n-</sup> . (C) Distribuição do tamanho de partícula obtido da análise da imagem de AuNPs .....	22
<b>Figura 17:</b> (A) Imagem MEV. (B) Espectro correspondente de EDS do precipitado [Ru] <sup>n+</sup> /AuNPs <sup>n-</sup> [Ru] <sup>n+</sup> = [RuCl(dppb)(bipy)(py)] <sup>+</sup> .....	23

<b>Figura 18:</b> (A) Imagem MET do precipitado $[\text{Ru}]^{\text{n}+}/\text{AuNPs}^{\text{n}-}$ dissolvido em isopropanol $[\text{Ru}]^{\text{n}+} = [\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]^+$ (B) Mapas elementares de MET correspondente aos elementos Au, Ru, P e C.....	24
<b>Figura 19:</b> Espectro de absorção na região do Ultravioleta-visível para complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$ . (Solvente: acetona) .....	36
<b>Figura 20:</b> Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo (3) em pastilhas de KBr .....	37
<b>Figura 21:</b> Voltamogramas cíclicos para os complexos (2), (3) e (9) .....	39
<b>Figura 22:</b> Voltamogramas de onda quadrada para os complexos (3), (7) e (8) .....	40
<b>Figura 23:</b> Gráfico da condutividade molar em função da concentração para a interação dos complexos (3), (7), (9) e (10) com $\text{AuNPs}^{\text{n}-}$ .....	42
<b>Figura 24:</b> Espectro do ultravioleta visível para $\text{AuNPs}^{\text{n}-}$ em suspensão aquosa .....	43
<b>Figura 25:</b> Interação $\text{M}^{\text{n}+}/\text{AuNPs}^{\text{n}-}$ acompanhada via espectrometria de Uv-vis.....	44
<b>Figura 26:</b> Interação $\text{M}^{\text{n}+}/\text{AuNPs}^{\text{n}-}$ . a: Indução; b: Flocculação; c: Precipitação. Pontos em azul: Banda de 520 nm. Pontos em laranja: Banda de 625 nm .....	45
<b>Figura 27:</b> Efeito da temperatura na adição de complexos metálicos sobre a banda de 625 nm das $\text{AuNPs}^{\text{n}-}$ . Concentração nominal da ordem de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .....	45
<b>Figura 28:</b> Efeito da concentração na adição de complexos metálicos sobre a banda de 625 nm das $\text{AuNPs}^{\text{n}-}$ . Concentração nominal da ordem de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .....	46
<b>Figura 29:</b> Interação entre as Nanopartículas de Ouro e o complexo (3) ( $5,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) avaliadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	47
<b>Figura 30:</b> Gráfico típico do $\ln$ da absorbância observada versus tempo para a interação entre complexos metálicos e $\text{AuNPs}^{\text{n}-}$ (em azul, $\lambda = 520 \text{ nm}$ ; em laranja, $\lambda = 625 \text{ nm}$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). 48	
<b>Figura 31:</b> Gráfico de Arrhenius para a interação entre o complexo (3) e as $\text{AuNPs}^{\text{n}-}$ .....	49
<b>Figura 32:</b> Gráfico típico do $\ln$ da absorbância observada versus tempo para a interação entre complexos metálicos e $\text{AuNPs}^{\text{n}-}$ para a banda de 625 nm. (Concentração nominal da ordem de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ). .....	52

<b>Figura 33:</b> Gráfico direto para a interação do complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$ com $\text{AuNPs}^{n-}$ (primeira medida).....	53
<b>Figura 34:</b> Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$ com $\text{AuNPs}^{n-}$ (primeira medida) .....	54
<b>Figura 35:</b> Gráfico comparativo entre as funções dos agregados formados entre as $\text{AuNPs}^{n-}$ e os complexos (3), (7), (8) e (10) para o modelo de Benesi-Hildebrand .....	56
<b>Figura 36:</b> Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$ com $\text{AuNPs}^{n-}$ (primeira medida) .....	57
<b>Figura 37:</b> Gráfico comparativo entre as funções dos agregados formados entre as $\text{AuNPs}^{n-}$ e os complexos (3), (7), (8) e (10) para o modelo de Scatchard .....	58
<b>Figura 38:</b> Erro relativo para a interação do complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})](\text{PF}_6)$ com $\text{AuNPs}^{n-}$ (primeira medida).....	60

## LISTA DE ESQUEMAS

- Esquema 1:** Equação química de equilíbrio para formação de um sistema molecular (H-G), onde S: solvente..... 16
- Esquema 2:** Equações químicas de equilíbrio para formação de sistemas moleculares com estequiometrias (H-G) diferentes que 1:1..... 16
- Esquema 3:** Representações das constantes de equilíbrio para a formação dos sistemas moleculares com diferentes estequiometrias (H-G) ..... 16

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Extrapolação dos modelos para sistemas supramoleculares de múltiplas interações não covalentes. ....	21
<b>Tabela 2:</b> Complexos utilizados no estudo das interações $M^{n+}/AuNPs^{n-}$ .....	30
<b>Tabela 3:</b> Resultados obtidos através da técnica de Uv-vis.....	36
<b>Tabela 4:</b> Resultados obtidos a partir da técnica de FT-IR.....	38
<b>Tabela 5:</b> Potenciais de oxidação e redução para os complexos estudados por voltametria cíclica.....	38
<b>Tabela 6:</b> Potenciais observados por voltametria de onda quadrada .....	39
<b>Tabela 7:</b> Quantidade de moléculas dos complexos necessária para zerar a condutividade das $AuNPs^{n-}$ .....	41
<b>Tabela 8:</b> Parâmetros Físico-Químicos calculados para as interações $M^{n+}/AuNPs^{n-}$ no comprimento de onda de 625 nm para o período de floculação. (T = 25 °C) .....	49
<b>Tabela 9:</b> Parâmetros Físico-Químicos calculados para as interações $M^{n+}/AuNPs^{n-}$ no comprimento de onda de 625 nm para o período de agregação. (T = 25 °C).....	50
<b>Tabela 10:</b> Valores de $\Delta G^\ddagger$ para a banda de 625 nm. (T = 25 °C).....	51
<b>Tabela 11:</b> Média, desvio padrão e desvio padrão relativo para os parâmetros calculados, utilizando o modelo de Benesi-Hildebrand .....	55
<b>Tabela 12:</b> Média, desvio padrão e desvio padrão relativo para os parâmetros calculados para o método de Scatchard linearizado .....	57
<b>Tabela 13:</b> Valores de $K_f$ e $\Delta G_r$ para os modelos de Benesi-Hildebrand e Scatchard.....	59

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AuNPs <sup>n-</sup>	Nanopartículas de ouro aniônicas
dppb	1,4-bis(difenilfosfina)butano
bipy	2,2'-bipiridina
py	Piridina
vpv	4-vinilpiridina
mepy	4-metilpiridina
tbpy	4- <i>terc</i> -butilpiridina
TPyP	5,10,15,20-tetrapiridilporfirina
HTBA	Hexafluorofosfato de Tetrabutilamônio
M <sup>n+</sup> /AuNPs <sup>n-</sup>	Interação entre os complexos metálicos e as nanopartículas de ouro
FT-IR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
Uv-vis	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível
IL	Transferência de carga intraligante
TCML	Transferência de carga metal-ligante
<i>d-d</i>	Transferência de carga entre orbitais do tipo d

## LISTA DE SÍMBOLOS

$E_{pc}$	Potencial de pico catódico
$E_{pa}$	Potencial de pico anódico
nm	Nanômetro
$\mu A$	Microampère
V	Volt
$\delta$	Deslocamento químico nos espectros de RMN
$\nu$	Frequência de estiramento
v	Velocidade de varredura
$\lambda$	Comprimento de onda
$\epsilon$	Coefficiente de extinção molar
$cm^{-1}$	Número de onda
$K_d$	Constante de dissociação aparente
$K_f$	Constante de formação aparente
$n$	Coefficiente de Hill
[G]	Guest (“Hóspede” em tradução literal)
[H]	Host (“Hospedeiro” em tradução literal)
$R^2$	Coefficiente de determinação
$\mu S$	Microsiemens
$\mu L$	Microlitro
mg	Miligrama
mmol	Milimol
$k_{cel}$	Constante de cela
$\Lambda_m'$	Condutividade molar aparente
$M^{n+}$	Íon metálico positivo
$\Theta$	Varição da absorbância entre um determinado ponto e o inicial.
R	Constante dos gases ideais
$k$	Constante de velocidade
t	Tempo
$A$	Fator pré-exponencial
$\Delta G^\ddagger$	Energia livre de Gibbs de ativação
$\Delta H^\ddagger$	Entalpia de ativação
$\Delta S^\ddagger$	Entropia de ativação

$\Delta G_r$	Energia livre de Gibbs de reação
$E_a$	Energia de ativação
$K_{eq}$	Constante de equilíbrio
$\text{kJ}$	Quilojoule

## SUMÁRIO

1	<b>Introdução</b> .....	1
1.1	Ferro e rutênio .....	1
1.2	Nanopartículas de ouro .....	2
1.3	Química supramolecular .....	7
1.3.1	A química “Host-Guest” .....	8
1.3.2	Natureza das interações supramoleculares.....	9
1.3.2.1	Interações íon-íon.....	9
1.3.2.2	Interações íon-dipolo .....	10
1.3.2.3	Interações dipolo-dipolo .....	10
1.3.2.4	Ligação de hidrogênio.....	10
1.3.2.5	Interações cátion- $\pi$ .....	11
1.3.2.6	Interações ânion- $\pi$ .....	11
1.3.2.7	Interações $\pi$ - $\pi$ .....	12
1.3.2.8	Interações do tipo “Closed Shell” .....	12
1.4	Constantes de ligação.....	13
1.4.1	Isoterma de Langmuir - modelo direto .....	14
1.4.2	Utilização de modelos matemáticos.....	16
1.4.2.1	Modelo de Benesi-Hildebrand .....	16
1.4.2.2	Modelo de Scatchard.....	18
1.5	Aplicações das interações $M^{n+}/AuNPs^{n-}$ .....	22
2	<b>Objetivos</b> .....	25
3	<b>Metodologia</b> .....	26
3.1	Obtenção da atmosfera inerte.....	26
3.2	Solventes .....	26
3.3	Ligantes.....	26
3.4	Reagentes .....	26
3.5	Sínteses dos complexos de rutênio e ferro .....	27
3.5.1	Sínteses dos precursores .....	27
3.5.1.1	[RuCl <sub>2</sub> (dppb) <sub>2</sub> ( $\mu$ -dppb)] (0) .....	27
3.5.1.2	<i>mer</i> -[RuCl <sub>3</sub> (dppb)(H <sub>2</sub> O)] (1) .....	27

3.5.1.3	<i>cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(bipy)] (2) .....	27
3.5.2	Sínteses dos complexos de interesse .....	27
3.5.2.1	[RuCl(dppb)(bipy)(py)]PF <sub>6</sub> (3) .....	27
3.5.2.2	[RuCl(dppb)(bipy)(vpy)]PF <sub>6</sub> (4) .....	28
3.5.2.3	[RuCl(dppb)(bipy)(mepy)]PF <sub>6</sub> (5) .....	28
3.5.2.4	[RuCl(dppb)(bipy)(tbpy)]PF <sub>6</sub> (6) .....	28
3.5.2.5	<i>cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(bipy)]PF <sub>6</sub> (7) .....	28
3.5.2.6	[Fe(bipy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> (8) .....	29
3.5.2.7	[Ru(bipy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (9) .....	29
3.5.2.8	{TPyP[RuCl(dppb)(bipy)] <sub>4</sub> }(PF <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> (10) .....	29
3.6	Síntese das AuNPs <sup>n-</sup> .....	32
3.7	Complexos metálicos agregados às AuNPs <sup>n-</sup> .....	32
3.7.1	Estudo cinético .....	32
3.7.2	Estudo termodinâmico .....	33
3.8	Técnicas instrumentais .....	33
3.8.1	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (Uv-vis) .....	33
3.8.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR) .....	33
3.8.3	Voltametria cíclica e de onda quadrada .....	33
3.8.4	Condutometria e medidas de interação com complexos de coordenação .....	34
3.8.5	Microscopia eletrônica de transmissão .....	34
4	<b>Resultados e Discussões</b> .....	35
4.1	Sínteses dos complexos metálicos .....	35
4.2	Ultravioleta-visível .....	35
4.3	Infravermelho .....	37
4.4	Voltametria .....	38
4.5	Condutometria .....	40
4.6	Complexos metálicos agregados as AuNPs <sup>n-</sup> .....	42
4.7	Microscopia eletrônica de transmissão .....	46
4.8	Estudo cinético da interação de AuNPs <sup>n-</sup> com complexos catiônicos de metais de transição .....	47
4.8.1	As constantes de velocidade e a equação de Arrhenius .....	47
4.9	Estudo da força de interação de AuNPs <sup>n-</sup> com complexos catiônicos de coordenação .....	52
5	<b>Considerações Finais</b> .....	61

6	<b>Referências Bibliográficas</b> .....	62
Apêndice A	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (Uv-vis) .....	69
Apêndice B	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR) .....	73
Apêndice C	Voltametria cíclica e de onda quadrada .....	77
Apêndice D	Dependência da condutividade molar em função da concentração .....	84
Apêndice E	Gráfico direto para as interações $M^{n+}/AuNPs^{n-}$ .....	88
Apêndice F	Modelo de Benesi-Hildebrand para as interações $M^{n+}/AuNPs^{n-}$ .....	100
Apêndice G	Modelo de Scatchard para as interações $M^{n+}/AuNPs^{n-}$ .....	112
Apêndice H	Erro relativo para as interações $M^{n+}/AuNPs^{n-}$ .....	124
Apêndice I	Cinética de interação para os agregados $M^{n+}/AuNPs^{n-}$ .....	136
Apêndice J	Parâmetros físico-químicos calculados.....	151
Apêndice K	Características básicas dos complexos metálicos utilizados.....	156
Anexo	Descrição das técnicas e modelos utilizados .....	161

## 1 Introdução

### 1.1 Ferro e Rutênio

O Ferro (do latim *Ferrum*) é um metal de transição de número atômico 26 e de massa atômica de 55,84 g mol<sup>-1</sup>. É um dos elementos de maior abundância no universo e na crosta terrestre, sendo o segundo metal mais abundante no planeta, atrás somente do alumínio. Possui diversas aplicações industriais, sendo empregado em ligas metálicas. Possui um importante papel biológico em praticamente todos os seres vivos, cumprindo as mais diversas e numerosas funções. Os estados de oxidação mais comuns do ferro são o +2 e +3, mas existem compostos onde o ferro pode possuir nox de até +6 (COTTON *et al.*, 2009).

O Rutênio (do latim *Ruthenia*, que significa “Rússia”) de número atômico 44 e massa atômica 101,07 g mol<sup>-1</sup> é um metal de transição pouco abundante na crosta terrestre, sendo mais encontrado em minas de platina, na forma de RuS<sub>2</sub>. Foi descoberto pelo cientista Karl Karlovich Klaus em 1844. Pode ser encontrado em vários estados de oxidação, que vão desde o -2 (d<sup>10</sup>) até +8 (d<sup>0</sup>), sendo os mais comuns +2, +3, +4. Isso implica em uma variação na estabilidade dos estados de oxidação, facilitando a interconversão entre as configurações eletrônicas d<sup>6</sup> - d<sup>5</sup>, o que estabilizará preferencialmente compostos penta e hexacoordenados. Devido a essa grande variação nos estados de oxidação do Rutênio, a obtenção do metal a partir dos seus minérios (que são usualmente encontrados associados a minérios de outros metais, como o cobre, a prata e o ouro) é favorecida, bem como seu manuseio em laboratório (SHRIVER *et al.*, 2008; COTTON, *et al.*, 2009).

A química dos complexos de rutênio tem atraído muita atenção devido à grande variedade de estruturas e reatividades apresentadas pelos compostos formados com esse metal. A transferência de elétrons é uma das características de vários complexos de rutênio, bem como a habilidade de catalisar quantitativamente e qualitativamente um grande número de reações (COTTON, *et al.*, 2009).

Um grande número de complexos de rutênio com ligantes N-heterocíclicos são extensivamente estudados. Dentre os ligantes N-heterocíclicos, destacam-se os piridínicos e os bipyridínicos. Ligantes deste tipo são particularmente adequados para reações de transferência de elétrons no estado excitado (PINHEIRO *et al.*, 2006). O interesse maior nesta classe de compostos é pela perspectiva de seus usos em conversão de energia solar, biotecnologia, sensores luminescentes e dispositivos moleculares fotoquímicos (SMITH e SADLER, 2013).

No geral, os compostos de rutênio além das aplicações anteriormente citadas, são aplicados na catálise e principalmente como potenciais agentes antitumorais, já que alguns dos compostos são bem menos tóxicos quando comparados aos de platina. Essa baixa toxicidade é devida a alta capacidade do rutênio em mimetizar a ligação do ferro com biomoléculas. As aplicações na bioquímica hoje são o grande destaque dos compostos de rutênio (STIBAL *et al.*, 2016). Recentemente, estudos mostraram que existem interações entre os compostos de rutênio e ferro e nanopartículas de ouro, abrindo novas perspectivas sobre o uso dessas interações na eletroquímica e na catálise. (SOUZA *et al.*, 2016).

## 1.2 *Nanopartículas de Ouro*

O ouro (do latim *aurum*, que significa brilhante) de número atômico 79 e massa atômica  $197 \text{ g mol}^{-1}$  é um metal de transição brilhante, denso, maleável e dúctil, que não reage com a maioria das substâncias químicas. Geralmente é encontrado na forma de pepitas, onde o ouro está em seu estado metálico (MERIAN *et al.*, 2004). Por ser um metal nobre, sempre teve destaque na história da humanidade, tendo diversas aplicações na antiguidade, tanto como adorno de pirâmides como também no tratamento de doenças como disenteria, epilepsia e problemas cardíacos. Porém, por ser um metal inerte, não houve interesse dos pesquisadores durante o desenvolvimento da química moderna. No entanto, por volta de 400 a.C., surgiram os primeiros “nanotecnólogos”, quando estes artistas medievais adicionaram cloreto de ouro ao vidro derretido, fabricando vitrais vermelhos, que eram utilizados como adornos nos templos antigos. A mistura fez surgir minúsculas esferas de ouro, de escala nanométrica, que produzem uma "cor rubi intensa" pela maneira como absorvem e refletem a luz do sol. Mas o caso mais emblemático é o famoso cálice que retrata a lenda do rei Licurgo. Este objeto foi criado por um vidreiro romano anônimo e possui como característica marcante a mudança de coloração dependendo da luz que é incidida sobre ele. Quando a luz é refletida a taça exibe uma coloração esverdeada e quando visualizada por transmissão, apresenta uma coloração vermelha. Este efeito é devido a presença de nanopartículas de ouro e prata em sua composição (Figura 1) (MOORES e GOETTMANN, 2006).

Nas últimas décadas, com o advento da nanotecnologia é que as atenções novamente se voltaram ao ouro, devido as suas novas características descobertas com a redução à escala nanométrica (pequenos agregados de átomos cujas dimensões se encontram entre 1 e 100 nm),

proporcionando um aumento da área superficial e, conseqüentemente, de sua reatividade (BONIFÁCIO, 2006; OLIVEIRA, 2009).

O desenvolvimento da química das nanopartículas de ouro começou a partir dos estudos de Faraday. Em 1857, ele relatou a formação de soluções de ouro coloidal a partir da redução do ouro de uma solução de  $\text{AuCl}_4^-$  em meio bifásico de água e dissulfeto de carbono. Faraday também investigou as propriedades ópticas de filmes finos preparados a partir de soluções coloidais de ouro e observou que dependendo do método de síntese, havia uma variação das cores do vermelho para violeta, evidenciando que “a mera variação no tamanho de partículas dava origem a uma variedade de cores resultantes” (MOORES e GOETTMANN, 2006).

**Figura 1:** Imagens do cálice de Licurgo existente no Museu Britânico, visualizado por transmissão de luz (esquerda) e por reflexão (direita).



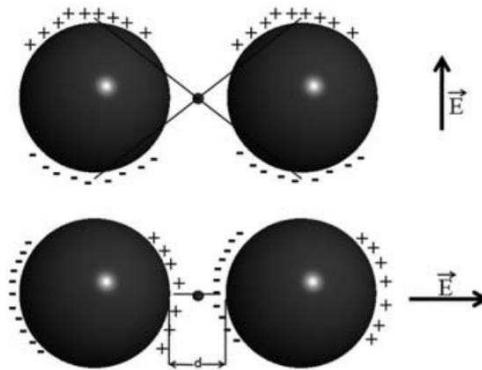
Fonte: Museu Britânico (2016).

As  $\text{AuNPs}^{n-}$  possuem grande estabilidade devido ao ouro não apresentar tendência a formar óxidos, como a maioria dos demais metais. Além disso, estas apresentam diversas propriedades condizentes com a grande variedade de ligantes que podem ser empregados na sua síntese, como propriedades relacionadas ao tamanho, eletrônicas, magnéticas e ópticas. Diante disso, considerável interesse tem sido devotado ao emprego de  $\text{AuNPs}^{n-}$  em sistemas biológicos, eletrônicos, catalíticos, entre outros. Assim, dependendo da técnica empregada na síntese das  $\text{AuNPs}^{n-}$ , é possível controlar o tamanho, o grau de dispersão e principalmente a funcionalização das partículas. Embora a solução de  $\text{AuCl}_4^-$  apresente uma coloração amarelada, quando em escala nanométrica e em solução, as nanopartículas de ouro podem exibir diferentes cores dependendo do tamanho das partículas (MOORES e GOETTMANN, 2006; TURKEVICH *et al.*, 1951).

Devido às novas propriedades físicas e químicas adquiridas devido a alta relação superfície/volume das partículas em escala nanométrica, uma propriedade diretamente ligada a diminuição do tamanho das partículas é o considerável aumento de sua área superficial. Vários estudos são desenvolvidos no intuito de melhorar a eficiência em aplicações que estão diretamente ligadas a quantidade de sítios superficiais, como no caso da catálise e também nos processos de absorção (YATSUZUKA, 2007).

No caso de nanopartículas esféricas que são menores que o comprimento de onda da luz incidente, a média do campo elétrico induzido pela luz ( $E_0$ ) pode ser considerada constante. Deste modo, todos os elétrons da nanopartícula são submetidos ao mesmo campo elétrico (Figura 2) (TOMA *et al.*, 2010).

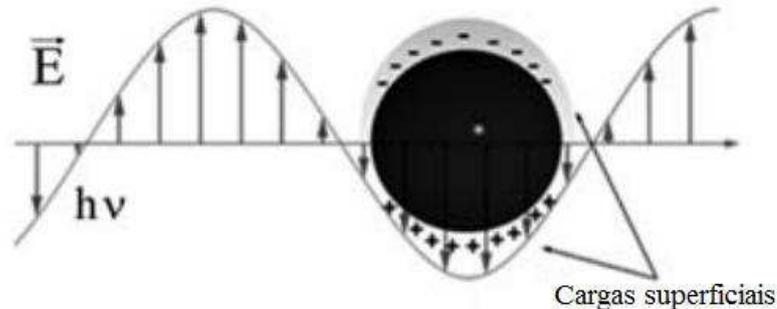
**Figura 2:** As partículas localizadas dentro da região de interpartículas experimentam um campo elétrico muito intenso quando o eixo do dipolo elétrico oscilante da luz incidente coincide com a ressonância da plasmon longitudinal.



Fonte: Adaptado de (TOMA *et al.*, 2010).

Entretanto, em alguns casos, o campo eletromagnético de frequência ( $\nu$ ) é capaz de induzir uma oscilação coletiva dos elétrons na banda de condução do metal, propagando como uma onda plasmon (Figura 3). Quando a plasmon é formada, ocorrerá a separação das cargas elétricas na partícula em função da oscilação coletiva dos elétrons. Por períodos muito curtos de tempo, os elétrons se acumularão mais em uma região da partícula do que em outra. No entanto, essa condição é energeticamente desfavorável e o sistema tenderá a condição inicial. A oscilação dos elétrons ocasiona uma separação periódica das cargas, gerando dipolos oscilantes, cuja magnitude alcança um máximo na superfície da nanopartícula (TOMA *et al.*, 2010).

**Figura 3:** Dipolos oscilantes induzidos pela radiação eletromagnética em nanopartículas de ouro.

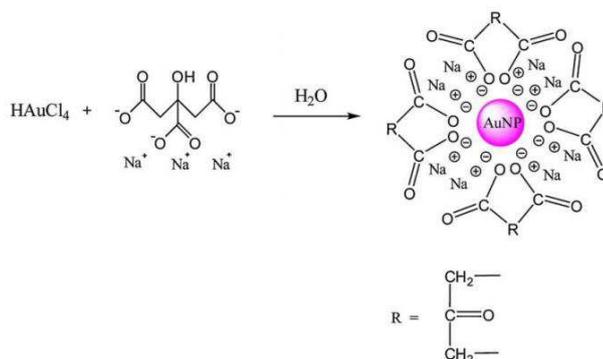


Fonte: Adaptado de (TOMA *et al.*, 2010).

A frequência dos dipolos oscilantes depende da constante dielétrica do meio, da vizinhança e do campo elétrico dentro da partícula. Por conseguinte, em contraste com uma única banda plasmon, duas bandas se tornam aparentes, associadas com a ressonância de plasmon transversal e longitudinal. Esse fenômeno de ressonância ocorre quando a partícula metálica é exposta a radiação eletromagnética, levando a um campo oscilatório da luz em uma oscilação coletiva dos elétrons da banda de condução do metal. Tipicamente, o modo transversal mostra uma ressonância de plasmon coincidente com a banda plasmon esférica (isto é 520 nm), enquanto a ressonância do modo longitudinal é deslocada para o vermelho (menor energia) (TOMA *et al.*, 2010).

Em 1951, Turkevich e colaboradores publicaram uma nova técnica de síntese das AuNPs<sup>n-</sup>, baseada na redução de AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> através de íons citrato (Figura 4). O citrato atua como um agente passivante, encapsulando as partículas, evitando assim a ocorrência de processos de agregação devido a repulsão eletrostática das cargas superficiais negativas das nanopartículas (TURKEVICH *et al.*, 1951; NGUYEN *et al.*, 2011). Para garantir a estabilidade e dispersão das AuNPs<sup>n-</sup> em uma suspensão, é essencial a presença de uma camada de estabilizante para evitar que ocorram processos de aglomeração (TOMA *et al.*, 2005).

**Figura 4:** Síntese de AuNPs<sup>n-</sup> pelo método de Turkevich.



Fonte: Adaptado de (ZHAO *et al.*, 2013).

Em 1973, Frens reportou a possibilidade de controlar o tamanho médio das partículas através da variação da relação  $\text{AuCl}_4^-/\text{citrato}$  (FRENS, 1973). Essa variação implicará em uma extensa gama de cores, indo do vermelho até o verde claro (Figura 5). Quando estas têm o diâmetro de aproximadamente 20 nm, possuem uma intensa coloração vermelha, que se modifica com a variação de seu tamanho (BONIFÁCIO, 2006).

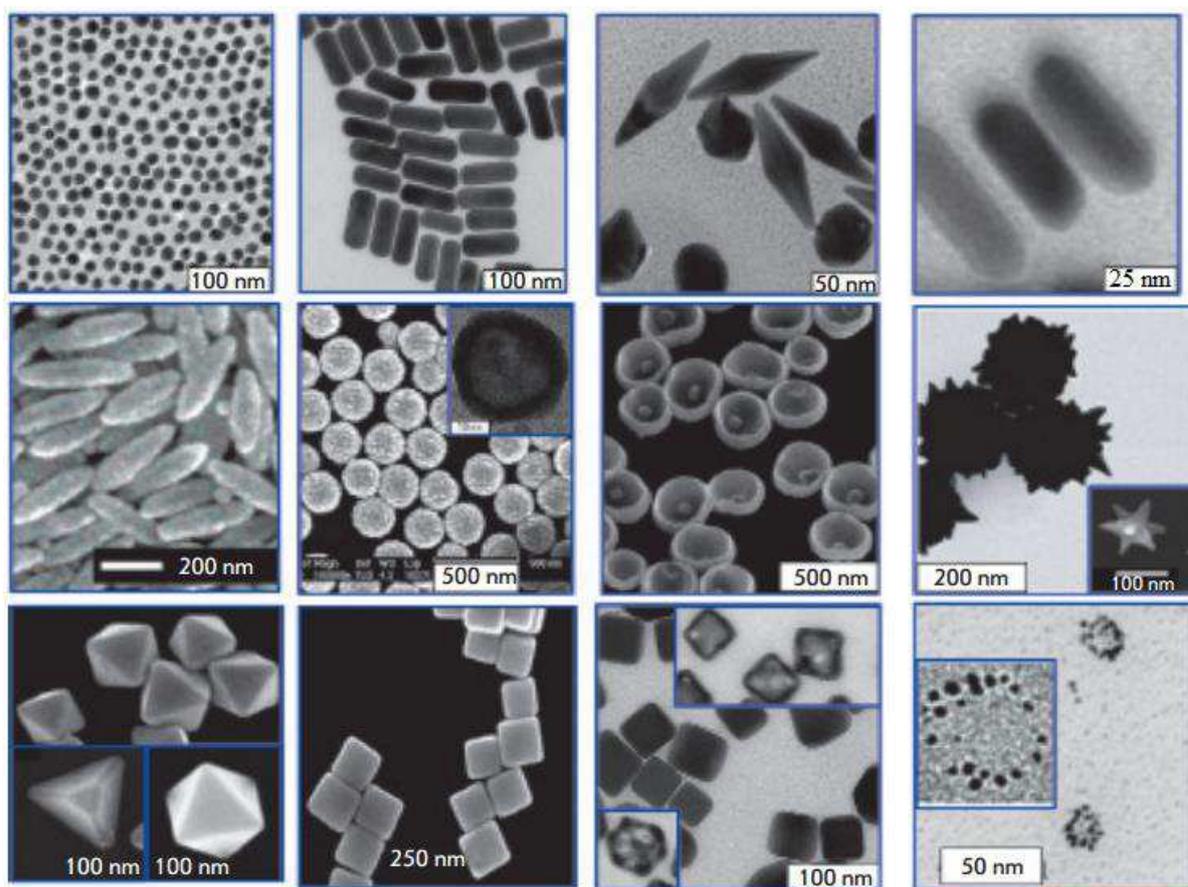
**Figura 5:** Variação das cores das AuNPs<sup>n-</sup> em função dos diferentes tamanhos.



Fonte: Adaptado de (PROVENZALE e SILVA, 2009).

Além de possuírem diversos tamanhos, as AuNPs<sup>n-</sup> também podem apresentar uma enorme variedade de formas geométricas, desde as mais simples (esféricas) até as mais complexas (prismas, octaedros, estrelas), dentre outras apresentadas na Figura 6.

**Figura 6:** Diversidade das formas geométricas das nanopartículas de ouro observadas por microscopia eletrônica de transmissão.



Fonte: Adaptado de (DYKMAN e KHLEBTSOV, 2011).

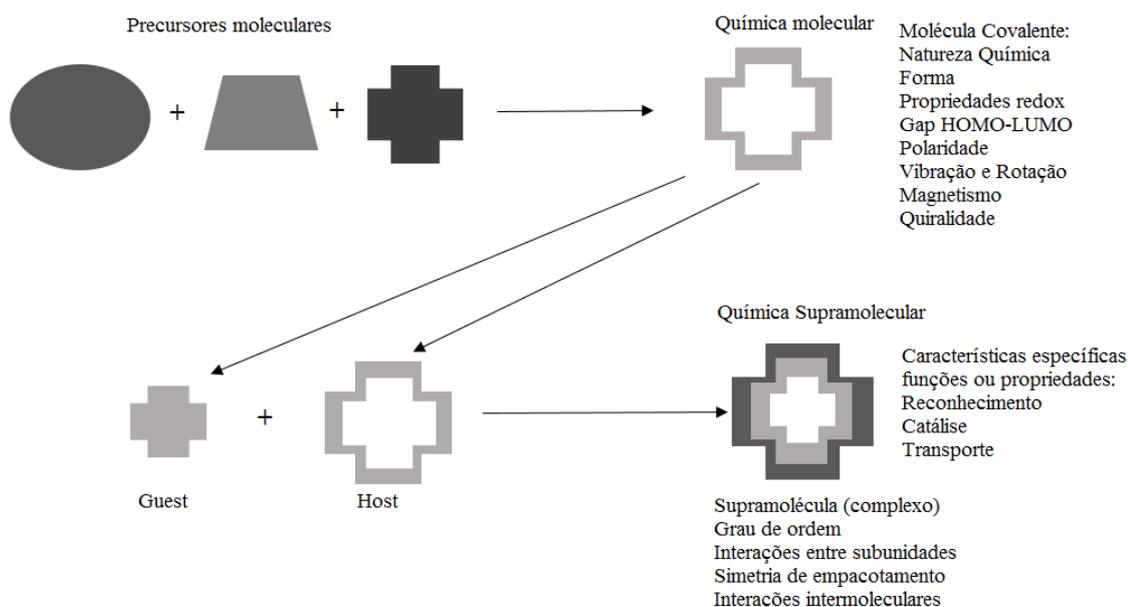
As interações que ocorrerão entre as AuNPs<sup>n-</sup> e os compostos metálicos catiônicos serão supramoleculares. Para que essas interações aconteçam, uma das moléculas necessita possuir sítios de interação compatíveis para a formação de uma “supermolécula” ou de um sistema supramolecular.

### 1.3 Química Supramolecular

A química supramolecular foi definida por um dos seus principais proponentes, Jean-Marie Lehn, (ganhador do Prêmio Nobel de Química em 1987), como a “química de conjuntos moleculares e da ligação intermolecular”. Outras definições incluem frases como “a química além da molécula”, “a química das ligações não covalentes” e “a química não molecular”. Originalmente, a química supramolecular foi definida em termos da interação não-covalente entre um “hospedeiro” (*host*) e uma molécula “hóspede” (*guest*), como demonstrado na Figura 7, que ilustra a relação entre a química molecular e supramolecular em termos de ambas as

estruturas e funções. Essas definições, apesar de serem úteis, possuem natureza não muito compreensiva, existindo várias exceções quando tais definições são tomadas literalmente (STEED e ATWOOD, 2009).

**Figura 7:** Comparação entre o âmbito da química molecular e supramolecular de acordo com a definição de Lehn.



Fonte: Adaptado de (STEED e ATWOOD, 2009).

O trabalho na química moderna supramolecular não engloba somente os sistemas host-guest, mas também em dispositivos e máquinas moleculares, no reconhecimento molecular, e nos chamados “auto-processos”, tais como a auto-montagem e a auto-organização, tendo interfaces com o surgimento de materiais complexos e da nanoquímica (LEHN, 2002).

### 1.3.1 A Química “Host-Guest”

Considerando a química supramolecular em seu sentido mais simples como algo envolvendo algum tipo de ligação não covalente ou um evento de complexação, é necessária a definição imediata do que fará que a interação aconteça. Nesse contexto, considera-se geralmente uma molécula (*host*) se ligando a outra molécula (*guest*), produzindo um complexo host-guest ou uma supermolécula. Normalmente “*host*” é uma molécula de tamanho elevado ou um agregado, como uma enzima, ou um composto cíclico sintético, possuindo no mínimo algum espaço ou uma cavidade disponível para que seja possível ocorrer as prováveis interações. Já “*guest*” pode ser um cátion monoatômico, um ânion inorgânico simples ou

mesmo uma molécula mais complexa, como um hormônio, feromônios ou um neurotransmissor. Utilizando de uma definição mais formal para ambos, “*host*” é a entidade molecular que possui os sítios de interação convergentes (por exemplo, bases de Lewis) e “*guest*” possui locais de interação divergentes (por exemplo, ácidos de Lewis de cátions metálicos). Por sua vez, um sítio de ligação é definido como uma região onde “*guest*” ou “*host*” participam de uma interação não-covalente (STEED e ATWOOD, 2009).

Uma classificação importante pode ser feita com base nas forças de interação entre “*host*” e “*guest*”. Quando o agregado permanece unido por interações primariamente eletrostáticas (incluindo íon-dipolo, dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio, entre outras), o termo “complexo” é usado. No entanto, as espécies mantidas juntas por interações menos específicas (muitas vezes mais fracas), como as interações não-direcionais, van der Waals ou efeitos hidrofóbicos, são referidos pelos termos cavitação e clatrato. As distinções entre essas classes são obscuras e, muitas vezes a palavra “complexo” é usado para cobrir todos esses fenômenos. Dentro dessas classificações gerais, ainda existe uma série de tipos intermediários que na verdade, muitas vezes é mais uma questão de opinião quanto a exatamente a uma classificação exata do que um determinado material pode vir a ser (STEED e ATWOOD, 2009).

### 1.3.2 Natureza das Interações Supramoleculares

Em geral, o interesse da química supramolecular é em interações de ligação não covalentes. O termo “não-covalente” abrange uma enorme variedade de efeitos atrativos e repulsivos. Em um sistema supramolecular, é de vital importância considerar todos os efeitos para essas interações, tanto em “*host*” como em “*guest*”, bem como os efeitos provocados pelo meio em que ambos se encontram (por exemplo, solvatação, viscosidade e rede cristalina) (STEED *et al.*, 2007).

#### 1.3.2.1 Interações íon-íon

Ligações iônicas podem ser consideradas tão fortes quando estas são comparadas com as ligações covalentes (com energia de ligação na faixa de 100-350 kJ mol<sup>-1</sup>). Um típico sólido iônico é o cloreto de sódio, que possui uma rede cúbica em cada cátion de Na<sup>+</sup>, que é rodeado por seis ânions de Cl<sup>-</sup>. Porém, isso exigiria uma grande força de imaginação para considerar o NaCl como um composto supramolecular, mas sua estrutura iônica simples ilustra a maneira pela qual um cátion de Na<sup>+</sup> é capaz de organizar seis átomos doadores complementares sobre si mesmo, a fim de maximizar a interação não-covalente íon-íon. Nota-se que este tipo de

estrutura decompõem-se em solução por causa dos efeitos de solvatação, que geram espécies labéis, tais como o  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  (ATKINS e JONES, 2011).

### 1.3.2.2 Interações íon-dipolo

A ligação de um íon, como o  $\text{Na}^+$ , com uma molécula polar, tal como a água, é um exemplo de uma interação íon-dipolo, que variam em força a partir do intervalo compreendido entre 50-200  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Este tipo de ligação é visto tanto no estado sólido quanto em solução. Interações íon-dipolo também incluem ligações coordenadas, que são na sua maioria de natureza eletrostática, no caso de as interações de cátions metálicos não polarizáveis e bases duras. Ligações coordenadas que possuem uma componente covalente significativa, como a espécie  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ , também são frequentemente utilizados como um conjunto supramolecular, o que torna a distinção entre as espécies supramoleculares e moleculares bastante complicada (STEED e ATWOOD, 2009).

### 1.3.2.3 Interações dipolo-dipolo

O alinhamento de um dipolo com outro entre moléculas polares pode resultar em interações atrativas significativas devido a formação de polos negativos e positivos que passam a interagir entre si, com energias de ligação na faixa de 5-50  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Compostos orgânicos carbonílicos mostram este comportamento no estado sólido e cálculos sugerem que as interações entre esses compostos têm uma energia de cerca de 20  $\text{kJ mol}^{-1}$ , comparável a uma ligação de hidrogênio moderadamente forte. No entanto, a temperatura de ebulição de cetonas, tais como acetona (56 °C), demonstram que as interações dipolo-dipolo deste tipo são relativamente fracas em solução (SCHNEID e YATSIMIRSKY, 2000).

### 1.3.2.4 Ligação de Hidrogênio

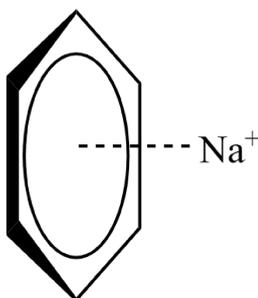
A ligação de hidrogênio tem grandes efeitos sobre as propriedades moleculares. A ligação de hidrogênio em água é tão forte que faz com que a temperatura de ebulição da água seja de 100 °C, cerca de 160 °C mais elevado do que o  $\text{H}_2\text{S}$ , mesmo o enxofre sendo muito mais pesado que o oxigênio. Esse efeito é devido à natureza mais polar das ligações O-H. Ela pode ser considerada como um tipo especial de interação dipolo-dipolo em que um átomo de hidrogênio ligado a um átomo eletronegativo é atraído por um dipolo vizinho em uma molécula adjacente ou por um grupo funcional. As ligações de hidrogênio são normalmente descritas como  $\text{D-H}\cdots\text{A}$  e geralmente envolvem um átomo de hidrogênio ligado a um átomo eletronegativo tal como O ou N como o doador (D) e um átomo eletronegativo semelhante,

tendo muitas vezes um par de elétrons desemparelhado, como o receptor (A) (ATKINS e JONES, 2011).

### 1.3.2.5 Interações Cátion- $\pi$

Cátions de metais de transição, tais como  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Pt}^{2+}$ , são bem conhecidos por formar complexos com os hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos, tais como ferroceno [ $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ]. A ligação em tais complexos é tão forte que não pode ser considerada de maneira alguma como não-covalente, uma vez que está intimamente ligado com os orbitais d parcialmente ocupados dos metais. A interação de cátions de metais alcalinos e alcalino-terrosos com ligações duplas  $\text{C}=\text{C}$  é, no entanto, muito mais uma interação não-covalente “fraca”, sendo sugerida para desempenhar um papel importante em sistemas biológicos. Por exemplo, a energia de interação entre  $\text{K}^+$  e o benzeno em fase gasosa é de cerca de  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Por comparação, a associação de  $\text{K}^+$  com uma única molécula de água é semelhante em  $75 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A razão porque  $\text{K}^+$  é mais solúvel em água do que em benzeno está relacionado com o fato de que muitas moléculas de água podem interagir com o íon de potássio, enquanto que apenas algumas moléculas de benzeno, muito mais volumoso, podem se encaixar em torno dele (MA e DOUGHERTY, 1997).

**Figura 8:** Interação cátion- $\pi$  entre o íon  $\text{Na}^+$  e o anel benzênico.

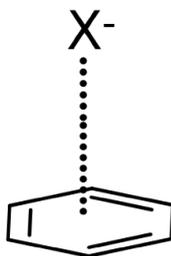


Fonte: Autor (2016).

### 1.3.2.6 Interações Ânion- $\pi$

A princípio, era de se esperar que uma interação entre um ânion e anéis aromáticos fosse repulsiva. No entanto, estudos mostram que ocorrem uma interação ânion- $\pi$  entre ânions e anéis aromáticos deficientes de elétrons devido a efeitos eletrostáticos e a contribuições de polarização induzidas pelos ânions. A componente eletrostática de interação está correlacionada ao momento permanente de quadrupolo destes anéis aromáticos que são deficientes em elétrons (de HOOG *et al.*, 2004; SCHOTTEL *et al.*, 2008).

**Figura 9:** Interação ânion- $\pi$  entre um ânion metálico e o anel benzênico.

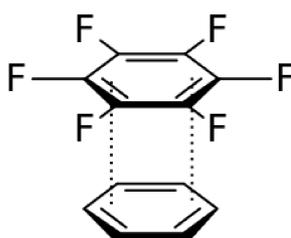


Fonte: Autor (2016).

### 1.3.2.7 Interações $\pi$ - $\pi$

Interações  $\pi$ - $\pi$  são típicas de sistemas aromáticos, ocorrendo entre seus anéis, muitas vezes em situações em que uma espécie é relativamente rica em elétrons e uma outra deficiente em elétrons. As interações  $\pi$ - $\pi$  geralmente ocorrem de dois modos: entre as faces ou entre uma face e uma extremidade do anel aromático. Geometrias intermediárias de interação entre esses tipos são conhecidas, mas pouco usuais. Um exemplo dessas interações é a formação de um sistema entre o benzeno (rico em elétrons) e o hexafluorobenzeno (deficiente em elétrons) (MEYER *et al.*, 2003).

**Figura 10:** Interação  $\pi$ - $\pi$  entre o hexafluorobenzeno e o benzeno.



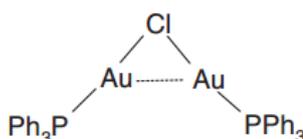
Fonte: Autor (2016).

### 1.3.2.8 Interações do tipo “Closed Shell”

Átomos com camadas eletrônicas não preenchidas formam fortes ligações covalentes. Íons geralmente têm a camada de elétrons de valência completa, mas isso não os impedem de formarem interações significativas, mesmo estas não sendo comuns. Essas interações são mais fracas do que a maioria das ligações covalentes ou iônicas, mas podem até mesmo serem

comparadas em alguns casos com as ligações de hidrogênio. Este tipo de interação ocorre mais para os metais pesados, com exemplos relatados para configurações eletrônicas de  $d^8$  a  $d^{10}s^2$  e também nos halogênios. Isso ocorre, por exemplo, no composto  $[\text{Au}_2(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2](\text{ClO}_4)$ , devido a interações “ourofilicas” entre eles, os deixando muito mais próximos que no composto de prata análogo (ASSADOLLAHZADEH e SCHWERDTFEGER, 2008).

**Figura 11:** Interação do tipo “Closed Shell” no composto  $[\text{Au}_2(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2](\text{ClO}_4)$ .



Fonte: Autor (2016).

Em todos esses tipos de interações, o conhecimento das constantes de ligação facilitará futuramente nas aplicações destas nas mais diversas áreas do conhecimento.

#### 1.4 Constantes de Ligação

A imobilização de catalisadores homogêneos em suportes insolúveis, geralmente materiais porosos com grande área superficial, é o método utilizado para recuperar a espécie catalítica por simples filtração. No entanto, um substancial decréscimo na atividade e seletividade do catalisador imobilizado é freqüentemente observado, devido a natureza heterogênea do material empregado como suporte no meio reacional. Os catalisadores também encontram outros problemas quando sistemas homogêneos são transferidos para uma fase suportada (VAINO e JANDA, 2000), tais como: comportamento cinético não linear, acesso aos reagentes químicos de forma desigual, e dificuldades sintéticas em transferir sistemas homogêneos, que funcionam perfeitamente, para sistemas que apresentam uma fase sólida (TZSCHUCKE *et al.*, 2002).

A estabilidade termodinâmica de um sistema supramolecular em um dado solvente, em uma certa temperatura, é aferida pela medida da constante de equilíbrio,  $K$ . Estritamente, a constante de equilíbrio é adimensional, mas as vezes é calculada aproximadamente usando concentrações e, portanto, pode ter as unidades:  $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{L mol}^{-1}$  ou  $\text{L g}^{-1}$ . A constante de equilíbrio também é conhecida pelos termos: constante de formação ( $K_f$ ), constante de associação ( $K_a$ ) ou constante de estabilidade ( $K_s$ ). Em muitos casos, principalmente em sistemas

biológicos, a constante de dissociação ( $K_d$ ) é utilizada; sendo o inverso da constante de formação  $K_d = \frac{1}{K_f}$  (STEED e ATWOOD, 2009).

As constantes de equilíbrio podem ser obtidas através de técnicas experimentais, que forneçam informações sobre a concentração das espécies envolvidas para formar os agregados supramoleculares, como uma função da mudança de concentração de uma das espécies (do host ou do guest). Utilizando a espectroscopia na região do ultravioleta-visível (Uv-vis) é possível monitorar as variações das bandas de agregados supramoleculares. Através de modelos termodinâmicos, pode-se determinar as constantes de equilíbrio provenientes dessas interações, e, dentre esses modelos, destacam-se: Isoterma de Langmuir (gráfico direto); x-recíproco (equação de Scatchard) (SCATCHARD, 1949) e duplo – recíproco (equação de Benesi-Hildebrand) (BENESI e HILDEBRAND, 1949).

#### 1.4.1 Isoterma de Langmuir - Modelo Direto

A associação de sistemas moleculares de “host” em “guest” podem ocorrer em diferentes estequiometrias (H:G), uma vez que as proporções 1:1, 1:2 e 2:1 são as mais estáveis e de mais fácil reconhecimento quando em solução.

Para uma relação geral entre (G) e (H) tem-se a relação descrita na equação abaixo:



Onde  $n$  significa o número de espécies associada (G) por mol de (H). Em um caso mais simples, existindo apenas um sítio de ligação por molécula, é possível determinar a fração do total de sítios de ligação ocupados ( $\theta$ ), conforme mostra a equação a seguir:

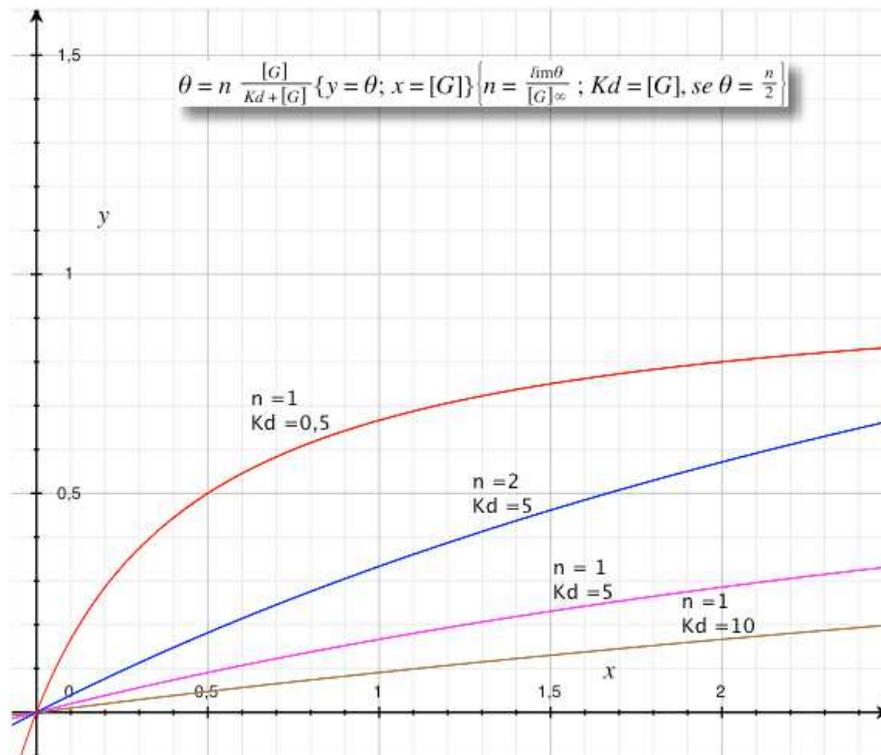
$$\theta = \frac{[G]_{\text{ligado}}}{[H]_{\text{total}}} = \frac{[HG]}{[H] + [HG]} \quad (2)$$

Existem diversos caminhos para a linearização dos dados, que fornecem a relação entre a quantidade de substância combinada e livre. A utilização do modelo direto, que relaciona a fração de sítios de ligação ocupados por “guest” ( $\theta$ ) versus a sua concentração, proporcionará a dispersão linear dos pontos para o estudo das interações entre (H) e (G), fornecendo assim valores qualitativos sobre a capacidade de ligação do sistema (Host-Guest) e, a constante de dissociação ( $K_d$ ) obtida através da inclinação da reta.

$$\theta = \frac{n[G]}{K_d + [G]} \quad (3)$$

Contudo, observa-se que se os valores da variável independente  $[G]$  forem muito baixos, há uma maior dificuldade para se determinar o valor de  $K_d$ . Logo, somente quando sucessivas adições de “*guest*” são introduzidas em “*host*”, é que se observa a curva típica de sistemas reais em um único local de interação. Devido a esses problemas na linearização dos dados, a aplicação de outros modelos torna-se necessária, como demonstra a figura a seguir.

**Figura 12:** Isoterma de Langmuir – gráfico direto.



Fonte: Autor (2016).

Pode-se observar que a linearidade da função é dependente principalmente do valor de  $K_d$ . Quanto maior o valor da constante  $K_d$  (com  $n$  fixo), melhor será a linearização da função. Isso implica que a aplicação do modelo direto pode ser utilizada em reações ou sistemas onde a formação dos produtos não será favorecida. No entanto, a aplicação do modelo direto não será útil nos casos em que a formação dos produtos ocorrerá naturalmente (ou seja, onde  $K_d < 1$ ). O número de interações também pode influenciar na linearidade das funções, mas de forma mais discreta.

### 1.4.2 Utilização de Modelos Matemáticos

#### 1.4.2.1 Modelo de Benesi-Hildebrand

O modelo de Benesi-Hildebrand é uma abordagem matemática utilizada para a determinação da constante de equilíbrio e da estequiometria de interações moleculares. O método baseia-se no fato que, quando um dos componentes está em excesso em relação ao outro, este não afetará significativamente as características de absorção ou emissão eletrônicas do sistema que será formado (ANSLYN e DOUGHERTY, 2006).

O equilíbrio de complexação entre as espécies que formarão o agregado em uma relação 1:1 (ou seja, H-G), ocorrerá, a princípio, pelo seguinte método:

**Esquema 1:** Equação química de equilíbrio para formação de um sistema molecular (H-G), onde S: solvente.



No entanto, também há a possibilidade de ocorrer a formação de sistemas no meio reacional com estequiometria diferente de 1:1:

**Esquema 2:** Equações químicas de equilíbrio para formação de sistemas moleculares com estequiometrias (H-G) diferentes de 1:1.



Assim, as constantes de formação para os sistemas formados simultaneamente estão apresentadas no esquema a seguir.

**Esquema 3:** Representações das constantes de equilíbrio para a formação dos sistemas moleculares com diferentes estequiometrias (H-G).

$$K_f(1:1) = \frac{[\text{H-G}]}{[\text{H}][\text{G}]} \quad (6)$$

$$K_f(1:n) = \frac{[\text{H-G}_n]}{[\text{H-G}][\text{G}_n]} \quad (7)$$

$$K_f(1:n+1) = \frac{[\text{H-G}_{n+1}]}{[\text{H-G}_n][\text{G}]} \quad (8)$$

Entretanto, não é possível detectar separadamente (H-G) formados simultaneamente em solução através da espectroscopia de absorção na região do Uv-vis ou por RMN de  $^1\text{H}$ . Logo,

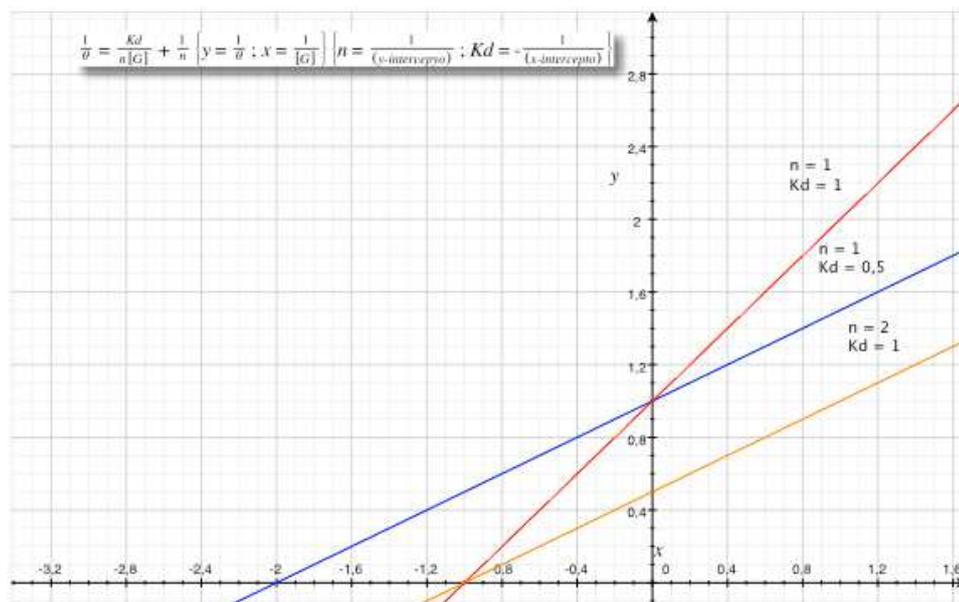
a constante de equilíbrio medida nestes equipamentos é tratada como uma constante de equilíbrio aparente ( $K_{ap}$ ), decorrente da formação dos vários complexos identificados pela técnica usada para a medição.

A constante de equilíbrio para a formação de sistemas em solução pode ser determinada pelo Uv-vis, segundo a Equação de Benesi-Hildebrand (WANG e YU, 2007).

$$\frac{1}{\theta} = \frac{K_d}{n[G]} + \frac{1}{n} \quad (8)$$

O termo ( $\theta$ ) é a absorbância medida após cada concentração de  $[G]$  adicionada, que diminui a absorbância inicial de  $[H_0]$ , no máximo do comprimento de onda onde o hospedeiro absorve. O gráfico de  $1/\theta$  versus  $1/[G]$ , propicia através dos coeficientes linear e angular, a constante de formação do agregado (H-G) e o valor de  $n$ , chamado de coeficiente de Hill, que é medida do grau de cooperatividade de agregação de (G) em (H) (CONNORS, 1987).

**Figura 13:** Gráfico para a equação de Benesi-Hildebrand (gráfico duplo-recíproco).



Fonte: Autor (2016).

Da figura acima, observa-se como os parâmetros  $n$  e  $K_d$  estão relacionados entre si e um com o outro em conjunto. Nota-se que quando o valor de  $K_d$  para duas funções é igual, ambas terão o mesmo valor quando passarem pelo eixo  $x$ , independentemente do valor de  $n$ . Analogamente, o mesmo ocorrerá quando o valor de  $n$  for igual para duas funções diferentes, ambas irão cruzar o eixo  $y$ , mesmo possuindo valores de  $K_d$  diferentes. Outra relação é quando os valores de seus parâmetros são múltiplos inteiros dentre eles, ocasionando em duas funções

paralelas que possuem o mesmo coeficiente angular por consequência. A dupla reciprocidade do modelo de Benesi-Hildebrand simplifica e muito a abordagem pelo modelo direto, facilitando a obtenção dos parâmetros  $n$  e  $K_d$ , que antes eram obtidas por meio de cálculos numéricos complicados a simplesmente a inversão do valor do intercepto no eixo  $x$  (para  $K_d$ ) e no eixo  $y$  (para  $n$ ).

#### 1.4.2.2 Modelo de Scatchard

O modelo de Scatchard também é uma abordagem matemática que é utilizada para a determinação da constante de equilíbrio e da estequiometria de interações moleculares. Este método é baseado na afinidade das interações entre  $[G]$  e  $[H]$ , sendo basicamente a linearização do modelo direto (ATKINS e de PAULA, 2011).

Considerando o caso mais simples: um  $[G]$  se liga em  $[H]$  com uma constante de afinidade, conforme mostra a equação abaixo:

$$K = \frac{a_{HG}}{a_H \cdot a_G} \quad (9)$$

Onde  $a$  é a atividade.

Então, combinando as equações para sistemas mais simples (um sítio de interação por  $[H]$ ) e o modelo de Benesi-Hildebrand, tem-se que:

$$\theta = \frac{[G]_{\text{ligado}}}{[H]_{\text{total}}} = \frac{[HG]}{[H] + [HG]} = \frac{K[H][G]}{[H] + K[H][G]} = \frac{nK[G]}{1 + K[G]} \quad (10)$$

Observando a equação anterior, nota-se que a dependência de  $\theta$  em função de  $[G]$  não é linear, pois  $\theta$  aumenta rapidamente com sucessivas adições de  $[G]$ , encaminhando-se para um valor máximo a medida que ocorre o aumento da concentração de  $[G]$ . Esta não-linearização dificulta a determinação deste ponto máximo que é correspondente ao valor de quanto de  $[G]$  está ligado a  $[H]$ .

A melhor forma de se obter os valores de  $n$  e  $K_f$  é a linearização da equação anterior, multiplicando ambos os lados da equação pelo divisor do lado direito e, em seguida, subtrair  $\theta K[G]$  de ambos os lados da equação resultante. Por fim, dividindo ambos os lados por  $[G]$ , será obtida a Equação de Scatchard, segundo a série de equações propostas abaixo:

$$\theta = \frac{nK[G]}{1 + K[G]} \quad (10)$$

$$(1 + K[G])\theta = \frac{nK[G]}{1 + K[G]} (1 + K[G]) \quad (11)$$

$$(1 + K[G])\theta = nK[G] \quad (12)$$

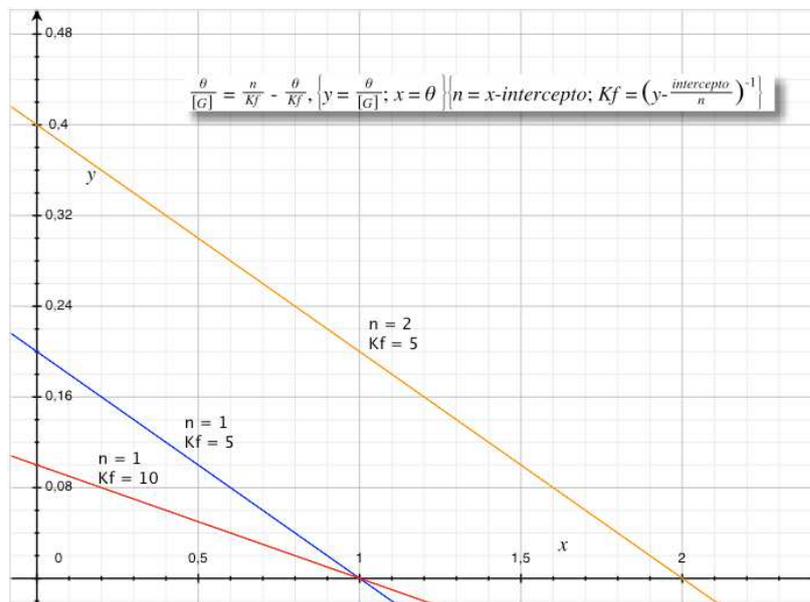
$$\theta + \theta K[G] = nK[G] \quad (13)$$

$$\theta = (n - \theta) K[G] \quad (14)$$

$$\frac{\theta}{[G]} = nK - \theta K \quad (15)$$

A Equação de Scatchard têm a forma de uma equação da reta do tipo  $y = ax + b$ . Então, o gráfico de  $\frac{\theta}{[G]}$  vs  $\theta$  terá coeficientes angular e linear iguais a  $-K_f$  e  $nK_f$ , respectivamente.

**Figura 14:** Gráfico para a equação de Scatchard (x-recíproco).



Fonte: Autor (2016).

Na figura acima, nota-se que os parâmetros  $n$  e  $K_f$  se relacionam somente entre si, diferente do observado no modelo de Benesi-Hildebrand. Similarmente ao modelo de Benesi-Hildebrand, o parâmetro  $n$  possuirá o mesmo valor quando ambas as funções atravessarem o eixo  $x$ , mesmo possuindo valores de  $K_f$  diferentes. Porém, para  $K_f$ , há uma mudança no tipo da reciprocidade quando comparada ao modelo anterior. Agora, para funções onde o valor de  $K_f$  seja igual, elas serão paralelas entre si, com diferentes valores de  $n$ . Então, no caso do modelo de Scatchard, tem-se uma reciprocidade única, apenas na abscissa  $x$ . Este modelo favorece ainda mais a obtenção do parâmetro  $n$ , fornecendo-o de forma direta ( $n$  será igual ao valor do intercepto no eixo  $x$ ), porém, torna o parâmetro  $K_f$  totalmente dependente de  $n$  ( $K_f$  será igual ao valor do intercepto no eixo  $y$  dividido por  $n$ ).

Caso o sistema formado não possua um comportamento linear, ainda assim pode ser possível a determinação dos parâmetros necessários, utilizando o modelo de Scatchard modificado. Neste modelo, o coeficiente de Hill ( $n$ ) pode ser extraído da linearização da equação para sistemas mais complexos (mais de um sítio de interação por  $[H]$ ), multiplicando-se o lado esquerdo da equação ( $\theta$ ) pelo divisor do lado direito ( $1 + K[G]^n$ ) e, em seguida, subtraindo ( $\theta = K[G]^n$ ) de ambos os lados da equação resultante e fatorando-se  $K[G]^n$  no lado direito. Por fim, dividindo ambos os lados por  $(1 - \theta)$  e aplicando o logaritmo em ambos os termos, segundo o esquema de equações propostas abaixo:

$$\theta = \frac{K[G]^n}{1+K[G]^n} \quad (16)$$

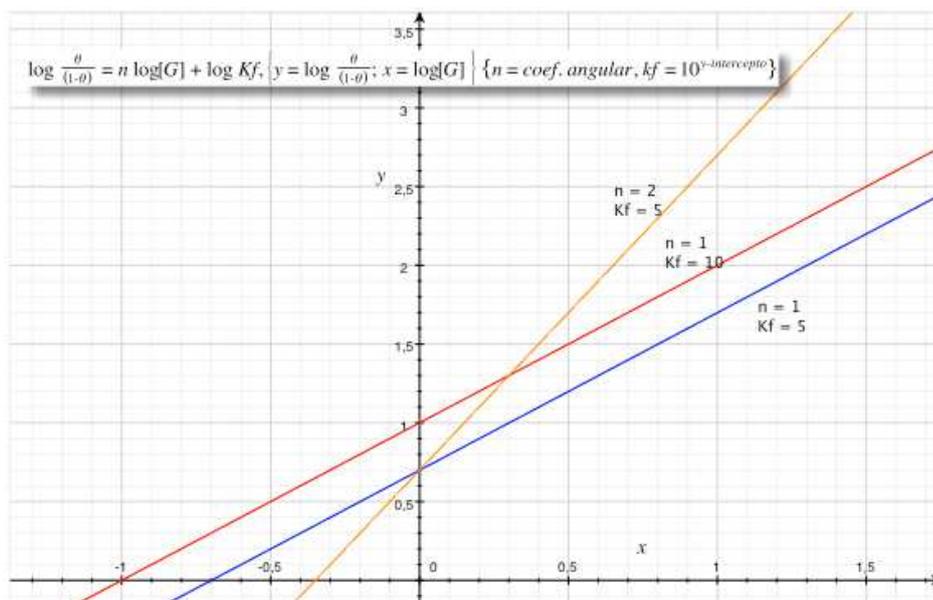
$$\theta(1 + K[G]^n) = K[G]^n \quad (17)$$

$$\theta = K[G]^n (1 - \theta) \quad (18)$$

$$\log \frac{\theta}{1-\theta} = n \log[G] + \log K \quad (19)$$

Assim, o gráfico de  $\log \frac{\theta}{1-\theta}$  vs  $\log [G]$ , terá como coeficientes angular e linear iguais a  $n$  e a  $\log K_f$  (CONNORS, 1987).

**Figura 15:** Gráfico para a equação de Scatchard modificado.



Fonte: Autor (2016).

A figura acima ilustra o caso quando o modelo de Scatchard ainda não é o ideal a ser utilizado. Quando isso ocorre, é necessário a aplicação do logaritmo de base 10. Seu uso estará

relacionado a tentativa de linearização do modelo de Scatchard, modificando o original. Essa modificação implica agora em uma inversão nas propriedades gráficas dos parâmetros  $n$  e  $K_f$ . Funções onde os valores de  $n$  são iguais apresentarão paralelismo entre si, enquanto que funções que possuem iguais valores de  $K_f$  interceptarão o mesmo ponto no eixo  $y$ . A reciprocidade será mantida, só que agora será referente ao eixo  $y$ . O valor do parâmetro  $n$  será agora o valor da inclinação (ou coeficiente angular) da função enquanto que para o parâmetro  $K_f$ , será o valor inverso do logaritmo que intercepta o eixo  $y$ .

Resumindo, o objetivo da aplicação dessas abordagens matemáticas é a simplificação no modo de obtenção dos parâmetros nos casos em que a utilização do modelo direto não resultará em uma função com uma boa linearidade. Ambos os modelos podem ser usados não somente para estes casos, mas sim de forma geral em outras áreas do conhecimento. A Tabela 1 relaciona de forma resumida a extrapolação dos modelos para sistemas supramoleculares de múltiplas interações não covalentes.

**Tabela 1:** Extrapolação dos modelos para sistemas supramoleculares de múltiplas interações não covalentes.

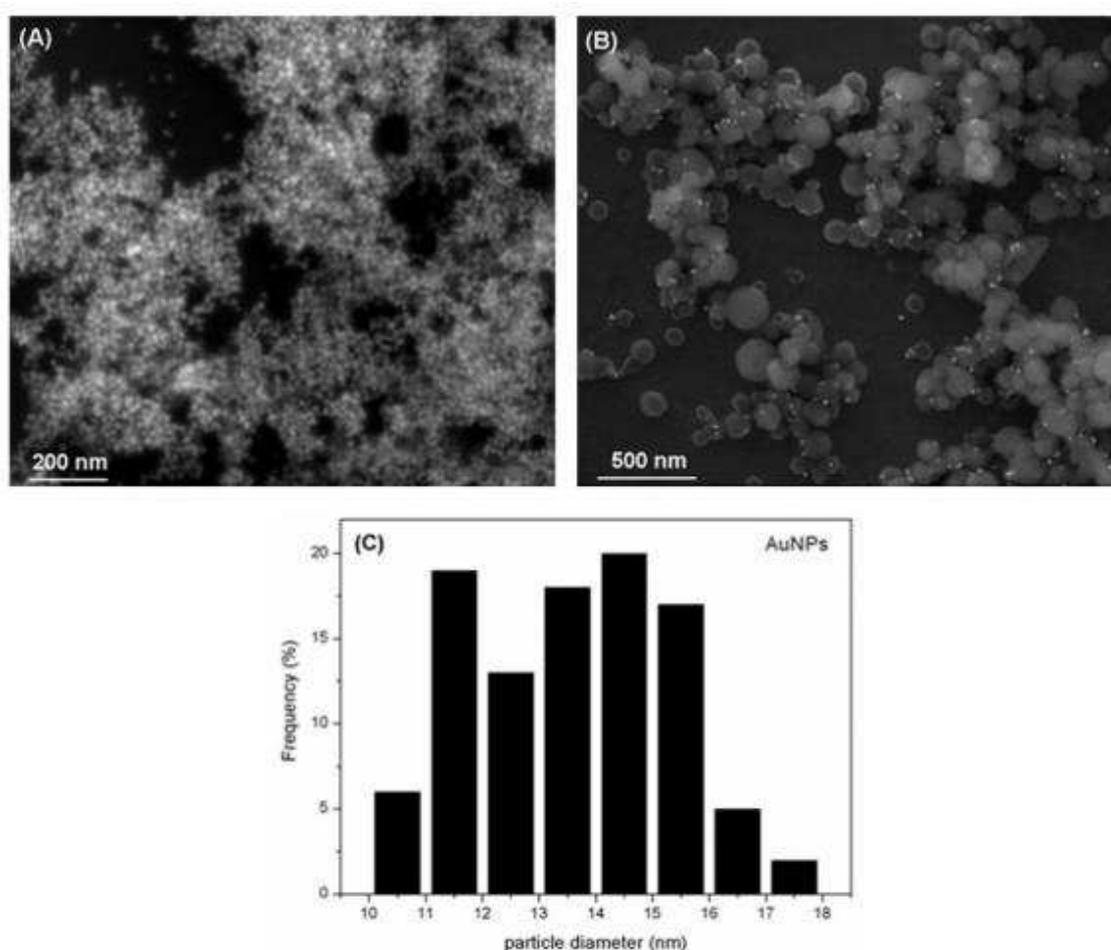
<i>Modelo</i>	<i>Equação</i>	<i>Gráfico</i>	<i>Dados obtidos dos Gráficos</i>
Gráfico direto	$\theta = \frac{n[G]}{K_d + [G]}$	$\theta$ vs $[G]$	$n = \frac{\lim \theta}{[G]^\infty}$ $K_d = [G] \text{ para } \theta = \frac{n}{2}$
Benesi-Hildebrand	$\frac{1}{\theta} = \frac{K_d}{n[G]} + \frac{1}{n}$	$\frac{1}{\theta}$ vs $\frac{1}{[G]}$	$n = \frac{1}{\text{intercepto}(y)}$ $K_d = \frac{1}{\text{intercepto}(x)}$
Scatchard	$\frac{\theta}{[G]} = \frac{n}{K_f} - \frac{\theta}{K_f}$	$\frac{\theta}{[G]}$ vs $\theta$	$n = \text{intercepto}(x)$ $K_f = \frac{\text{intercepto}(y)}{n}$
Scatchard modificado	$\log \frac{\theta}{1 - \theta} = n \log[G] + \log K_f$	$\log \frac{\theta}{1 - \theta}$ vs $\log[G]$	$n = \text{coef. angular}$ $K_f = 10^{\text{intercepto}(y)}$

Fonte: Autor (2016).

### 1.5 Aplicações das Interações $M^{n+}/AuNPs^{n-}$

Recentemente, foi demonstrado que a interação não-covalente entre compostos catiônicos e nanopartículas de ouro aniônicas possuem diferentes aplicações nas mais diversas áreas do conhecimento. Este processo pode ser acompanhado por medidas instrumentais e ópticas, como a microscopia óptica ou eletrônica. No Uv-vis, as  $AuNPs^{n-}$  possuem uma banda plasmon no comprimento de onda de 520 nm, característica de partículas de diâmetro entre 10-18 nm. Quando são adicionados complexos catiônicos as  $AuNPs^{n-}$  ocorre o decréscimo da banda de 520 nm e o surgimento de uma outra em aproximadamente 625 nm. Com o aumento da quantidade adicionada de complexo, essa nova banda também começa a ser suprimida. Nas últimas adições, há o aparecimento de mais uma banda, referente ao excesso de complexo (SOUZA *et al.*, 2016; FERREIRA *et al.*, 2014; de OLIVEIRA *et al.*, 2013). Essas interações podem ser observadas por microscopia, como mostra a Figura 16:

**Figura 16:** Imagens de MEV. A)  $AuNPs^{n-}$ . B)  $[Ru]^{n+}/AuNPs^{n-}$ . C) Distribuição do tamanho de partícula obtido da análise da imagem de  $AuNPs$ .

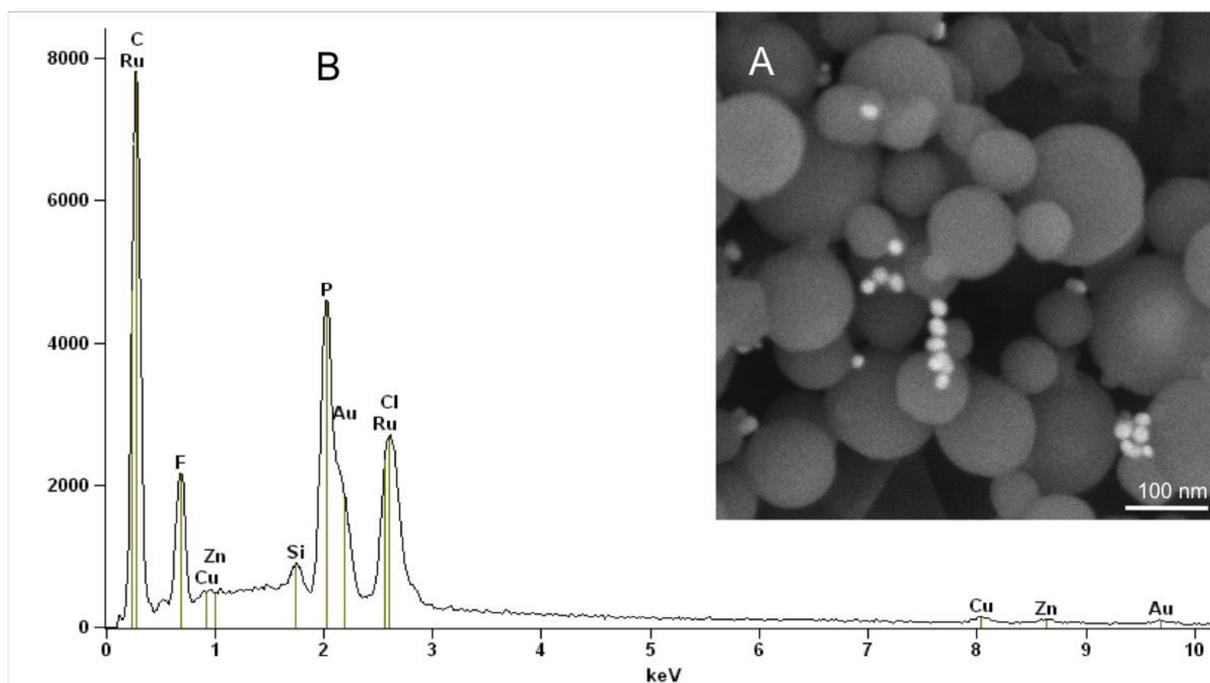


Fonte: Adaptado de (de OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Em (A) a imagem mostra que as nanopartículas esféricas são bem regulares, e que possuem tamanho aproximado entre 11-15 nm, confirmados pelo histograma apresentado em (C). Em (B), percebe-se que há um crescimento das nanopartículas de ouro, que estão rodeadas pelas moléculas do complexo e que este crescimento é devido a natureza catiônica do composto. Há também a presença pequenos pontos brancos, que são AuNPs<sup>n-</sup> que não interagiram com o complexo, mas que se mantem próximas devido a influência dos agregados formados. O estudo dessas interações foi aplicado na modificação de sensores para a detecção e eletrocatalise do paracetamol (de OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Outro estudo também mostra as interações entre nanopartículas de ouro e compostos metálicos por microscopia eletrônica de varredura (Figura 17) e por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 18), todas acopladas a detectores EDS. Os agregados foram obtidos pela adição em excesso de uma solução de um composto catiônico de rutênio as nanopartículas de ouro em suspensão. O precipitado formado foi centrifugado e seco sob vácuo (FERREIRA *et al.*, 2014).

**Figura 17:** (A) Imagem MEV. (B) Espectro de EDS correspondente do precipitado  $[\text{Ru}]^+/\text{AuNPs}^{n-}$   $[\text{Ru}]^+ = [\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]^+$ .

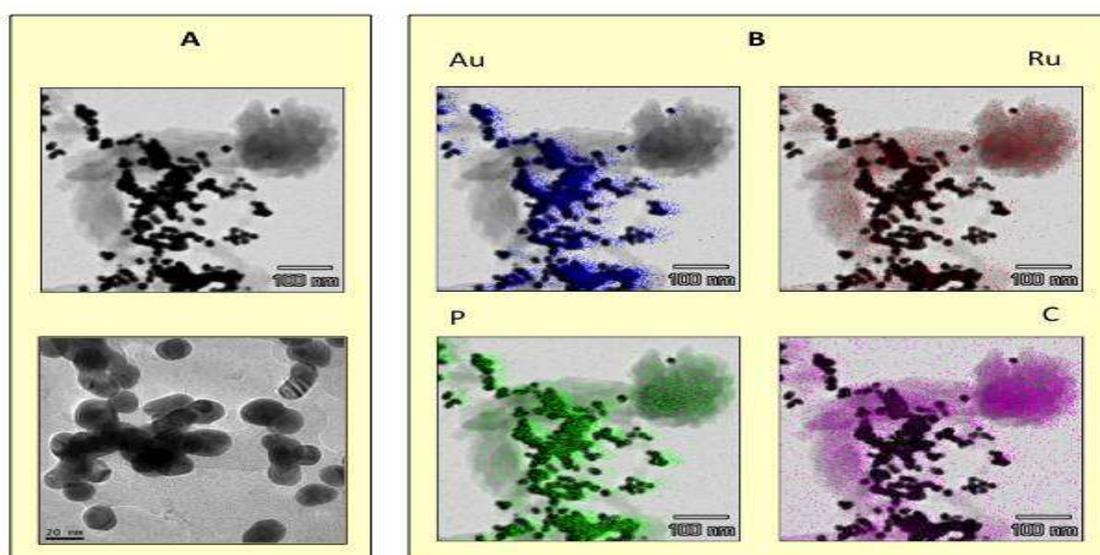


Fonte: Adaptado de (FERREIRA *et al.*, 2014).

Analisando a Figura 17(A), nota-se que na interação entre as nanopartículas e o complexo houve o crescimento das nanopartículas que agora estão agregadas ao composto.

Observa-se também a presença de pequenas manchas brancas brilhantes, que são AuNPs<sup>n-</sup> acopladas entre si. Essa aproximação resulta em uma nova banda de absorção acima de 620 nm, devido a ressonância plasmon transversal. A composição química do precipitado (Figura 17(B)), determinada por EDS sugere que realmente ocorreu a interação entre o complexo de rutênio e as AuNPs<sup>n-</sup> devido aos picos dos elementos Au, Ru, P, N, C e Cl que foram observados. Os demais picos correspondem ao substrato utilizado. Como o agregado Ru<sup>n+</sup>/AuNPs<sup>n-</sup> possuía caráter hidrofóbico na forma de precipitado, este foi dissolvido em isopropanol e analisado por MET, como mostra a Figura 18.

**Figura 18:** (A) Imagem MET do precipitado [Ru]<sup>+</sup>/AuNPs<sup>n-</sup> dissolvido em isopropanol [Ru]<sup>+</sup> = [RuCl(dppb)(bipy)(py)]<sup>+</sup> (B) Mapas elementares de MET correspondente aos elementos Au, Ru, P e C.



Fonte: Adaptado de (FERREIRA *et. al.*, 2014).

Na figura 18(A), pode-se verificar que a adição de isopropanol dissocia parcialmente o sistema formado entre as nanopartículas e o complexo de rutênio utilizado. As imagens mostram que as AuNPs<sup>n-</sup> possuem cerca de 20 nm de diâmetro e a presença de manchas referentes ao complexo de rutênio. Os mapas elementares mostram que ainda há a presença do complexo próximo as nanopartículas. Os resultados indicam que as interações são não covalentes. Esse estudo também foi utilizado na modificação de sensores para a detecção e eletrocatalise do paracetamol (FERREIRA *et. al.*, 2014).

## 2 Objetivos

Sintetizar complexos de rutênio catiônicos contendo fosfinas e iminas para serem utilizados na interação com nanopartículas de ouro por “Self-Assembly”, pesquisando a interação destes complexos metálicos (contendo rutênio ou ferro como metal principal) com as nanopartículas, utilizando modelos termodinâmicos: Isoterma de Langmuir (gráfico direto); duplo-recíproco (equação de Benesi-Hildebrand) e x-recíproco (equação de Scatchard);

Determinar as constantes de velocidade das interações entre complexos metálicos catiônicos e as AuNPs<sup>n-</sup> aniônicas, e seus parâmetros físico-químicos de ativação ( $A$ ,  $E_a$ ,  $\Delta G^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$  e  $K_{eq}$ ).

Determinar a constante de dissociação ( $K_d$ ) e de formação ( $K_f$ ) do agregado supramolecular  $M^{n+}/AuNPs^{n-}$ , ou seja, a afinidade dos complexos para interagirem com a superfície de AuNPs<sup>n-</sup> usando os modelos de Benesi-Hildebrand e de Scatchard;

Determinar o número do tipo de interações efetivas (coeficiente de Hill ( $n$ )) entre as AuNPs<sup>n-</sup> e os complexos catiônicos metálicos.

Determinar a variação da energia livre de Gibbs de reação ( $\Delta G^r$ ) a partir das constantes de dissociação e de formação serão encontradas.

### 3 Metodologia

#### 3.1 Obtenção da Atmosfera Inerte

Os complexos metálicos foram sintetizados sob atmosfera de Argônio (exceto o que contem ferro em seu centro metálico), com o objetivo de evitar a presença de oxigênio e umidade do ar nas reações de síntese. Para evitar que isso ocorra, o fluxo de Argônio percorre por um sistema de purificação, onde o Argônio passa primeiramente em ácido sulfúrico, em seguida em uma coluna de cloreto de cálcio, depois por outra coluna contendo sílica gel e por fim em uma coluna contendo o catalisador do tipo BTS oriunda da Sigma Aldrich. Os procedimentos anteriormente citados têm o intuito de remover o oxigênio e o vapor de água que podem estar presentes no gás inerte.

#### 3.2 Solventes

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes solventes: acetona, acetonitrila, diclorometano, etanol, éter etílico, hexano, tolueno e água ultra purificada. Diclorometano, hexano e tolueno passaram por um sistema de purificação antes da utilização dos mesmos conforme procedimento descritos na literatura (ARMAREGO e PERRIN, 1996). Todos os solventes usados na síntese dos complexos passaram por desaeração antes de sua utilização.

#### 3.3 Ligantes

Os ligantes utilizados nas sínteses dos complexos metálicos foram utilizados como recebido (Sigma-Aldrich): 1,4-bis(difenilfosfina)butano (dppb), 2,2'-bipiridina (bipy), piridina (py), 4-metilpiridina (mepy), 4-vinilpiridina (vpy) e 4-terc-butilpiridina (tbpy).

#### 3.4 Reagentes

Foram utilizados como recebidos os seguintes reagentes na realização deste trabalho (Sigma-Aldrich): citrato de sódio tribásico ( $C_6H_5Na_3O_7$ ), tetracloroaurato (III) de hidrogênio ( $HAuCl_4$ ), hexafluorofosfato de potássio ( $KPF_6$ ) e hexafluorofosfato de tetrabutylamônio (HTBA).

### 3.5 Sínteses dos complexos de rutênio e ferro

#### 3.5.1 Sínteses dos precursores

##### 3.5.1.1 $[RuCl_2(dppb)_2(\mu-dppb)](0)$

Para a síntese do complexo (0), primeiramente foram desaerados 20 mL de hexano durante 20 minutos. Posteriormente, foi adicionado 1,0000 g (1,0429 mmol) do complexo  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$  e 1,3500 g (3,1755 mmol) de 1,4-bis(difenilfosfina)butano (dppb). Após a adição destes, o sistema foi mantido sob refluxo durante 6 horas. O precipitado verde foi lavado com hexano e filtrado sob pressão de Argônio e a vácuo, sendo seco em dessecador. Rendimento: 88,2 % (1,3310 g) (BRESSAN e RIGO, 1975).

##### 3.5.1.2 $mer-[RuCl_3(dppb)(H_2O)](1)$

O complexo (1) foi preparado pelo método descrito por (Dinelli *et al.*, 1999): a um balão contendo 10 mL de metanol, foi adicionado 1,0000 g (0,6100 mmol) do  $[RuCl_2(dppb)_2(\mu-dppb)]$  e deixou-se sob atmosfera de  $Cl_2$  durante 30 minutos. A reação foi evidenciada pela mudança de coloração do produto de partida, verde para vermelho escuro brilhante. Reduziu-se a suspensão vermelha escura a aproximadamente 1 mL. O precipitado vermelho escuro foi filtrado e lavado com éter. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. Rendimento 70,0 % (556,7 mg).

##### 3.5.1.3 $cis-[RuCl_2(dppb)(bipy)](2)$

O complexo (2) foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito por (QUEIROZ *et al.*, 1998). Partindo-se do complexo (0) (500,0 mg; 0,3050 mmol) e dois equivalentes de 2,2'-bipiridina (bipy) (100,0 mg; 0,6402 mmol), sendo que estes foram adicionados em 200 mL de tolueno desaerado. A solução ficou sob refluxo e agitação magnética por 48 horas. O produto final da reação foi lavado com tolueno desaerado e filtrado sob pressão de Argônio e a vácuo e seco em dessecador. Rendimento 75,0 % (214,9 mg).

#### 3.5.2 Sínteses dos complexos de interesse

##### 3.5.2.1 $[RuCl(dppb)(bipy)(py)]PF_6(3)$

Nesta síntese foi utilizado o complexo (2) como precursor, segundo a síntese descrita por (BARBOSA *et al.*, 2010). Foram adicionados 50,0 mg ( $6,63 \times 10^{-2}$  mmol) do complexo (2) com cerca de 20 mL de diclorometano desaerado e 26  $\mu$ L (0,3231 mmol) de piridina (py), com um excesso de  $KPF_6$  (14,6 mg;  $7,96 \times 10^{-2}$  mmol). O sistema foi mantido em refluxo por cerca

de 24 horas. O volume foi reduzido sob vácuo e precipitado com hexano desaerado e filtrado sob pressão de Argônio e vácuo. O precipitado foi lavado com água ultra purificada para a remoção do excesso de sal formado. Rendimento 56,0 % (35,0 mg). Resistividade em acetona (solução  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ):  $117,1 \mu\text{S cm}^{-1}$ .  $\Lambda_m = 89,0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

#### 3.5.2.2 $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{vpy})]\text{PF}_6$ (4)

Utilizando o complexo (2) como precursor, foram adicionados 50,0 mg ( $6,63 \times 10^{-2} \text{ mmol}$ ) deste com aproximadamente 20 mL de diclorometano desaerado e 34  $\mu\text{L}$  ( $0,33 \text{ mmol}$ ) de 4-vinilpiridina (vpy), com um excesso de  $\text{KPF}_6$  (14,6 mg;  $7,96 \times 10^{-2} \text{ mmol}$ ). Reduziu-se o volume sob vácuo, precipitando o complexo formado com hexano desaerado, filtrando-o sob pressão de Argônio e vácuo. O precipitado foi lavado com água ultra purificada para a remoção do excesso de sal formado. Rendimento 85,0 % (54,6 mg). Resistividade em acetona (solução  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ):  $112,5 \mu\text{S cm}^{-1}$ .  $\Lambda_m = 85,5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . (FERREIRA *et al.*, 2014).

#### 3.5.2.3 $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{mepy})]\text{PF}_6$ (5)

De modo análogo que o realizado na síntese do complexo (4), adicionou-se 19  $\mu\text{L}$  ( $0,3231 \text{ mmol}$ ) de 4-metilpiridina (mepy) em 50,0 mg ( $6,63 \times 10^{-2} \text{ mmol}$ ) do complexo (2), 20 mL de diclorometano e um excesso de  $\text{KPF}_6$  (14,6 mg;  $7,96 \times 10^{-2} \text{ mmol}$ ). Rendimento 58,4 % (37,0 mg). Resistividade em acetona (solução  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ):  $114,2 \mu\text{S cm}^{-1}$ .  $\Lambda_m = 86,8 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  (ROMUALDO *et al.*, 2007).

#### 3.5.2.4 $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{tbpy})]\text{PF}_6$ (6)

Analogamente ao procedimento de síntese do complexo (4), foram adicionados 41  $\mu\text{L}$  ( $0,3231 \text{ mmol}$ ) de 4-*terc*-butilpiridina (tbpy) em 50,0 mg ( $6,63 \times 10^{-2} \text{ mmol}$ ) do complexo (2), 20 mL de diclorometano e um excesso de  $\text{KPF}_6$  (14,6 mg;  $7,96 \times 10^{-2} \text{ mmol}$ ). A redução do volume, a precipitação, a filtração e a lavagem do complexo formado seguiram o mesmo modelo do procedimento anterior. Rendimento 71,2 % (47,2 mg). Resistividade em acetona (solução  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ):  $108,0 \mu\text{S cm}^{-1}$ .  $\Lambda_m = 82,1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

#### 3.5.2.5 *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]\text{PF}_6$ (7)

Em um balão de 125 mL contendo 20 mL de diclorometano, foram adicionados 100,0 mg ( $0,1530 \text{ mmol}$ ) do complexo (1), 26,0 mg de 2,2'-bipiridina ( $0,1665 \text{ mmol}$ ) e 55,0 mg de  $\text{KPF}_6$  ( $0,2988 \text{ mmol}$ ). A reação inicialmente vermelha se solubilizou após a adição de 5 mL de metanol. Agitou-se durante 24 horas sob refluxo e agitação magnética. O volume

foi reduzido à aproximadamente 1 mL. Ao final obteve-se um precipitado castanho avermelhado que foi filtrado e posteriormente lavado com água (para retirada do excesso de  $\text{PF}_6^-$ ) e com éter (para remoção do excesso de 2,2'-bipirina). Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. Rendimento: 81% (111,8 mg). Resistividade em acetona (solução  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ):  $41,7 \mu\text{S cm}^{-1}$ .  $\Lambda_m = 31,7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

### 3.5.2.6 $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ (8)

220,0 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0,7914 mmol) foram dissolvidos em 5 mL de água destilada e 410,0 mg de ligante biperidínico (2,6250 mmol) foi dissolvido em 10 mL de etanol e ambas as soluções foram transferidas para um Schlenk, sendo adicionado 1 mL de HCl a reação e colocada sob refluxo e aquecimento ( $100^\circ\text{C}$ ) por aproximadamente 2 horas. O volume foi reduzido sob vácuo e o precipitado formado filtrado e lavado com etanol gelado, e seco em dessecador. Rendimento: 60% (282,6 mg). Resistividade em água (solução  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ):  $214 \mu\text{S cm}^{-1}$ .  $\Lambda_m = 163 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

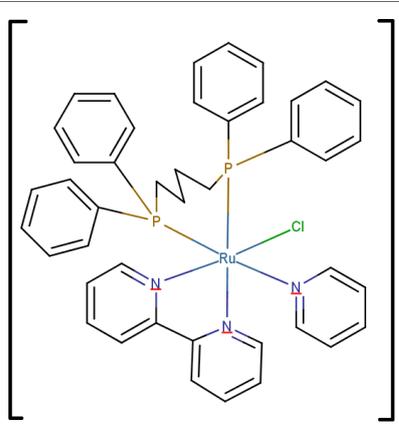
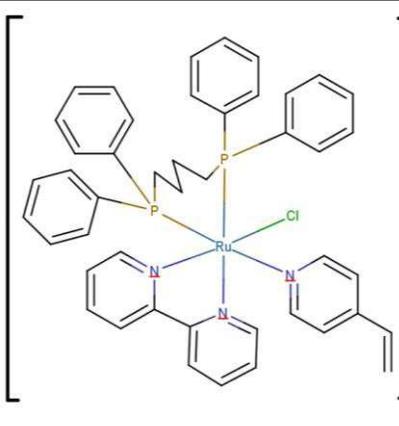
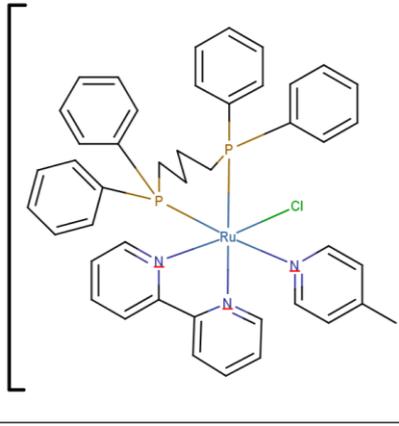
### 3.5.2.7 $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$ (9)

100,0 mg de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0,38250 mmol) foram dissolvidos em etanol sob atmosfera inerte e 195,0 mg de 2,2'-bipirina (1,2485 mmol), além de 455,0 mg de  $\text{KPF}_6$  (2,4720 mmol) foi adicionada à reação e colocada posteriormente sob refluxo. O sistema permaneceu em aquecimento ( $100^\circ\text{C}$ ) e refluxo por 48 horas. Reduziu-se o volume do sistema sob vácuo e o precipitado obtido foi filtrado e lavado com éter etílico destilado, e seco em dessecador. Rendimento: 56 % (184,1 mg). Resistividade em acetona (solução  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ):  $429 \mu\text{S cm}^{-1}$ .  $\Lambda_m = 326 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

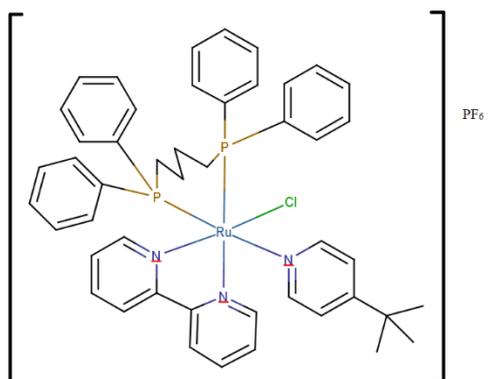
### 3.5.2.8 $\{\text{TPyP}[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})]_4\}(\text{PF}_6)_4$ (10)

21,4 mg de TPyP (0,0340 mmol) foram dissolvidos em uma solução 1:9 de metanol/diclorometano e 105,0 mg (0,1400 mmol) do complexo (2) e excesso de  $\text{KPF}_6$  (62,5 mg; 0,3396 mmol) sob agitação magnética durante 6 horas. O volume foi reduzido sob vácuo e o produto obtido foi filtrado e lavado com água para a remoção do excesso de  $\text{KPF}_6$  e éter etílico gelado, e seco em dessecador. Rendimento: 79% (109,5 mg). As estruturas destes complexos encontram-se na Tabela 2:

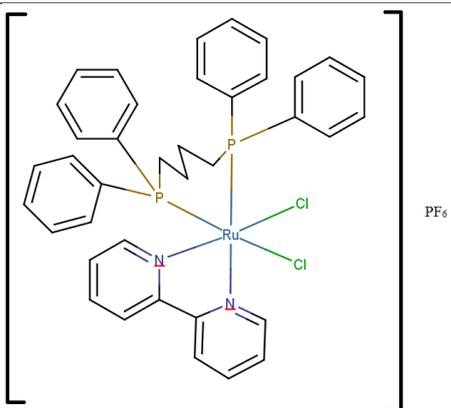
**Tabela 2:** Complexos utilizados no estudo das interações  $M^{n+}/AuNPs^{n-}$ .

Complexo	Estrutura
(3)	 <p>PF<sub>6</sub></p>
(4)	 <p>PF<sub>6</sub></p>
(5)	 <p>PF<sub>6</sub></p>

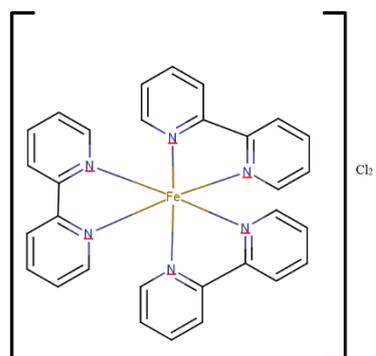
(6)



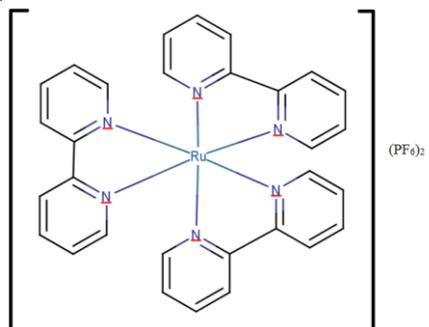
(7)



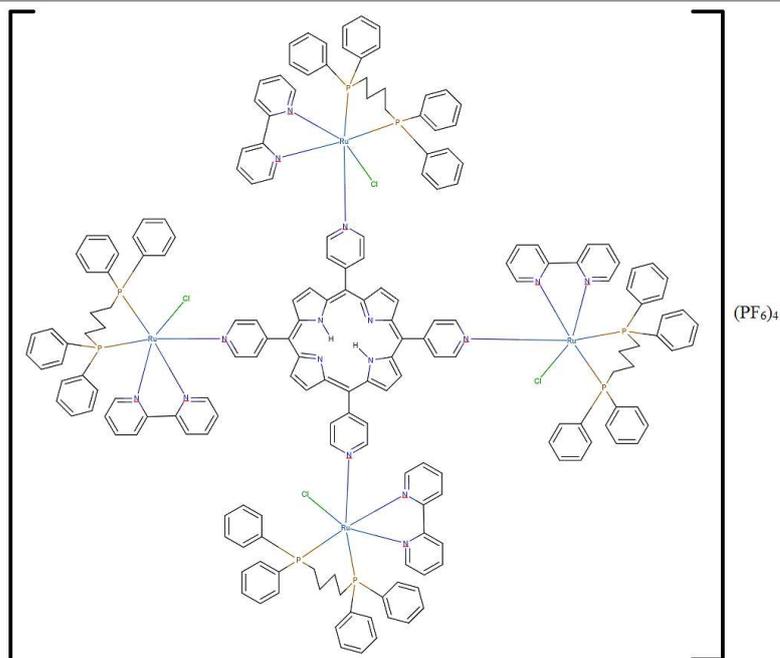
(8)



(9)



(10)



Fonte: Autor (2016).

### 3.6 Síntese das AuNPs<sup>n-</sup>

A obtenção das nanopartículas de ouro foi executada através da redução do HAuCl<sub>4</sub> com citrato de sódio com base no método de Turkevich. Adicionaram-se 20 µL de uma solução aquosa de HAuCl<sub>4</sub> (58 % de Au) em 100 mL de água ultra purificada e 100,0 mg de citrato de sódio tribásico (0,34 mmol), mantidos em aquecimento e refluxo por cerca de 30 minutos. A reação foi evidenciada pela mudança de coloração da solução que passou de amarela, tornando-se roxa e, por fim vermelha (TURKEVICH *et al.*, 1951).

### 3.7 Complexos metálicos agregados às AuNPs

#### 3.7.1 Estudo cinético

Foram realizadas medidas de interação entre as AuNPs<sup>n-</sup> e os complexos (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9) e (10). Adicionaram-se 2,5 mL de AuNPs<sup>n-</sup> (0,05 mol L<sup>-1</sup>) e 100 µL de uma solução 5 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> do complexo (3) em acetona, em uma cubeta de quartzo. Este procedimento foi realizado em triplicata para todos os complexos utilizados, variando-se a temperatura em uma taxa de 2,5 °C entre 20,0 e 35,0 °C. Análises semelhantes a anterior foram realizadas em temperatura fixa de 25,0 °C, variando a quantidade de complexo adicionada às AuNPs<sup>n-</sup> (100, 150, 200, 250, 300, 500 e 1000 µL) na mesma concentração. Este procedimento foi realizado em triplicata para todas as demais soluções dos complexos em acetona, exceto para o complexo (9), onde a água foi o solvente. Estes dois tipos de procedimentos foram

realizados em um espectrômetro Uv-vis, em dois comprimentos de onda fixos, sendo registrada a absorbância a cada 30 segundos por 30 minutos, totalizando 61 medidas para cada comprimento de onda.

### 3.7.2 *Estudo Termodinâmico*

Em uma cubeta de quartzo, foram adicionados 2,5 mL de AuNPs<sup>n-</sup> (0,05 mol L<sup>-1</sup>) e sucessivas adições de 50 µL de uma solução da ordem de 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> do complexo (3) (em acetona), sendo em triplicata para todos os compostos utilizados. Este procedimento foi realizado em um espectrômetro Uv-vis em um comprimento de onda fixo (520 nm), sendo registrada a absorbância deste ponto a cada 3 minutos. O término da análise caracteriza-se de duas maneiras: pela estabilização do valor da absorbância ou pelo completo preenchimento da cubeta de quartzo. Este procedimento foi utilizado para as demais soluções dos complexos em acetona, exceto para o complexo (9), onde a água foi o solvente.

## 3.8 *Técnicas Instrumentais*

### 3.8.1 *Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (Uv-vis)*

As análises foram realizadas em um espectrômetro Shimadzu, modelo UV-1800 Series em cubetas de quartzo de caminho óptico de 1 cm, na faixa de 200 a 800 nm, acoplado em um sistema Peltier de aquecimento das cubetas (amostra e padrão) Shimadzu, modelo TCC-100.

### 3.8.2 *Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR)*

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro JASCO FT-IR4000, na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. As amostras foram preparadas em KBr sólido seco e analisadas na forma de pastilhas.

### 3.8.3 *Voltametria Cíclica e de Onda Quadrada*

Os voltamogramas cíclicos e de onda quadrada foram obtidos empregando-se um potenciostato/galvanostato Autolab modelo µAutolab III acoplado a um microcomputador e gerenciado pelo software GPES versão 4.9. A célula eletroquímica utilizada consiste de um eletrodo de referência (Ag/AgCl) em solução saturada de KCl, e os eletrodos de trabalho e auxiliar de Platina, mergulhados em solução de eletrólito de suporte (HTBA) 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os voltamogramas foram registrados no intervalo de 0,4 a 1,4 V com velocidade de varredura de 100 mV s<sup>-1</sup>, com 3 ciclos na voltametria cíclica.

### 3.8.4 Condutometria e medidas de interação com complexos de coordenação

As análises condutométricas foram realizadas no condutivímetro METTLER TOLEDO, modelo FiveEasy™ FE30, acoplado a um eletrodo de platina suportado em vidro Modelo inLab®710, cujo valor da constante de cela ( $k_{cel}$ ) é  $0,76 \text{ cm}^{-1}$  com compensação automática da temperatura ambiente. Em uma cela, foram adicionados 10 mL de uma solução  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de AuNPs<sup>n-</sup>, seguido de sucessivas adições (20  $\mu\text{L}$  a 2200  $\mu\text{L}$ ) de uma solução (em acetona) da ordem de  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do complexo (3) até o completo preenchimento da cela. Para cada uma das adições, foram realizadas três medidas de resistividade. Este procedimento também foi realizado para cada uma das soluções dos demais complexos em acetona, exceto para o complexo (9), onde a água foi o solvente.

### 3.8.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de microscopia foram obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL modelo JEM 2100 do Centro de Ciências e Tecnologias do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CCT-IPEN). As amostras foram enviadas já preparadas, sendo somente as medidas realizadas pelos responsáveis do respectivo equipamento.

## 4 Resultados e Discussões

Nesta seção serão apresentados os resultados e discussões dos complexos sintetizados, bem como sua caracterização por meio das seguintes técnicas instrumentais: Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-visível (Uv-vis), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Voltametria Cíclica e de Onda Quadrada e Análise Condutométrica. Também serão apresentados os resultados das interações  $M^{n+}/AuNPs^{n-}$ , obtidas a partir de medidas realizadas por Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-visível (Uv-vis), Análise Condutométrica e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

### 4.1 Sínteses dos complexos metálicos

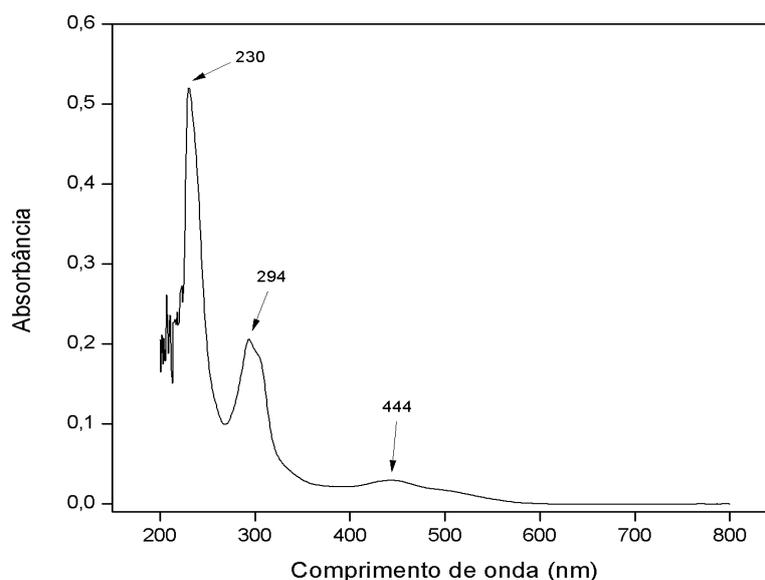
Os complexos de rutênio (não inéditos) foram obtidos por reações de substituição dos ligantes em solventes orgânicos (diclorometano e metanol), adicionando  $KPF_6$  para a troca do contra-íon (exceto nos precursores), sendo que o término das reações foi caracterizado pela mudança da coloração da mistura. A obtenção do complexo de ferro foi realizada em solvente aquoso, com término caracterizado também pela mudança da coloração da mistura. O complexo  $[RuCl(dppb)(bipy)(py)]PF_6$  será o abordado nesta seção, sendo que para os demais serão apresentados os resultados na forma de tabela em cada tópico, e na forma de gráficos nos respectivos apêndices.

### 4.2 Ultravioleta-visível

A espectroscopia no Uv-vis foi realizada com o intuito de comparar os espectros dos complexos sintetizados com os da literatura. Assim, analisando o complexo (3) (Figura 19), são observadas três bandas em  $\lambda = 230$  nm ( $\epsilon = 4,19 \times 10^4$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) e  $\lambda = 294$  nm (com um ombro) ( $\epsilon = 1,66 \times 10^4$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) correspondentes a transferências de carga intraligante (IL)  $\pi \rightarrow \pi^*$  da bipy, característica de ligantes insaturados. Em  $\lambda = 444$  nm ( $\epsilon = 2,357 \times 10^3$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) atribui-se a correspondente transferência de carga metal ligante (TCML)  $d\pi \rightarrow \pi^*$ , característica de complexos com ligantes que possuem orbitais  $\pi^*$  de baixa energia, como os ligantes aromáticos e íons metálicos em estados de oxidação baixos, com seus orbitais  $d$  relativamente próximos em energia dos orbitais vazios dos ligantes. Essas bandas foram observadas em quase todos os complexos estudados, exceto o complexo (10), onde foi observada uma intensa transição denominada Soret, característica de sistemas macrocíclicos e quatro outras absorções de menor intensidade, denominadas transições  $\beta$  e  $\alpha$  do anel porfirínico. O complexo (4) apresentou uma transferência de carga intraligante em 338 nm

( $\epsilon = 6,05 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) referente ao ligante 4-vinilpiridina. Por fim, o complexo (8) apresentou transferência *d-d* (transição entre orbitais localizados predominantemente no metal) em 552 nm ( $\epsilon = 7,00 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) A Tabela 3 apresenta os resultados da análise por espectroscopia Uv-vis para os demais complexos abordados.

**Figura 19** - Espectro de absorção na região do Ultravioleta-visível para complexo [RuCl(dppb)(bipy)(py)]PF<sub>6</sub>. (Solvente: acetona).



Fonte: Autor (2016).

**Tabela 3:** Resultados obtidos através da técnica de Uv-vis.

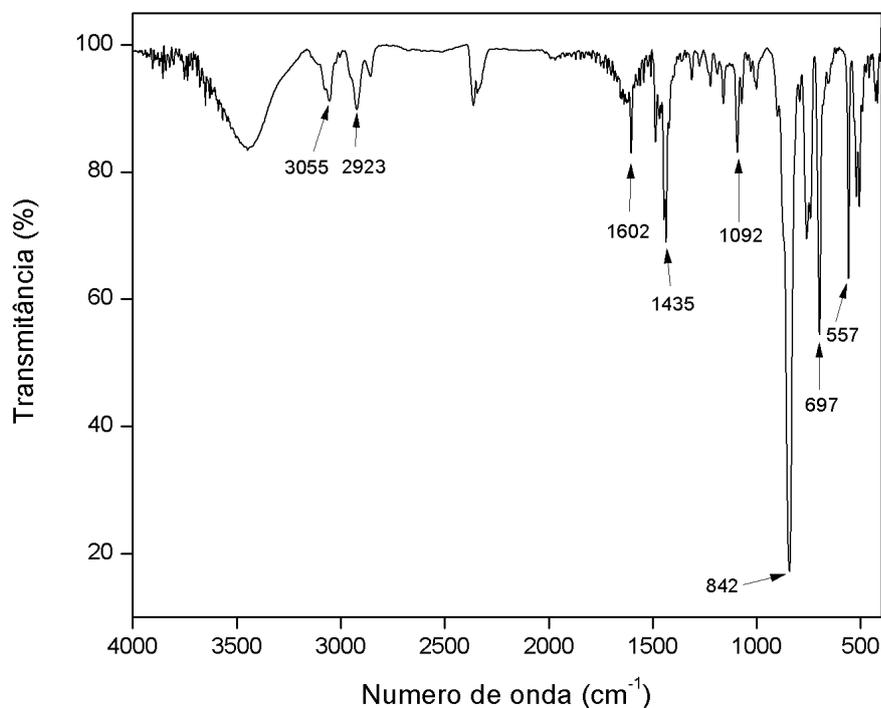
Comp.	Bandas (nm)	Tipo de Transferência	$\epsilon$ ( $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
(3)	230; 294; 444	IL; IL; TCML	41,9; 16,6; 2,36
(4)	247; 303; 338; 426	IL; IL; IL; TCML	30,4; 10,2; 6,05; 1,12
(5)	231; 299; 417; 451	IL; IL; TCML; TCML	80,7; 25,9; 5,20; 4,30
(6)	229; 299; 449	IL; IL; TCML	28,5; 8,89; 1,45
(7)	244; 287; 356; 449	IL; IL; TCML; TCML	-
(8)	247; 298; 349; 552	IL; IL; TCML; d-d	23,6; 55,4; 5,20; 7,00
(9)	242; 287; 392; 451	IL; IL; TCML; d-d	84,4; 171; 17,6; 29,1
(10)	421; 515-550-590-645	Soret; $\beta$ e $\alpha$	-

Fonte: Dados de Pesquisa (2016).

### 4.3 Infravermelho

O intuito da realização das medidas de infravermelho é a comparação dos resultados obtidos com os da literatura. Assim, analisando o espectro de FT-IR para o complexo (3) (Figura 20) verifica-se a presença do contra-íon ( $\text{PF}_6^-$ ) em uma banda de intensidade forte em  $842\text{ cm}^{-1}$ . A frequência de estiramento  $\nu_{\text{(C-H)}}$  foi observada em 3055 (correspondente a ligações entre carbonos insaturados) e  $2923\text{ cm}^{-1}$ . Na região de  $1602\text{ cm}^{-1}$  verifica-se a banda característica do estiramento de ligações C-C de aromáticos. Em  $1435\text{ cm}^{-1}$  foi observado o modo vibracional de estiramento  $\nu_{\text{(C=C)}}$  referentes aos ligantes bipy, dppb e py. A região entre  $697\text{-}505\text{ cm}^{-1}$  representa as vibrações de deformação angular fora do plano  $\delta_{\text{(C-H)}}$ . Estas vibrações estão presentes em praticamente todos os compostos abordados, exceto as vibrações do tipo  $\nu_{\text{(C-P)}}$  e  $\nu_{\text{(P-F)}}$  para o composto (8), que não possui o átomo de fósforo em sua composição. As vibrações do tipo  $\nu_{\text{(C=N)}}$  referentes a bipy e os ligantes piridínicos estão implícitas nos respectivos espectros e estão presentes em todos os complexos listados na Tabela 4:

**Figura 20:** Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo (3) em pastilhas de KBr.



Fonte: Autor (2016).

**Tabela 4:** Resultados obtidos a partir da técnica de FT-IR.

Comp.	Banda(s) Observada(s) (cm <sup>-1</sup> )	Modos Vibracionais
(3)	3055-2923; 1602; 1435; 1092; 842; 697-557	$\nu_{(C-H)}$ ; $\nu_{(C-C)}$ ; $\nu_{(C=C)}$ ; $\nu_{(C-P)}$ ; $\nu_{(P-F)}$ ; $\delta_{(C-H)}$
(4)	3056; 1611; 1435; 1097; 839; 557	$\nu_{(C-H)}$ ; $\nu_{(C-C)}$ ; $\nu_{(C=C)}$ ; $\nu_{(C-P)}$ ; $\nu_{(P-F)}$ ; $\delta_{(C-H)}$
(5)	3057-2925; 1620; 1435; 1092; 842; 697-557	$\nu_{(C-H)}$ ; $\nu_{(C-C)}$ ; $\nu_{(C=C)}$ ; $\nu_{(C-P)}$ ; $\nu_{(P-F)}$ ; $\delta_{(C-H)}$
(6)	3056-2962; 1615; 1435; 1092; 841; 698-558	$\nu_{(C-H)}$ ; $\nu_{(C-C)}$ ; $\nu_{(C=C)}$ ; $\nu_{(C-P)}$ ; $\nu_{(P-F)}$ ; $\delta_{(C-H)}$
(7)	3056-2925; 1603; 1431; 1092; 841; 521	$\nu_{(C-H)}$ ; $\nu_{(C-C)}$ ; $\nu_{(C=C)}$ ; $\nu_{(C-P)}$ ; $\nu_{(P-F)}$ ; $\delta_{(C-H)}$
(8)	3073; 1602; 1406	$\nu_{(C-H)}$ ; $\nu_{(C-C)}$ ; $\nu_{(C=C)}$
(9)	3085; 1606; 1447; 838; 558	$\nu_{(C-H)}$ ; $\nu_{(C-C)}$ ; $\nu_{(C=C)}$ ; $\nu_{(P-F)}$ ; $\delta_{(C-H)}$

Fonte: Dados de Pesquisa (2016).

#### 4.4 Voltametria

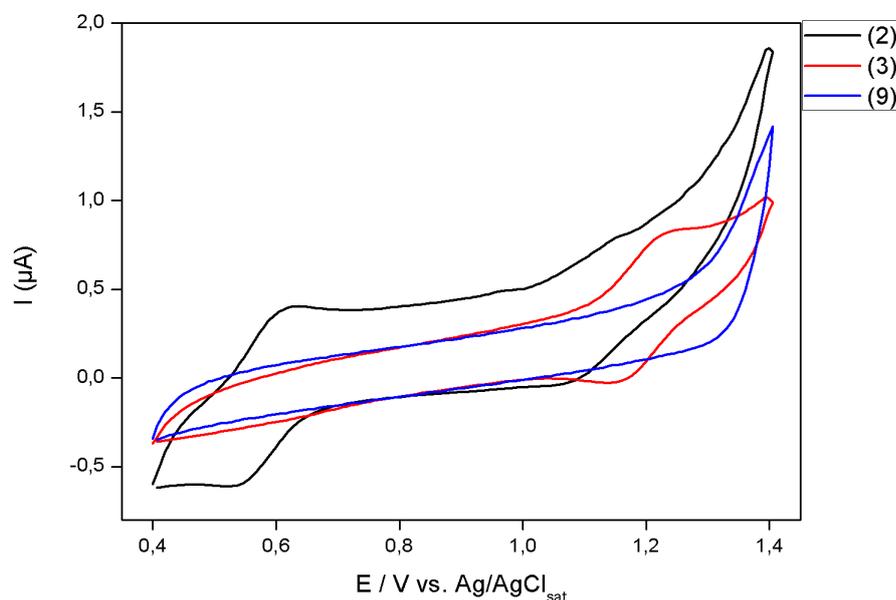
O objetivo da realização das técnicas de voltametria é verificar se há indícios que ocorreu a troca dos ligantes do complexo precursor, formando assim os complexos de interesse. O voltamograma cíclico para o complexo (3) apresentou um deslocamento do potencial para a região mais anódica quando comparado ao seu precursor (complexo (2)), devido a substituição do ligante cloro (um ligante  $\sigma$  e  $\pi$ -doador forte) pela py (um ligante  $\sigma$  e  $\pi$ -doador fraco). Isso acontece devido ao caráter catiônico adquirido pelo complexo. Esse comportamento também foi observado nos compostos em que o complexo (2) é o precursor da reação. O complexo (9) não apresentou nenhum pico nas voltametrias realizadas (Figura 21). Os valores de  $E_{ox}$  e  $E_{red}$ , para a voltametria cíclica de todos os complexos estão listados na Tabela 5.

**Tabela 5:** Potenciais de oxidação e redução para os complexos estudados por voltametria cíclica.

Complexo	$E_{ox}$ (V)	$E_{red}$ (V)
(3)	1,201	1,080
(4)	1,199	1,059
(5)	1,166	1,080
(6)	1,179	1,082
(7)	0,733	0,643
(8)	0,983	0,868
(10)	0,737; 1,230	0,506; 1,154

Fonte: Dados de Pesquisa (2016).

**Figura 21:** Voltamogramas cíclicos para os complexos (2), (3) e (9) em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HTBA em meio de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Velocidade de varredura  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Sentido:  $\rightarrow$ .



Fonte: Autor (2016).

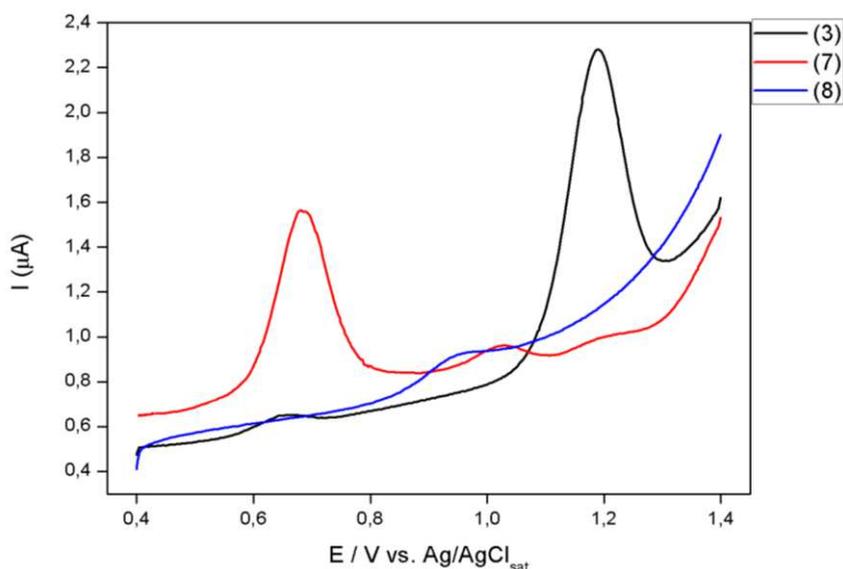
A técnica de voltametria de onda quadrada foi utilizada com o intuito de identificar possíveis outros potenciais não observados na voltametria cíclica, devido ao fato desta possuir uma maior sensibilidade quando comparada a cíclica. Foi observado no complexo (3) um pico discreto em  $0,650 \text{ V}$  que não era observável na voltametria cíclica. Analogamente, o complexo (7) também apresentou dois picos não observáveis na voltametria cíclica, em  $1,031 \text{ V}$  e  $1,185 \text{ V}$ , respectivamente. Esse comportamento ocorreu para os demais complexos, exceto para o complexo (8). Não foram realizados voltamogramas de onda quadrada para os complexos (9) e (10). Os potenciais observados estão listados na Tabela 6.

**Tabela 6:** Potenciais observados por voltametria de onda quadrada.

Complexo	E (V)
(3)	0,650; 1,189
(4)	0,612; 1,134
(5)	0,648; 1,168
(6)	0,620; 1,144
(7)	0,682; 1,031; 1,185
(8)	0,959

Fonte: Dados de Pesquisa (2016).

**Figura 22:** Voltamogramas de onda quadrada para os complexos (3), (7) e (8) em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HTBA em meio de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ((3) e (7)) e em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl em meio aquoso ((8)). Velocidade de varredura  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Sentido:  $\rightarrow$ .



Fonte: Autor (2016).

#### 4.5 Condutometria

O principal objetivo das análises condutométricas é a determinação do número de cátions necessário para a total neutralização das cargas das  $\text{AuNPs}^{n-}$  e a determinação da condutividade molar aparente ( $\Lambda_m'$ ) por molécula. Para isso, foram adicionados 10 mL da solução de  $\text{AuNPs}^{n-}$  ( $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ) e alíquotas das soluções dos complexos catiônicos (da ordem de  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) até o completo preenchimento da cela ou quando o valor da resistividade fosse constante. Admitindo que a concentração de  $\text{AuNPs}^{n-}$  seja constante durante toda a análise, é possível então determinar a condutividade molar aparente, considerando assim somente a variação dos complexos metálicos. Esta análise foi realizada em triplicata para cada sistema. Como a concentração das  $\text{AuNPs}^{n-}$  é considerada uma constante, a adição de espécies catiônicas (desde  $\text{M}^+$  a  $\text{M}^{4+}$ ), irá forçar o valor de ( $\Lambda_m'$ ) a zero, podendo assim ser considerada como uma “titulação” das cargas aniônicas provenientes das  $\text{AuNPs}^{n-}$ . O gráfico para os agregados formados com os complexos (3), (7), (9), (10) está apresentado na Figura 23.

Este comportamento foi observado em todos os agregados  $\text{M}^{n+}/\text{AuNPs}^{n-}$ , indicando que o valor da condutividade molar aparente continuará decrescendo, mesmo com o aumento da concentração dos complexos catiônicos. Através da Figura 23, observa-se que ocorre uma titulação das cargas negativas das  $\text{AuNPs}^{n-}$  provocada pelos compostos metálicos catiônicos.

Dos complexos envolvidos, o (9) foi o que zerou a condutividade das AuNPs<sup>n-</sup> mais rapidamente, seguida dos complexos (10), (7) e (3). A carga +2 e o tamanho do complexo (9) influenciaram na neutralização as cargas negativas das nanopartículas. Apesar do complexo (10) possuir maior carga (+4), seu elevado tamanho dificultou a titulação das cargas das AuNPs<sup>n-</sup> quando comparado ao complexo (9). No último ponto possível de cada sistema, foram calculados a quantidade de moléculas dos complexos envolvidas no processo, relacionando diretamente (por regra de três simples) o número de mols e a constante de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) que originam os dados apresentados na Tabela 7.

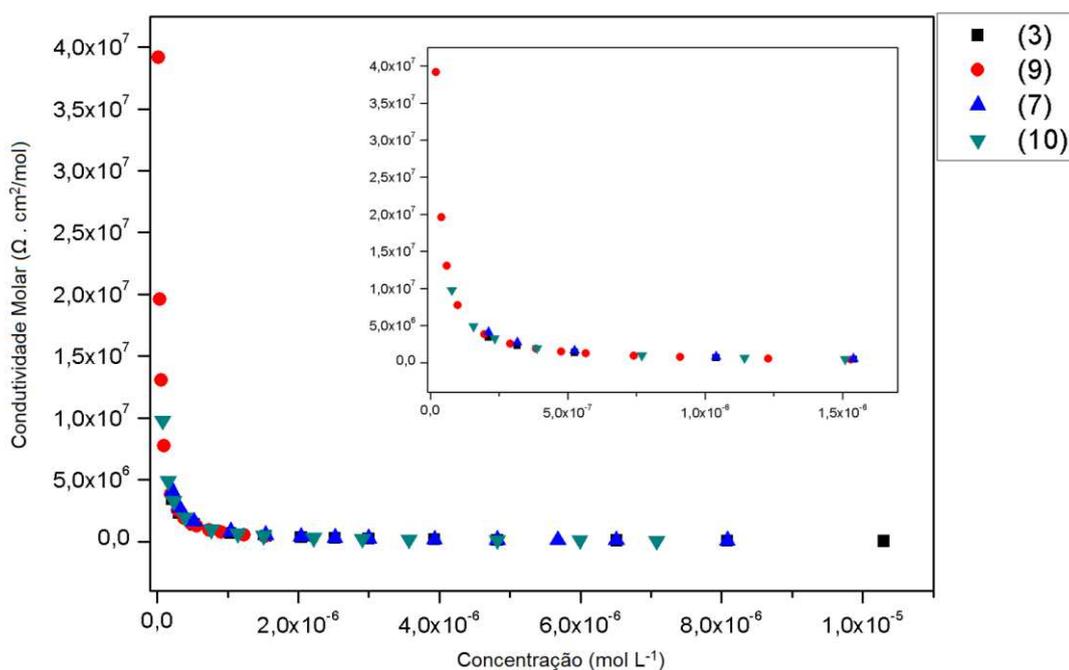
**Tabela 7:** Quantidade de moléculas dos complexos necessária para zerar a condutividade das AuNPs<sup>n-</sup>.

Complexo	Carga total do complexo	Quantidade de Moléculas
(3)	+1	$6,20 \times 10^{18}$
(4)	+1	$6,08 \times 10^{18}$
(5)	+1	$5,76 \times 10^{18}$
(6)	+1	$6,93 \times 10^{18}$
(7)	+1	$5,76 \times 10^{18}$
(8)	+2	$9,45 \times 10^{17}$
(9)	+2	$9,21 \times 10^{17}$
(10)	+4	$4,26 \times 10^{18}$

Fonte: Dados de Pesquisa (2016).

Os resultados obtidos na Tabela 7 mostram que a quantidade de moléculas dos complexos metálicos catiônicos necessária para titular as cargas das AuNPs<sup>n-</sup> aniônicas é menor para o composto (9) quando comparado com os demais, possuindo valor próximo ao do complexo (8), que se diferem somente pelo íon metálico central. Nos demais agregados formados, será necessária uma quantidade de moléculas mais elevada para a titulação condutométrica das AuNPs<sup>n-</sup> aniônicas.

**Figura 23:** Gráfico da condutividade molar em função da concentração para a interação dos complexos (3), (7), (9) e (10) com AuNPs<sup>n-</sup>.

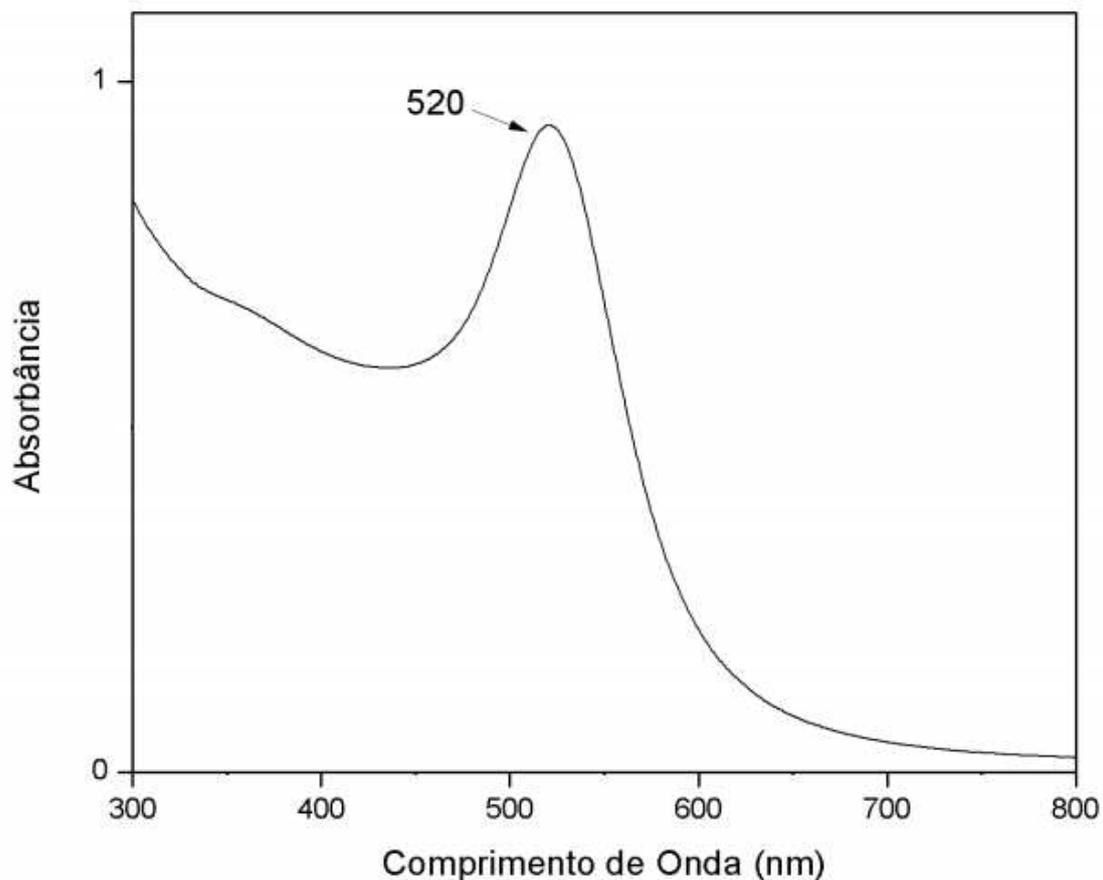


Fonte: Autor (2016).

#### 4.6 Complexos metálicos agregados às AuNPs<sup>n-</sup>

As AuNPs<sup>n-</sup>, quando sintetizadas utilizando o método de redução do íon AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> (TURKEVICH, *et al.*, 1951) com citrato de sódio, que tem como objetivo a estabilização das mesmas, além de também ter o papel de ser passivante, evitando a ocorrência de agregação. As AuNPs<sup>n-</sup> apresentam o seguinte espectro na região do Uv-vis:

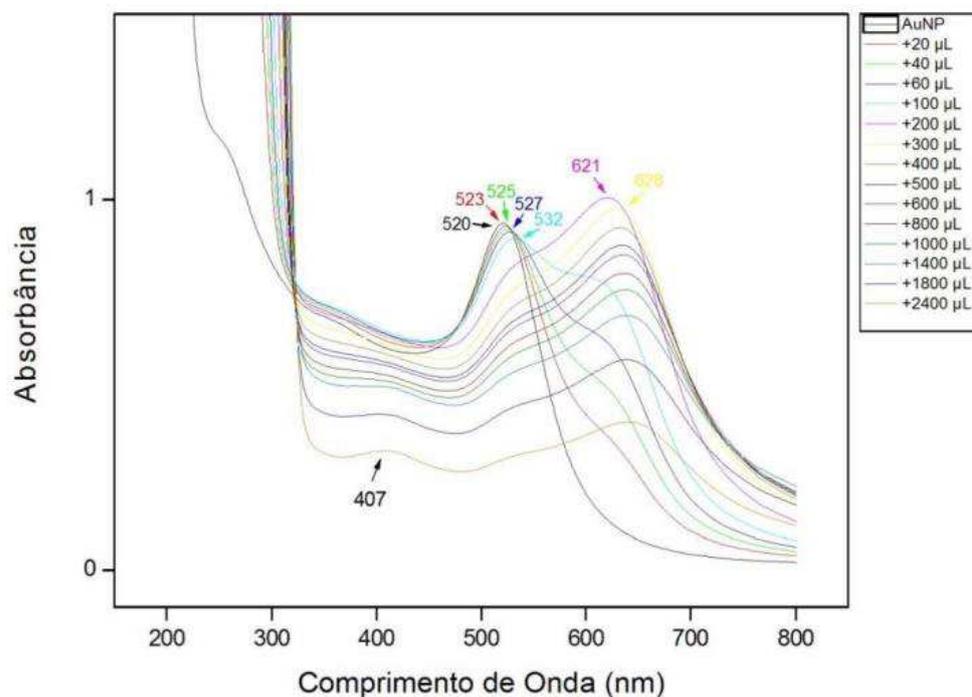
**Figura 24:** Espectro na região do ultravioleta visível para AuNPs<sup>n-</sup> em suspensão aquosa.



Fonte: Autor (2016).

Quando complexos catiônicos são adicionados as AuNPs<sup>n-</sup>, observa-se no espectro de varredura o surgimento de pequenos deslocamentos da banda plasmon para a região do vermelho (deslocamento batocrômico). Conforme o avanço da interação observa-se uma rápida atração das AuNPs<sup>n-</sup> e o aparecimento de uma banda intensa acima de 625 nm, devido a ressonância plasmon longitudinal, que também sofrerá deslocamento batocrômico (Figura 25). Outras bandas que podem vir a aparecer (em aproximadamente 400 nm, por exemplo) são associadas ao excesso da concentração do complexo catiônico (de OLIVEIRA *et al.*, 2013). As interações entre os complexos e as AuNPs<sup>n-</sup> em função da variação da temperatura e da concentração estão listados no Apêndice I.

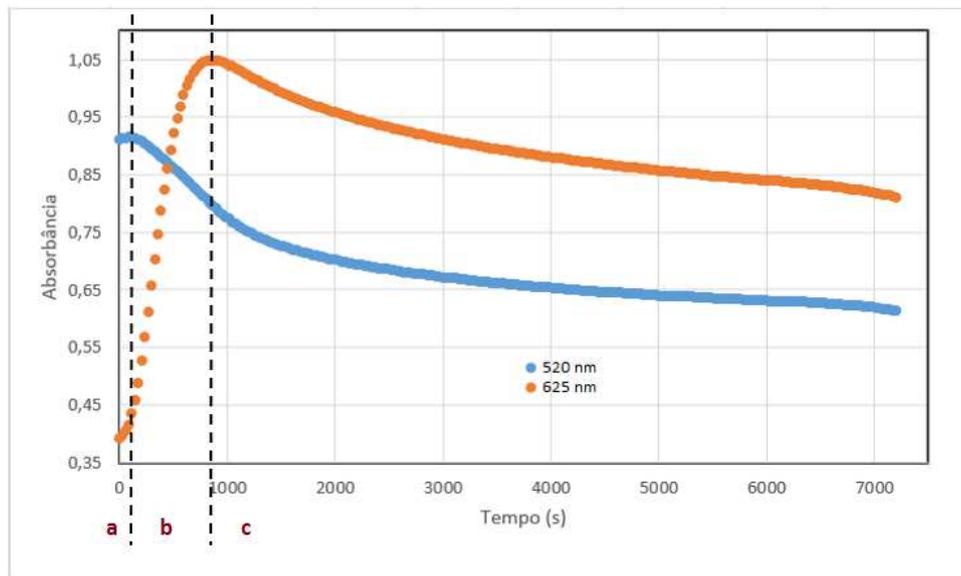
**Figura 25:** Interação  $M^{n+}/AuNPs^{n-}$  acompanhada por espectrometria no Uv-vis. (concentração  $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do complexo (3) em acetona).



Fonte: Autor (2016).

Outro efeito observado na adição das  $AuNPs^{n-}$  é o surgimento de três períodos distintos na interação  $M^{n+}/AuNPs^{n-}$ . Primeiramente, tem-se o período de indução, referente à instabilidade das suspensões coloidais, característica do período inicial de interação, seguida do período de floculação, onde há o surgimento de uma nova banda de absorção em aproximadamente 625 nm, período no qual a interação entre os complexos metálicos e as  $AuNPs^{n-}$  chega ao seu ápice neste comprimento de onda e a associação entre o sistema ainda é reversível, caracterizada pela mudança de cor da solução de vermelha para roxa e, por fim, o período de agregação (quando as moléculas do sistema estão muito próximas) ou precipitação (quando o sistema não suporta a quantidade de moléculas agregadas e precipita), onde a associação agora é irreversível, e o valor da absorbância para ambos os comprimentos de onda (520 e 625 nm) decai até praticamente desaparecer, caracterizado pela mudança de cor da solução de roxa para azul e de azul para transparente, com a formação de precipitado e de suspensão na superfície da solução. No caso das interações  $M^{n+}/AuNPs^{n-}$ , o termo agregação é o mais adequado a ser utilizado. Estes períodos estão caracterizados na Figura 26.

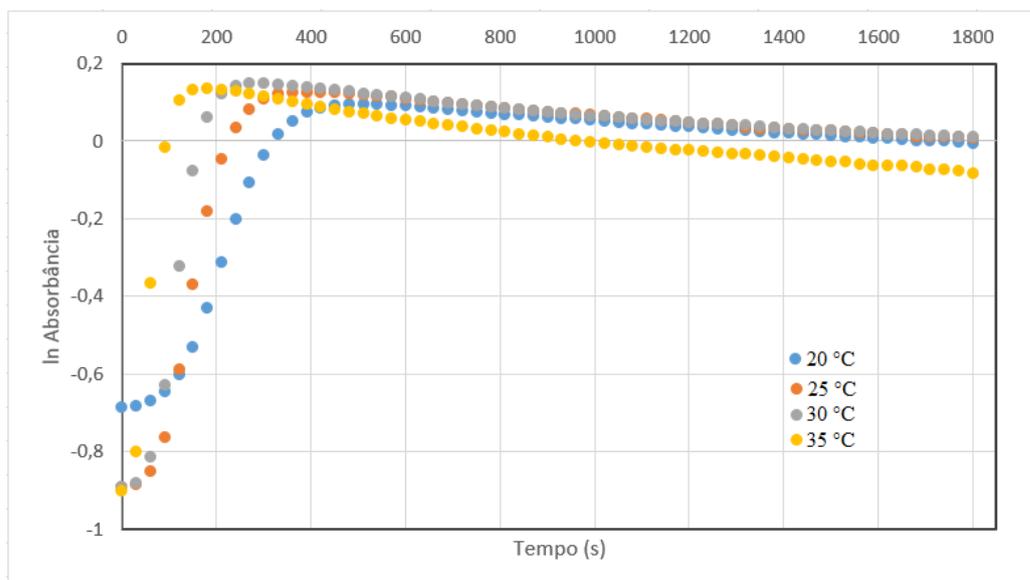
**Figura 26:** Interação  $M^{n+}/AuNPs^{n-}$ . a: Indução; b: Floculação; c: Agregação. Pontos em azul: Banda de 520 nm. Pontos em laranja: Banda de 625 nm.



Fonte: Autor (2016).

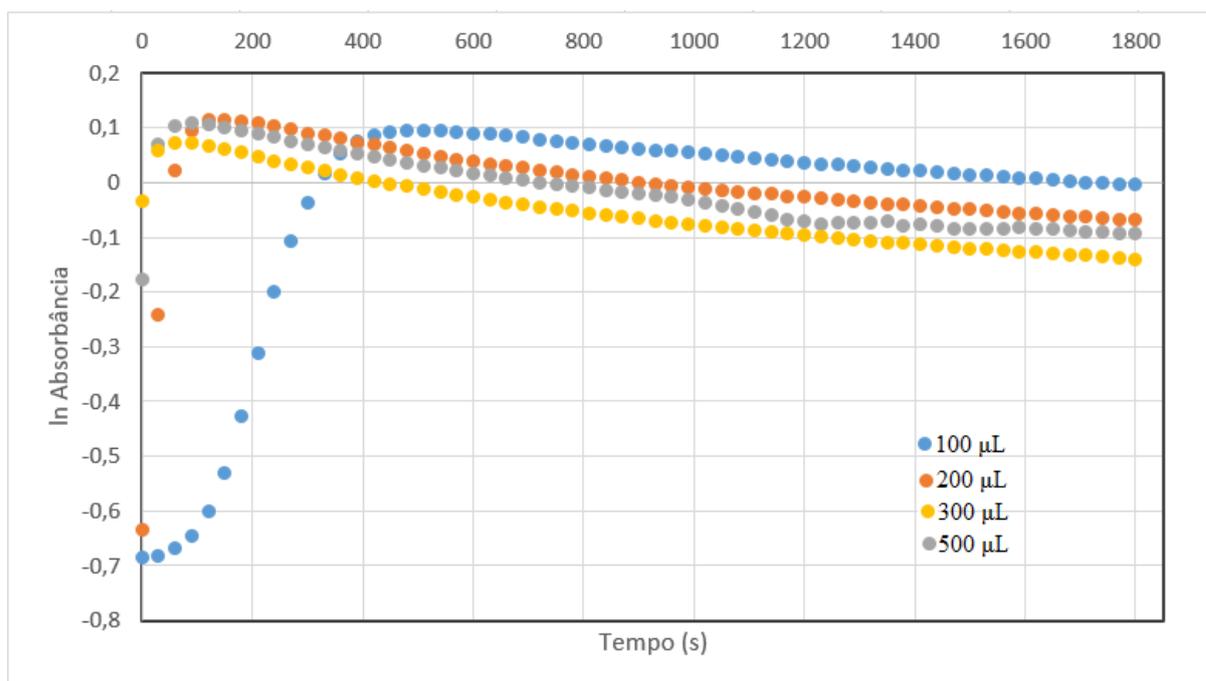
O acompanhamento das bandas em 520 nm e 625 nm utilizando concentrações e temperaturas diferentes provoca o “encurtamento” dos períodos de indução e floculação, que podem vir até mesmo a desaparecer visualmente devido a maior interação entre os agregados formados, como demonstram as figuras 27 e 28:

**Figura 27:** Efeito da temperatura na adição de complexos metálicos sobre a banda em 625 nm das  $AuNPs^{n-}$ . Concentração nominal da ordem de  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



Fonte: Autor (2016).

**Figura 28:** Efeito da concentração na adição de complexos metálicos sobre a banda de 625 nm das AuNPs<sup>n-</sup>. Concentração nominal da ordem de 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>.



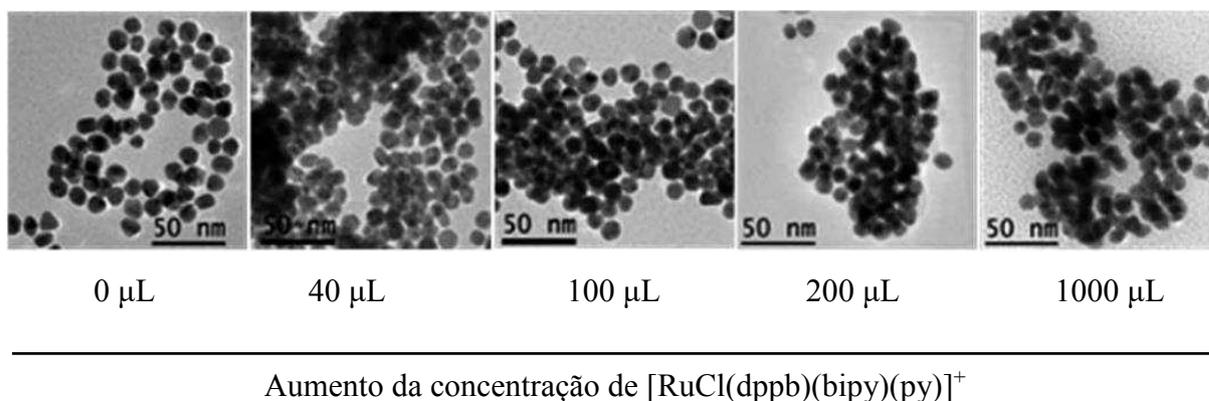
Fonte: Autor (2016).

Os efeitos da variação da temperatura e da quantidade adicionada de uma solução dos complexos metálicos variam conforme ocorre a mudança dos compostos utilizados para a formação dos agregados. O período de floculação e/ou agregação pode ser mais curto a uma determinada temperatura para um dos agregados formados e mais longo para outro.

#### 4.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão

No período de indução e floculação, as imagens de MET revelam que as AuNPs<sup>n-</sup> não crescem radialmente em tamanho com a adição do complexo (3), ocorrendo uma perturbação no sistema coloidal, provocando a aproximação das AuNPs<sup>n-</sup>, com o acoplamento (hibridização) das bandas plasmons. A precipitação ocorre pelo aumento da massa, colapsando a partir de uma determinada quantidade de massa de [RuCl(dppb)(bipy)(py)]<sup>+</sup> ou pela modificação da constante dielétrica do meio. Nota-se que as AuNPs<sup>n-</sup> não possuem o mesmo padrão de tamanho e forma geométrica nessa amostra, mas são predominantemente esféricas e com tamanho aproximado de 20 nm.

**Figura 29:** Interação entre as nanopartículas de ouro e o complexo (3) ( $5,3 \times 10^{-5}$  mol/L) avaliadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET).



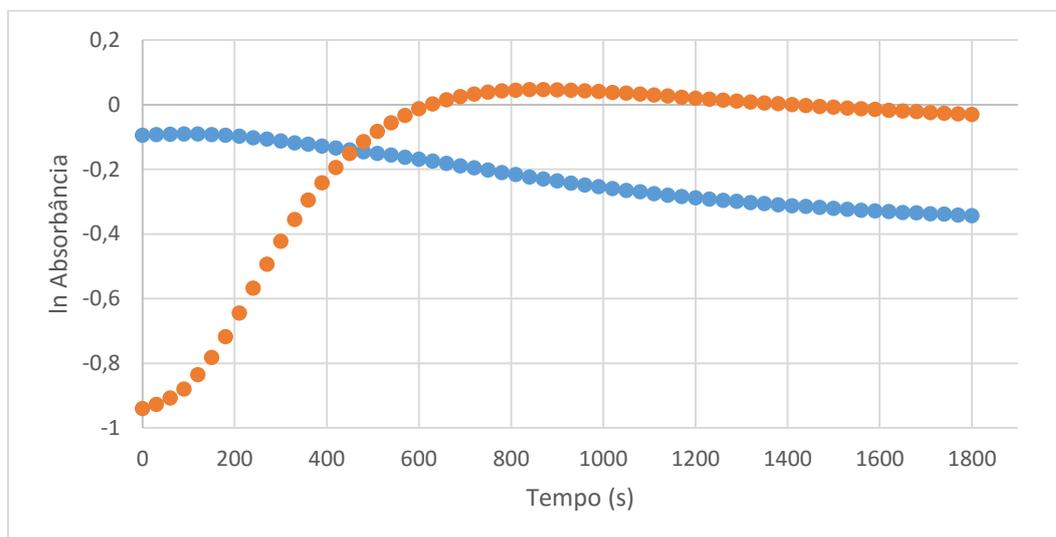
Entendendo-se como ocorre o processo físico de interação dos complexos catiônicos com as  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$ , buscou-se um aprofundamento desse entendimento com estudos cinéticos e termodinâmicos de interação entre essas espécies.

#### 4.8 *Estudo cinético da interação de $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$ com complexos catiônicos de metais de transição*

##### 4.8.1 *As constantes de velocidade e a equação de Arrhenius*

Utilizando o método das velocidades integradas, foram determinadas as constantes de velocidade para cada sistema  $\text{M}^{\text{n+}}/\text{AuNPs}^{\text{n-}}$ , por espectrometria de absorção no ultravioleta-visível, na faixa de temperatura de 20,0 °C a 35,0 °C (incremento de  $2,5 \pm 0,1$  °C) durante 30 minutos, sendo realizadas leituras nos comprimentos de onda de aproximadamente 520 nm e 625 nm a cada 30 segundos, totalizando assim 61 leituras.

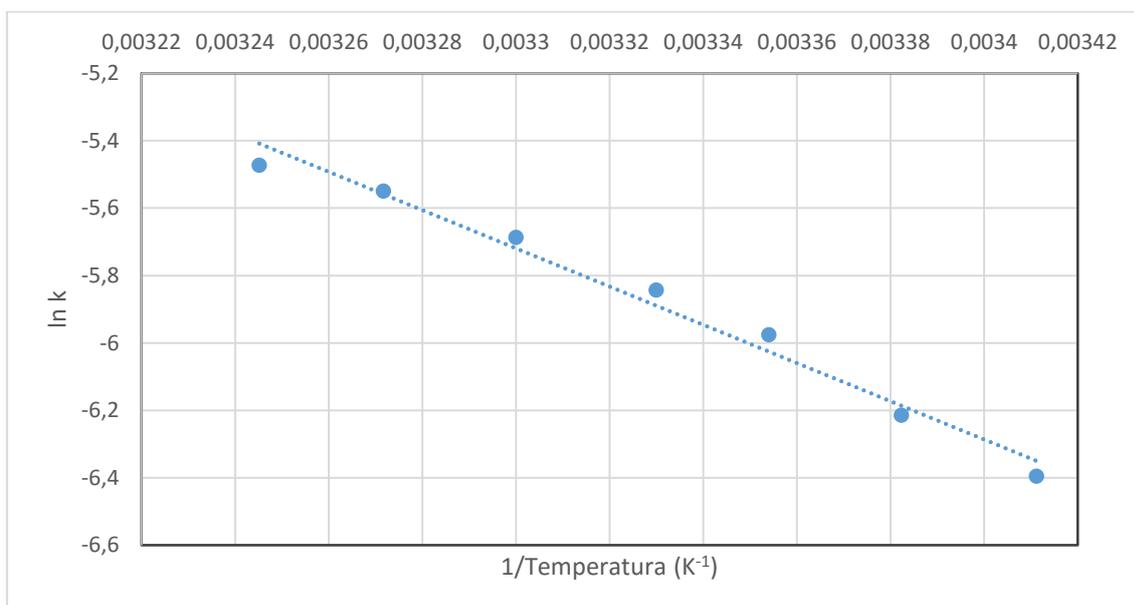
**Figura 30:** Gráfico típico do  $\ln$  da absorbância observada *versus* tempo para a interação entre complexos metálicos e AuNPs<sup>n-</sup> (em azul,  $\lambda = 520$  nm; em laranja,  $\lambda = 625$  nm,  $T = 25$  °C).



Fonte: Autor (2016).

Nas medidas realizadas, foram observadas o decréscimo da absorbância da banda em 520 nm com o progresso da interação, independentemente da temperatura aplicada e dos complexos utilizados neste estudo. Em 625 nm, foi observado um aumento na absorbância até um máximo (período de floculação) e, posteriormente uma diminuição da mesma (período de agregação). Diferentemente do processo para a banda em 520 nm, o processo em 625 nm é totalmente dependente da temperatura, sendo o período de floculação mais longo em temperaturas baixas e podendo até mesmo não existir em temperaturas mais altas. Analogamente, o período de agregação pode não chegar a acontecer nas temperaturas mais baixas durante os 30 minutos de interação e em temperaturas mais altas iniciando-se mais rapidamente. As constantes de velocidade para cada sistema formado para as bandas em 520 nm, 625 nm (floculação) e 625 nm (agregação), estão listadas no Apêndice J. Observa-se que a constante de velocidade possui a mesma ordem de grandeza para a banda de 520 nm para a maioria dos agregados analisados.

Como as constantes de velocidade das interações dos agregados mudaram com a variação da temperatura, torna-se possível a obtenção dos parâmetros físico-químicos e, a partir da equação de Arrhenius, plotando-se um gráfico do  $\ln k$  versus o inverso da temperatura, o gráfico resultante tem a seguinte forma:

**Figura 31:** Gráfico de Arrhenius para a interação entre o complexo (3) e as AuNPs<sup>n-</sup>.

Fonte: Autor (2016).

Este perfil do gráfico de Arrhenius foi observado para todas as interações onde existia pelo menos cinco valores de  $k$  dos sete que poderiam ser obtidos. Em alguns casos para a banda em 625 nm, a ausência do período de floculação ou do período de precipitação impediram o cálculo do valor de  $k$  que, por consequência, impossibilitou a construção do gráfico de Arrhenius e a determinação dos demais parâmetros físico-químicos, como mostram as tabelas 8 e 9.

**Tabela 8:** Parâmetros Físico-Químicos calculados para as interações  $M^{n+}/AuNPs^{n-}$  no comprimento de onda em 625 nm para o período de floculação. (T = 25 °C).

Complexo	$A$	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (J mol <sup>-1</sup> )	$K_{eq}$
(3)	$4,4 \times 10^5$	47,147	14,395	44,668	99,7	$2,4 \times 10^{-3}$
(4)	$2,3 \times 10^8$	63,936	16,219	61,457	151,7	$1,4 \times 10^{-3}$
(5)	$2,3 \times 10^8$	63,967	16,220	63,967	151,8	$1,4 \times 10^{-3}$
(6)	$1,1 \times 10^8$	61,871	15,954	59,392	145,7	$5,9 \times 10^{-4}$
(7)	$4,4 \times 10^6$	51,398	13,492	48,919	118,8	$4,3 \times 10^{-3}$
(8)	$1,0 \times 10^{22}$	142,768	17,124	140,289	413,1	$1,0 \times 10^{-3}$
(9)	82,5	24,469	13,529	21,990	28,4	$4,3 \times 10^{-3}$

Fonte: Dados de Pesquisa (2016).

**Tabela 9:** Parâmetros Físico-Químicos calculados para as interações  $M^{n+}/AuNPs^{n-}$  no comprimento de onda de 625 nm para o período de agregação. (T = 25 °C).

Complexo	$A$	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (J mol <sup>-1</sup> )	$K_{eq}$
(3)	467,17	38,462	23,224	35,983	42,79	8,53 x 10 <sup>-5</sup>
(4)	60,5	34,341	24,171	31,862	25,8	5,83 x 10 <sup>-5</sup>
(5)	8,32 x 10 <sup>6</sup>	62,877	23,378	60,398	124,2	8,02 x 10 <sup>-3</sup>
(6)	-	-	-	-	-	-
(7)	5,8	26,981	22,622	24,502	6,31	2,44 x 10 <sup>-4</sup>
(8)	-	-	-	-	-	-
(9)	-	-	-	-	-	-
(10)	-	-	-	-	-	-

Fonte: Dados de Pesquisa (2016).

Observa-se que o valor de  $E_a$  normalmente é maior para o período de floculação, onde ocorre de fato a interação das espécies positivas e negativas. Na agregação esse valor é menor. Comportamento análogo é observado no valor de  $A$ .  $A$  é sempre maior no período de floculação do que no período de agregação, indicando que o número de colisões é maior no período inicial da interação. Isso também reflete nos valores de  $\Delta S^\ddagger$  que diminuem com a diminuição da desordem do sistema. E, dentre todos os parâmetros calculados, apenas os valores de  $\Delta G^\ddagger$  possuem relativa proximidade em seus valores no período de floculação para todos os agregados formados. O mesmo foi observado no período de agregação para os agregados  $M^{n+}/AuNPs^{n-}$ . Os valores positivos indicam que a interação dos agregados é não espontânea para a dissociação dos agregados formados em cada caso, como mostra a Tabela 10.

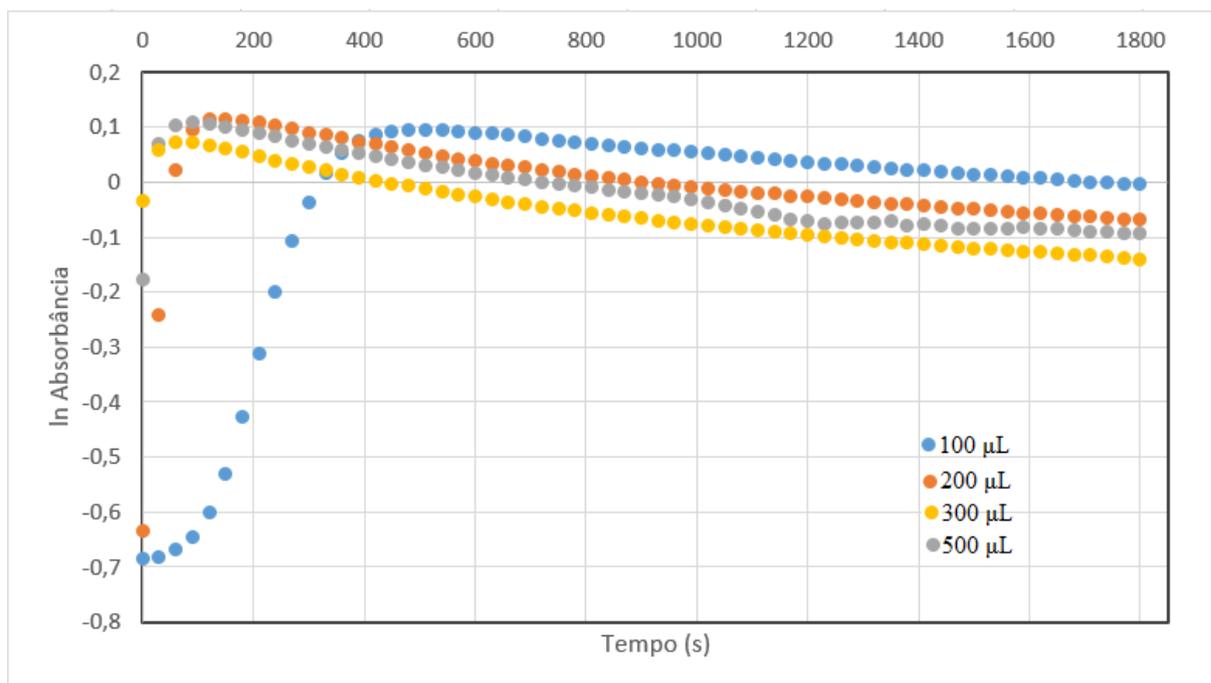
**Tabela 10:** Valores de  $\Delta G^\ddagger$  calculados para a banda de 625 nm. (T = 25 °C; unidade: kJ mol<sup>-1</sup>).

Complexo	$\Delta G^\ddagger$ (floculação)	$\Delta G^\ddagger$ (agregação)
(3)	14,395	23,224
(4)	16,219	24,171
(5)	16,220	23,378
(6)	15,954	-
(7)	13,492	22,622
(8)	17,124	-
(9)	13,529	-

Fonte: Dados de pesquisa (2016).

Por fim, foram determinadas as constantes de velocidade para cada sistema  $M^{n+}/AuNPs^{n-}$ , variando-se a quantidade das soluções dos complexos adicionadas em cada sistema (100, 150, 200, 250, 300, 500 e 1000  $\mu\text{L}$  de soluções da ordem de  $10^{-5}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ) durante 30 minutos, sendo realizadas leituras nos comprimentos de onda de aproximadamente 520 nm e 625 nm a cada 30 segundos, totalizando assim 61 leituras por amostra. Não foi realizada interação entre o complexo (10) e as AuNPs devido a possível interferência das bandas do próprio complexo nas adições mais elevadas devido as bandas características da porfirina estarem próximas do comprimento de onda de 520 nm. Os valores de  $k$  de velocidade para cada sistema estão listados no Apêndice J.

**Figura 32:** Gráfico típico do  $\ln$  da absorbância observada versus tempo para a interação entre complexos metálicos e AuNPs<sup>n-</sup> para a banda de 625 nm. (Concentração nominal da ordem de  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ).



Fonte: Autor (2016).

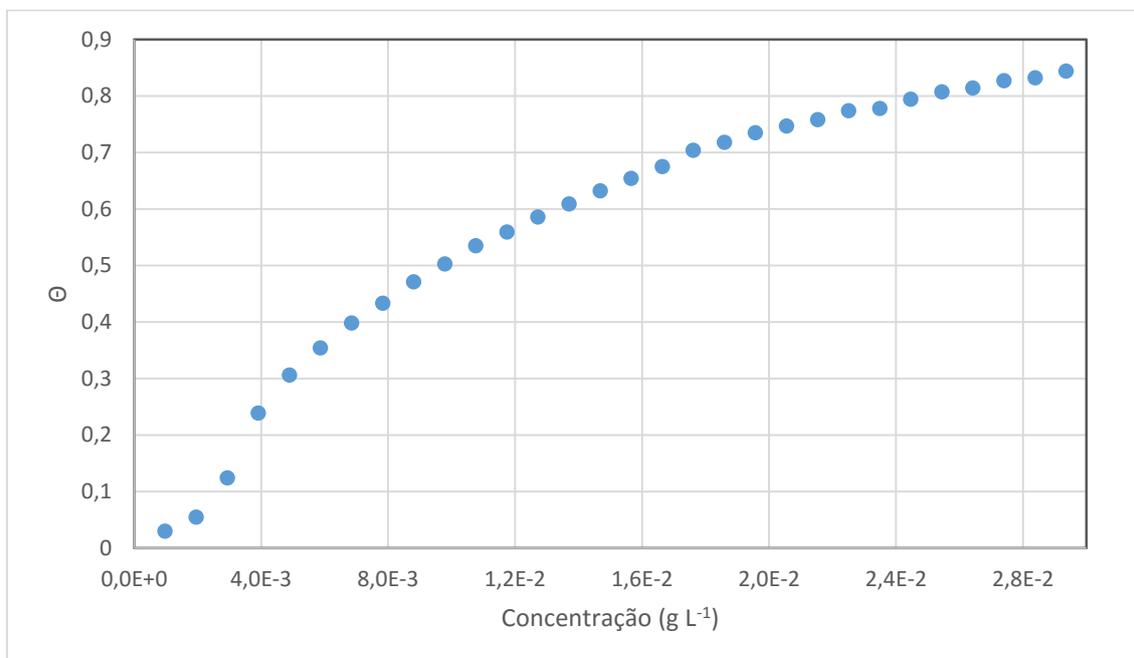
Assim como no método utilizado com variação de temperatura, observou-se o decréscimo da absorbância da banda de 520 nm com o progresso da interação, independentemente da alíquota de complexo adicionado e dos complexos utilizados neste estudo. Para a banda de 625 nm, ocorre um aumento na absorbância (floculação) até um máximo, decaindo (agregação) com o passar do tempo. Estes processos dependem da quantidade de complexo adicionada, com o período de floculação não existindo em altas concentrações e o período de precipitação não sendo alcançado durante os trinta minutos de interação.

#### 4.9 Estudo da força de interação de AuNPs<sup>n-</sup> com complexos catiônicos de coordenação

Aplicando o modelo direto para a interação entre os complexos metálicos catiônicos e as AuNPs<sup>n-</sup>, observa-se que a dependência entre  $\theta$  e a concentração do complexo não é linear e que, nas primeiras adições, ocorre o período de indução. Após esse período, o valor de  $\theta$  aumenta com o aumento da concentração do complexo, chegando a um valor limite. Devido a esse comportamento não linear, não é possível a obtenção da constante de equilíbrio por este

modelo, como demonstra o gráfico para a interação entre o complexo (3) e as AuNPs<sup>n-</sup> na Figura 33:

**Figura 33:** Gráfico direto para a interação do complexo [RuCl(dppb)(bipy)(py)]PF<sub>6</sub> com AuNPs<sup>n-</sup> (primeira medida).



Fonte: Autor (2016).

Observa-se na figura acima que a interação M<sup>n+</sup>/AuNPs<sup>n-</sup> não possui comportamento linear. Os períodos mais críticos ocorrem nas primeiras adições (devido a instabilidade da interação), e nas últimas adições (excesso de complexo e formação de precipitado). Sendo assim, é necessário a utilização de outros modelos matemáticos, como o de Benesi-Hildebrand e o de Scatchard.

Aplicando a equação de Benesi-Hildebrand para o sistema formado pelo complexo (3) e as AuNPs<sup>n-</sup>, tem-se que:

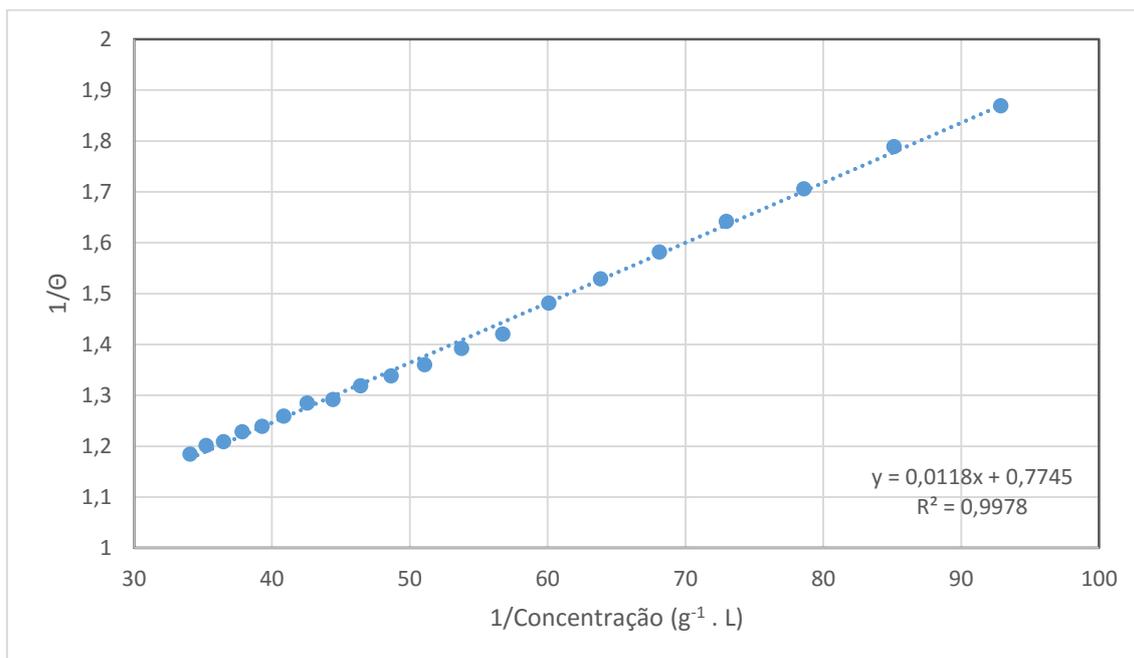
$$\frac{1}{\theta} = \frac{K_d}{n[[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]^+]} + \frac{1}{n} \quad (26)$$

A equação acima é uma equação de reta do tipo  $y = ax + b$ , onde  $y = \frac{1}{\theta}$ ;  $x = \frac{1}{[[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]^+]}$ ;  $\alpha = \frac{K_d}{n}$  e coeficiente linear =  $\frac{1}{n}$ . Assim, o gráfico de Benesi-Hildebrand tem como eixos  $\frac{1}{\theta}$  (eixo y) e  $\frac{1}{[[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]^+]}$  (eixo x). Para uma melhor linearização dos gráficos, os pontos referentes ao processo de indução (os dez ou onze primeiros

pontos) são excluídos. Então, para o sistema  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]^+/\text{AuNPs}^{n-}$ , para a primeira medida, a equação da reta tem a seguinte forma:

$$\frac{1}{\theta} = 0,0118 \frac{1}{[[\text{Ru}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]^+]} + 0,7745; R^2 = 0,9978$$

**Figura 34:** Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{n-}$  (primeira medida).



Fonte: Autor (2016).

Através da equação acima obtida da Figura 31, é possível calcular o valor do coeficiente de Hill ( $n$ ) e a constante  $K_d$ ; sendo  $\frac{1}{n} = 0,7745$ , fornecendo um valor de aproximadamente 1,29. Este valor é dividido pelo valor inicial da absorvância das  $\text{AuNPs}^{n-}$ , resultando em  $n = 1,29$ ; e para  $\frac{K_d}{n} = 0,0118$ , tem-se o valor de  $K_d = [(1,47 \pm 0,07) \times 10^{-2}]$ , resultando em um valor médio de  $K_f$  de 68,03 quando utilizado o complexo (3). Os cálculos anteriores foram repetidos para todas as medidas realizadas, sendo que para cada complexo, foram realizadas três medidas. Os resultados obtidos estão listados na Tabela 11:

**Tabela 11:** Média, desvio padrão e desvio padrão relativo para os parâmetros calculados, utilizando o modelo de Benesi-Hildebrand.

Complexo	$K_d$ (médio) ( $10^{-3}$ )	desvio padrão ( $\sigma$ ) ( $10^{-4}$ )	desvio padrão relativo (%)	$n$ (médio)	desvio padrão ( $\sigma$ )	desvio padrão relativo (%)
(3)	14,7	7,00	4,76	1,32	0,03	2,67
(4)	16,5	12,2	7,39	1,35	0,03	1,87
(5)	15,0	8,50	5,68	1,33	0,04	2,65
(6)	12,4	11,1	8,98	1,19	0,03	2,52
(7)	29,8	17,1	5,72	1,86	0,04	2,34
(8)	2,06	1,60	7,54	1,13	0,07	6,04
(9)	2,41	1,80	7,52	1,21	0,03	2,66
(10)	48,7	53,5	10,97	1,01	0,05	4,56

Fonte: Dados de Pesquisa (2016).

Os resultados demonstram que a substituição dos ligantes piridínicos entre os complexos (3), (4), (5), (6) tem pouco efeito no valor da constante de dissociação devido provavelmente a semelhança das estruturas dos complexos, que se diferem no substituinte na posição quatro do ligante piridínico. Essa mudança do substituinte não influenciou significativamente nessas interações. Observa-se também uma pequena diferença na constante de dissociação entre os complexos (8) e (9), que se diferenciam pelo íon metálico no centro das moléculas. Analisando as funções para os agregados formados a partir dos complexos (3), (7), (8) e (10) (Figura 35), percebe-se claramente as diferenças de comportamento dessas interações. A função para o complexo (8) possui menor inclinação devido a sua baixa tendência a dissociação (menor valor de  $K_d$ ) do sistema formado, ao passo que a função para o complexo (10) apresenta maior inclinação por ser o sistema que têm a maior tendência a não formação do sistema quando comparado aos demais. Como todos os valores de  $K_d$  são menores do que 1, as interações  $M^{n+}/AuNPs^{n-}$  ocorrerão naturalmente no sentido da formação dos agregados  $M^{n+}/AuNPs^{n-}$ . Os valores encontrados para a constante de Hill são aproximadamente iguais a 1, exceto para o agregado formado pelo complexo (7), o que indica que pode existir outras contribuições além da eletrostática nessa interação.

**Figura 35:** Gráfico comparativo entre as funções dos agregados formados entre as AuNPs<sup>n-</sup> e os complexos (3), (7), (8) e (10) para o modelo de Benesi-Hildebrand.



Fonte: Autor (2016).

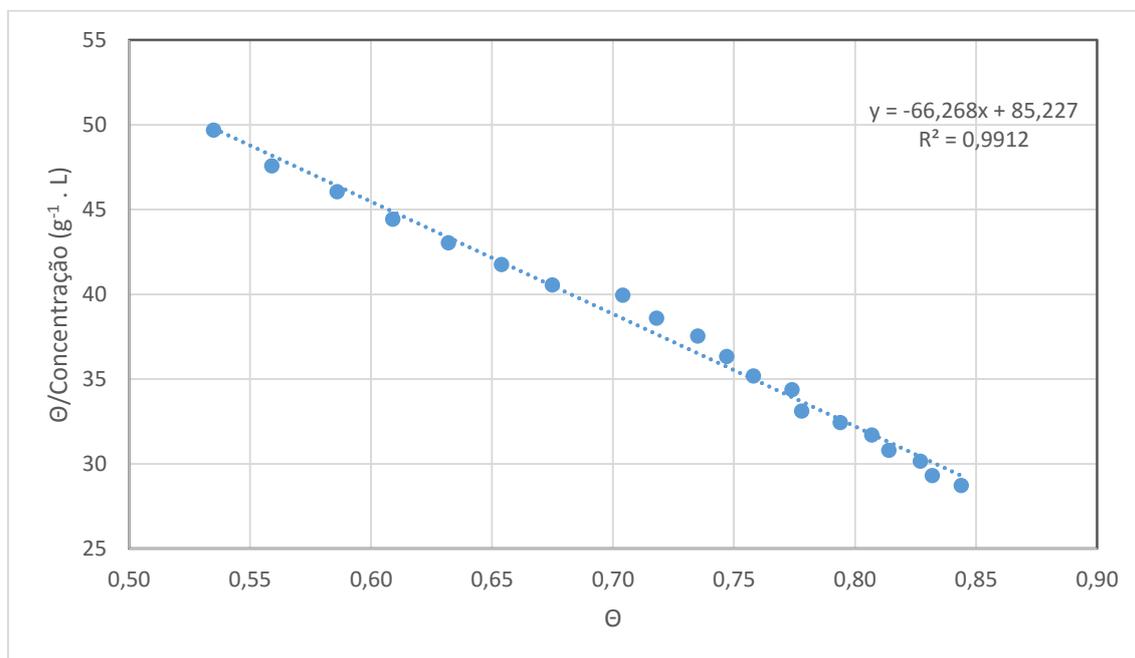
Posteriormente, foi aplicado o modelo de Scatchard para o sistema  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]^+/\text{AuNPs}^{n-}$ , onde:

$$\frac{\theta}{[[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]^+]} = nK_f - \theta K_f \quad (27)$$

A equação acima é de primeiro grau ( $y = ax + b$ ), onde  $y = \frac{\theta}{[[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]^+]}$ ;  $x = \theta$ ;  $a = -K_f$  e  $b = nK_f$ . Assim, plotando um gráfico de  $\frac{\theta}{[[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]^+]}$  vs  $\theta$ , obtém-se uma linha reta com  $\alpha = -K_f$  e coeficiente linear =  $nK_f$ . Então, para o sistema  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]^+/\text{AuNPs}^{n-}$ , para a primeira medida, a equação da reta tem a seguinte forma:

$$\frac{\theta}{[[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]^+]} = 66,268(\theta) + 85,27; (R^2 = 0,9912)$$

**Figura 36:** Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo [RuCl(dppb)(bipy)(py)]PF<sub>6</sub> com AuNPs<sup>n-</sup> (primeira medida).



Fonte: Autor (2016).

Da equação acima, obtida da Figura (36), calcularam-se os valores de  $n$  (dividindo pela absorvância inicial da AuNPs<sup>n-</sup>; 1,28), a constante de formação aparente média [ $K_f = (64,55 \pm 1,63)$ ] e a constante de dissociação aparente média ( $K_d$ , obtida pelo valor inverso ao de  $K_f$ , aproximadamente  $15,5 \times 10^{-3}$ ) para a média do sistema em questão. Estes cálculos foram aplicados para todos os demais agregados formados, sendo três medidas realizadas para cada complexo. Os resultados obtidos estão listados na Tabela 12:

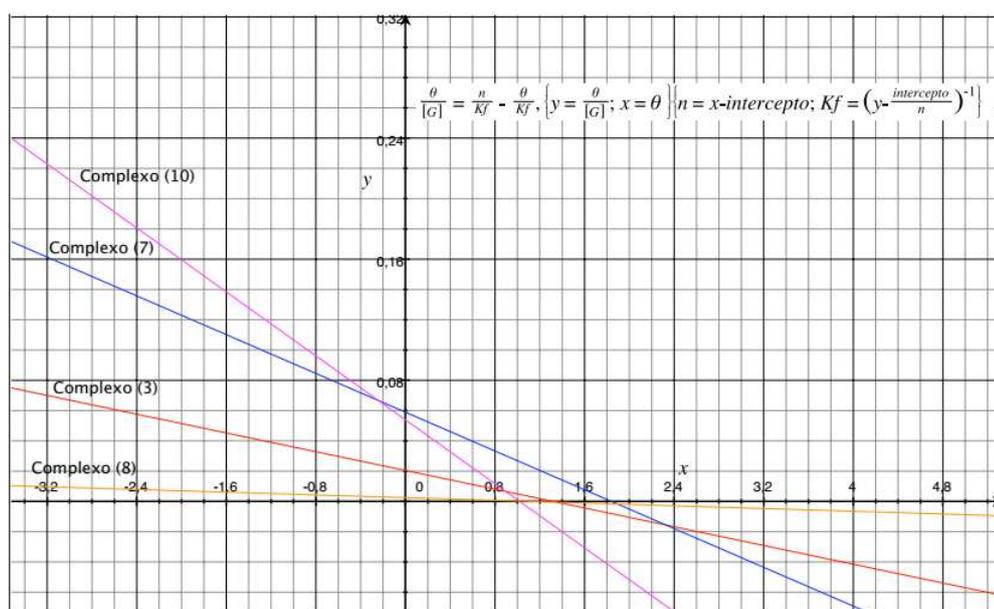
**Tabela 12:** Média, desvio padrão e desvio padrão relativo para os parâmetros calculados para o método de Scatchard linearizado.

Complexo	$K_f$ (médio)	desvio padrão ( $\sigma$ )	desvio padrão relativo (%)	$n$ (médio)	desvio padrão ( $\sigma$ )	desvio padrão relativo (%)
(3)	64,55	1,63	2,52	1,32	0,04	2,27
(4)	59,92	4,11	6,85	1,34	0,03	2,27
(5)	64,56	5,03	7,79	1,34	0,06	4,09
(6)	74,00	6,99	9,44	1,20	0,03	2,10
(7)	31,23	2,19	7,02	1,84	0,05	2,56
(8)	444,78	5,56	1,25	1,11	0,06	5,77
(9)	396,08	33,28	8,40	1,20	0,03	2,89
(10)	18,93	2,23	11,76	1,02	0,05	4,51

Fonte: Dados de Pesquisa (2016).

Os resultados obtidos pelo modelo de Scatchard são análogos aos obtidos pelo modelo de Benesi-Hildebrand quando comparados os complexos (3), (4), (5) e (6) em conjunto e os complexos (8) e (9). Analisando as funções para os agregados formados a partir dos complexos (3), (7), (8) e (10) (Figura 37), observa-se comportamento parecido ao modelo de Benesi-Hildebrand, que demonstra o quão são diferentes as interações desses complexos com as AuNPs<sup>n-</sup>. A função para o complexo (8) possui menor inclinação devido a sua alta tendência a formação (maior valor de  $K_f$ ) do agregado, ao passo que a função para o complexo (10) apresenta maior inclinação por ser o sistema que têm a menor tendência a não formação do agregado quando comparado aos demais. Como todos os valores de  $K_f$  são maiores do que 1, as interações  $M^{n+}/AuNPs^{n-}$  ocorreram naturalmente no sentido da formação dos agregados.

**Figura 37:** Gráfico comparativo entre as funções dos agregados formados entre as AuNPs<sup>n-</sup> e os complexos (3), (7), (8) e (10) para o modelo de Scatchard.



Fonte: Autor (2016).

Comparando os dois modelos utilizados, observa-se uma equivalência entre os métodos, devido a proximidade de seus parâmetros, que estão dentro do desvio padrão em relação ao outro método aplicado. Os valores da constante de Hill calculados são aproximadamente iguais a 1 em quase todos os agregados formados pelos compostos com as AuNPs<sup>n-</sup> (exceto para o complexo (7)), o que nesse caso pode indicar que há uma outra contribuição além da interação eletrostática para manter as espécies agregadas. Observou-se também uma pequena diferença no valor da constante de Hill para os agregados formados para os complexos (8) e (9). As moléculas se diferem no íon metálico central ( $Fe^{2+}$  e  $Ru^{2+}$ , respectivamente). Essa pequena

diferença provavelmente é devida ao fato do íon  $\text{Ru}^{2+}$  ser um cátion maior que o  $\text{Fe}^{2+}$  e assim, mais polarizável e mole, segundo a definição de Pearson, sugerindo que o  $\text{Ru}^{2+}$  possa ter um caráter mais covalente na sua interação com a  $\text{AuNPs}^{n-}$  quando comparado ao  $\text{Fe}^{2+}$ . Para ambos os modelos, foram calculados a energia livre de Gibbs para cada sistema, a fim de mensurar a espontaneidade da formação dos agregados. (Tabela 13).

**Tabela 13:** Valores de  $K_f$  e  $\Delta G_r$  para os modelos de Benesi-Hildebrand e Scatchard.

Complexo	Benesi-Hildebrand		Scatchard	
	$K_f$	$\Delta G_r$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$K_f$	$\Delta G_r$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
(3)	68,03	-10,461	64,55	-10,331
(4)	60,61	-10,175	59,92	-10,147
(5)	66,67	-10,411	64,56	-10,331
(6)	80,65	-10,833	74,00	-10,670
(7)	33,56	-8,709	31,23	-8,531
(8)	485,44	-15,333	444,78	-15,116
(9)	414,94	-14,944	396,08	-14,828
(10)	20,53	-7,492	18,93	-7,290

Fonte: Dados de Pesquisa (2016).

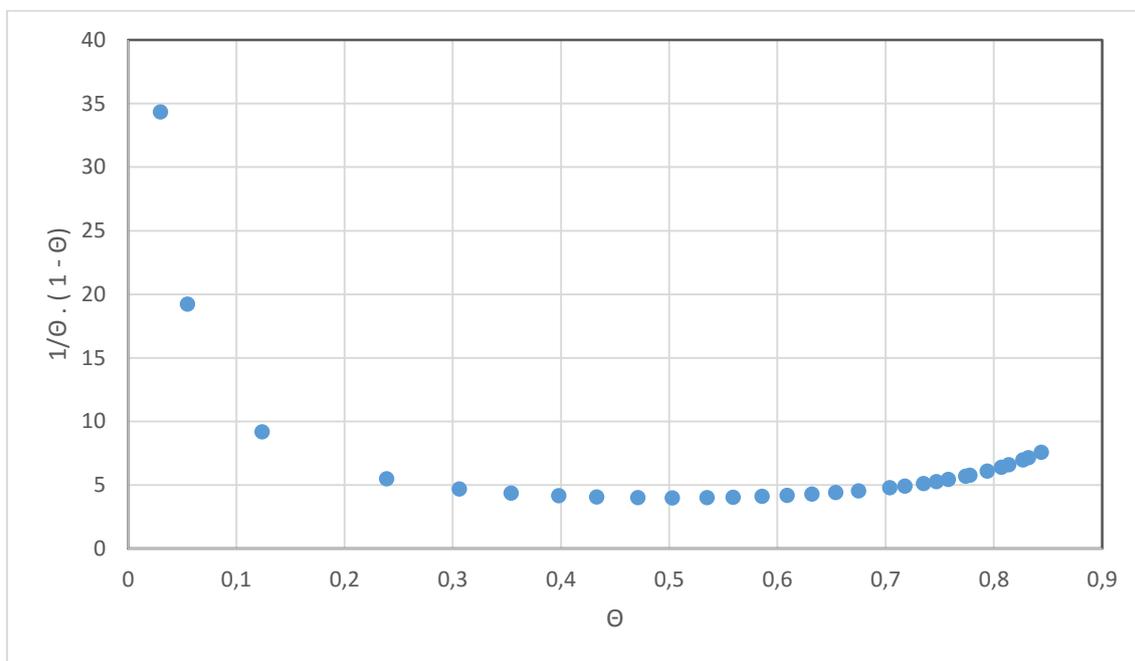
Os resultados obtidos mostram que a formação dos agregados é espontânea para todos os complexos estudados. Os complexos (3), (4), (5) e (6) possuem energias muito próximas, possivelmente pelo grau de semelhança das moléculas, indicando que a troca dos substituintes dos ligantes não modificou significativamente as interações  $\text{M}^{n+}/\text{AuNPs}^{n-}$ . O mesmo foi observado para os complexos (8) e (9), que se diferem apenas pelo íon metálico central.

Para todos estes modelos abordados, é importante o estudo do erro relativo para cada análise realizada. Esta análise visa estimar em qual intervalo de concentração ocorrerá a máxima interação entre  $\text{M}^{n+}/\text{AuNPs}^{n-}$ , ou seja, onde os valores de  $K_d$  e  $K_f$  são máximos. O erro relativo pode ser determinado através da seguinte equação (CONNORS, 1987):

$$\frac{\sigma}{K} = \frac{\sigma}{\theta(1-\theta)} \quad (28)$$

A representação gráfica do erro relativo tem origem plotando-se  $\frac{1}{\theta(1-\theta)}$  vs  $\theta$ . O gráfico referente ao sistema  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]^+/\text{AuNPs}^{n-}$  (primeira análise) está apresentado na Figura 38:

**Figura 38:** Erro relativo para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})](\text{PF}_6)$  com  $\text{AuNPs}^{n-}$  (primeira medida).



Fonte: Autor (2016).

Analisando este e os demais gráficos para todos os sistemas propostos, observa-se que o intervalo de  $\theta$  compreendido entre 0,3 e 0,7 aproximadamente é onde ocorre a máxima interação entre  $\text{M}^{n+}/\text{AuNPs}^{n-}$ . Comparando-os com os seus respectivos gráficos diretos, nota-se a relação entre os períodos de instabilidade do gráfico direto com os períodos de baixa probabilidade de interação dos agregados, demonstrados nos gráficos do erro direto. Assim, esse gráfico justifica o modelo direto, até mesmo a instabilidade nos períodos iniciais e finais das adições dos complexos. Nos pontos iniciais, a instabilidade é devida a probabilidade de pouca interação dos agregados, pela baixa concentração dos complexos. Já nos pontos finais, a instabilidade é causada devido ao excesso dos complexos metálicos nos agregados formados, o que provoca um colapso, ocorrendo assim a formação do agregado e posteriormente do precipitado. Resumindo, o objetivo da construção do gráfico de erro é para a obtenção do maior intervalo de confiança a ser utilizado no estudo das interações  $\text{M}^{n+}/\text{AuNPs}^{n-}$ .

## 5 Considerações Finais

Este estudo descreveu a utilização de sete complexos metálicos catiônicos, previamente descritos na literatura, contendo fosfinas e ligantes bipyridínicos e piridínicos substituídos coordenados ao centro metálico e de uma macromolécula porfirínica, e suas interações com nanopartículas de ouro. Os complexos foram caracterizados por diversas técnicas instrumentais que em conjunto confirmaram o êxito das sínteses. As nanopartículas de ouro foram caracterizadas por espectroscopia na região do Uv-vis, que evidenciou o sucesso da síntese com a presença da banda de ressonância plasmon em aproximadamente 520 nm.

A condutometria demonstrou que a condutividade molar aparente decaiu exponencialmente conforme o aumento da quantidade de complexos metálicos adicionada, caracterizando assim como uma titulação condutométrica ou uma titulação das cargas negativas nas nanopartículas de ouro pelas cargas positivas dos complexos metálicos.

As microscopias revelaram que ocorre uma perturbação no sistema coloidal, o que provoca a aproximação das AuNPs<sup>n-</sup>, causando uma agregação das espécies envolvidas e a devida precipitação com o aumento da massa dos agregados.

Aplicando o método das velocidades iniciais, foram calculadas as constantes de velocidades dos agregados. Os valores de  $k$  de velocidade indicaram que a velocidade de interação são pequenas no sentido inverso aos agregados formados, evidenciada pelos valores positivos da variação da energia livre de Gibbs, demonstrando a não espontaneidade no sentido inverso ao da formação dos mesmos. Os  $\Delta G^\ddagger$  foram maiores para o período de agregação, enquanto que os demais parâmetros calculados foram maiores para o período de floculação, o que indica que há uma realização maior de trabalho para este período.

Os modelos de Benesi-Hildebrand e Scatchard aplicados demonstraram que o número do tipo de interações efetivas (coeficiente de Hill) é aproximadamente igual a 1 em praticamente todos os agregados, a exceção do sistema formado com o complexo (7), indicando que nesse caso pode existir uma outra contribuição além da interação eletrostática para manter as espécies agregadas. Os valores de  $K_d$  para o modelo de Benesi-Hildebrand e de  $K_f$  para o modelo de Scatchard indicam que há a tendência da formação dos agregados, confirmadas pelos valores negativos da variação da energia livre de Gibbs, confirmando a espontaneidade das interações. Estes modelos mostraram que o agregado formado entre as AuNPs<sup>n-</sup> e o complexo (10) possui a menor tendência para a formação dos agregados, enquanto que a maior tendência para a formação dos agregados foi observada para o complexo (8).

## 6 Referências Bibliográficas

ALLARDYCE, C.S.; DYSON, P.J. *Ruthenium in medicine: current clinical uses and future prospects*. Platinum Metals Review. vol. 45, pag. 62-69, 2001.

ANSLYN, E. V.; DOUGHERTY, D. A. *Modern Physical Organic Chemistry*. University Science Books, Estados Unidos da América, 2006.

ARMAREGO, W. L. F.; PERRIN, D. D. *Purification of Laboratory Chemicals*. 4<sup>th</sup> ed, Burthworth/Heinemann, London, 1996.

ASSADOLLAHZADEH, B.; SCHWERDTFEGER, P. *A comparison of metallophilic interactions in group 11[X-M-PH<sub>3</sub>]<sub>n</sub> (n = 2-3) complex halides (M = Cu, Ag, Au; X = Cl, Br, I) from density functional theory*. Chemical Physics Letters, vol. 462, pag 222-228, 2008.

ATKINS, P. W., JONES, L. *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 5th ed., Bookman, Porto Alegre, 2011.

ATKINS, P. W., de PAULA, J. *Físico-Química Biológica*. LTC, Rio de Janeiro, 2008.

ATKINS, P. W., de PAULA, J. *Physical Chemistry for the Life Sciences*. 2<sup>nd</sup> ed. W. H. Freeman and Company, New York, 2011.

AUTUMN, K.; SITTI, M.; LIANG, Y. A.; PEATTIE, A. M.; HANSEN, W. R.; SPONBERG, S.; KENNY, T. W.; FEARING, R.; ISRAELACHVILI, J. N.; FULL, R. J. *Evidence for van der Waals adhesion in gecko setae*. Proceedings of the National Academy of Sciences. vol. 99, pag. 12252-12256, 2002.

BALASUBRAMANIAN, S. K.; YANG, L.; YUNG, L. L.; ONG, C.; ONG, W.; YU, L. *Characterization, purification, and stability of gold nanoparticles*. Biomaterials, vol. 31, pag. 9023-9030, 2010.

BALZANI, V.; SCANDULA, F. *Supramolecular Photochemistry*. Ellis Horwood, Chichester, 1991.

BARBOSA, M. I. F.; VALLE, E. M. A.; QUEIROZ, S. L.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E. E.; MALTA, V. R. S.; SOUSA, J. R.; PIRO, O.; ARAUJO, M. P.; BATISTA, A. A. *On the synthesis and structures of the complexes [RuCl(L)(dppb)(N-N)]PF<sub>6</sub> (L = CO, py or 4-NH<sub>2</sub>py; dppb = 1,4-bis(diphenylphosphino)butane; N-N = 2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline) and*

$[(dppb)(CO)Cl_2-Ru-pz-RuCl_2(CO)(dppb)]$  ( $pz = pyrazine$ ). *Polyhedron*. vol.29, pag. 2297-2303, 2010.

BENESI, H. A.; HILDEBRAND, J. H. *A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons*. *Journal of the American Chemical Society*. vol. 71, pag. 2703-2707, 1949.

BONIFÁCIO, L. S. *Processo de agregação e fusão de nanopartículas de ouro: Uma Abordagem Química*. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

BRESSAN, M.; RIGO, P. Five-coordinate complexes of ruthenium(II) with di(tertiaryphosphines). *Inorganic Chemistry*, vol. 14, pag. 2286-2288, 1975.

CÂNDIDO, M. C. L. *Estudo da Reatividade dos Íons Complexos cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>L(NO)]<sup>n+</sup> onde L = Sulfito, Imidazol, 1-Metilimidazol e Tiouréia*. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

CONNORS, K. A. *Binding Constants: The Measurement of Molecular Complex Stability*. John Wiley & Sons: New York, 1987.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; MURILLO, C. A.; BOCHMANN, M. *Advanced inorganic chemistry*. 6<sup>th</sup> ed., Estados Unidos da America, John Wiley & Sons, 2009.

DANIEL, M. C.; ASTRUC, D. *Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology*. *Chemical Reviews*, vol. 104, pag. 293-346, 2004.

DINELLI, L. R.; BATISTA, A. A.; WOHNATH, K.; ARAUJO, M. P. de; QUEIROZ, S. L., BONFADINI, M. R.; OLIVA, G.; NASCIMENTO, O. R.; CYR, P.; MacFARLANE, K. S.; JAMES, B. R. *Synthesis and characterization of [RuCl<sub>3</sub>(P-P)H<sub>2</sub>O] complexes; P-P= achiral or chiral, chelating ditertiary phosphine ligands*. *Inorganic Chemistry*, vol. 38, pag. 5341, 1999.

DYKMAN, L. A.; KHLEBTSOV, N. G. *Gold Nanoparticles in Biology and Medicine: Recent Advances and Prospects*. *Acta Naturae*, vol. 3, pag. 34-55, 2011.

FERREIRA, V. F.; PRADO, C. R. A.; RODRIGUES, C. M.; OTUBO, L.; BATISTA, A. A.; CRUZ JR., J. W.; ELLENA, J.; DINELLI, L. R., BOGADO, A. L. *Modified glassy carbon*

electrode with AuNPs using *cis*-[RuCl(dppb)(bipy)(4-vpy)]<sup>+</sup> as crossed linking agent. *Polyhedron*, vol. 78, pag. 46-53, 2014.

FRENZ, G. *Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Solutions*. *Nature Physical Science*, vol. 241, pag. 20-22, 1973.

de HOOG, P.; GAMEZ, P.; MUTIKAINEN, I.; TURPEINEN, U.; REEDIJK, J. *An Aromatic Anion Receptor: Anion- $\pi$  Interactions do Exist*. *Angewandte Chemie*, vol. 116, pag. 5939-5941, 2004.

JAIN, P. K.; LEE, K. S.; EL-SAYED, I. H.; EL-SAYED M. A. *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*, vol. 110, pag. 7238-7248, 2006.

LEE, K. Y.; HWANG, J.; LEE, Y. W.; KIM, J.; HAN, S. W. *One-step synthesis of gold nanoparticles using azacryptand and their applications in SERS and catalysis*. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 316, pag. 476–481, 2007.

LEHN, J. M. *Toward complex matter: Supramolecular chemistry and self-organization*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 99, pag. 4763-4768, 2002.

LU, X.; RYCENGA, M.; SKRABALAK, S. E.; WILEY, B.; XIA, W. *Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles*. *Annual Review of Physical Chemistry*. vol. 60, pag. 167-192, 2008.

MA, J. C.; DOUGHERTY, D. A. *The Cation- $\pi$  Interaction*. *Chemical Reviews*, vol. 97, pag. 1303-1324, 1997.

MARSHALL, A. G. *Biophysical Chemistry: Principles, Techniques, and Applications*. John Wiley & Sons: New York, 1978.

MERIAN, E.; ANKE, M.; IHNAT, M.; STOEPLER, M. *Elements and Their Compounds in the Environment*. 2<sup>nd</sup> ed. Volume 1. Wiley, Weinheim, 2004.

MEYER, E. A.; CASTELLANO, R. K.; DIEDERICH, F. *Interactions with aromatic rings in chemical and biological recognition*. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, pag. 1210-1250, 2003.

MONTEIRO, M. C. R.; NASCIMENTO, F. B.; VALLE, E. M. A.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E. E.; BATISTA, A. A.; MACHADO, S. P. *Experimental and Theoretical Study of the Kinetics of Dissociation in cis-[RuCl<sub>2</sub>(P-P)(N-N)] Type Complexes*. Journal of Brazilian Chemical Society, vol. 21, pag. 1992-1999, 2010.

MOORES, A.; GOETTMANN, F. *The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications*. New Journal of Chemistry, vol. 30, pag. 1121-1132, 2006.

SOUZA, L. C. M.; SANTOS, T. A.; DO PRADO, C. R. A.; LIMA, B. A. V.; CORREA, R. S.; BATISTA, A. A.; OTUBO, L.; ELLENA, J.; UENO, L. T.; DINELLI, L. R.; BOGADO, A. L. *Influence of gold nanoparticles applied to catalytic hydrogenation of acetophenone with cationic complexes containing ruthenium*. RSC Advances, vol. 6, pag. 53150-53159, 2016.

NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*. 6<sup>th</sup> Ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2009.

NGUYEN, D. T.; KIM, D.; KIM, K. *Controlled synthesis and biomolecular probe application of gold nanoparticles*. Micron, vol. 42, pag. 207-227, 2011.

OHLWELLER, O. A. *Fundamentos de Análise Instrumental*. 1 ed., LTC, Rio de Janeiro, 1981.

de OLIVEIRA, K. M.; SANTOS, T. C. C.; DINELLI, L. R.; MARINHO, J. Z.; LIMA, R. C.; BOGADO, A. L. *Aggregates of gold nanoparticles with complexes containing ruthenium as modifiers in carbon paste electrodes*. Polyhedron, vol. 50, pag. 410-417, 2013.

OLIVEIRA, R. L. *Nanocatalisadores de ouro: Preparação, Caracterização e Desempenho Catalítico*. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2009.

PINHEIRO, S. O.; DE SOUZA, J. R.; SANTIAGO, M. O.; CARVALHO, I. M. M.; SILVA, A. L. R.; BATISTA, A. A.; CASTELLANO, E. E.; ELLENA, J.; MOREIRA, I. S.; DIOGENES, I. C. N. *Synthesis, characterization and structure of ruthenium(II) phosphine complexes with N-heterocyclic thiolate ligands*. Inorganica Chimica Acta, vol. 359, pag. 391-400. 2006.

PRADO, C. R. A. *Complexos catiônicos de rutênio (II) agregados a nanopartículas de ouro como agentes modificadores em eletrodos de pasta de carbono*. Monografia (Graduação em

Química) Faculdade de Ciências Integradas do Pontal, Universidade Federal de Uberlândia, Ituiutaba, 2013.

PROVENZALE, J. M.; SILVA, G. A. *Uses of Nanoparticles for Central Nervous System Imaging and Therapy*. American Journal of Neuroradiology, vol. 30, pag. 1293-1301, 2009.

QUEIROZ, S. L.; BATISTA, A. A.; OLIVA, G.; GAMBARDELLA, M. T.; SANTOS, R. H. A.; MACFARLANE, K. S.; RETTIG, S. J; JAMES, B. R. *The reactivity of five coordinate Ru(II)[1,4-bis(diphenylphosphino)butano] complexes with the N-donor ligands: amonia, pyridine, 4-substitued pyridines, 2,2'-bipyridine, bis(pyridil)amine, 1,10-phenantroline, 4,7-diphenylphenantroline and ethylenediamine*. Inorganic Chimica Acta, vol. 267, pag. 209-221, 1998.

RODRIGUES, C. *Estudo sobre o mecanismo de reações de hidrogenação em complexos do tipo  $[RuCl_2(P)_2(N)_2]$  [ $(P)_2$  = mono ou bifosfina;  $N$  = piridina ou derivados]*. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

ROMUALDO, L. L.; BOGADO, A. L.; VALLE, E. M. A.; MOREIRA, I. S.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E. E.; ARAUJO, M. P.; BATISTA, A. A. *Novel manganese (III) porphyrin containing peripheral ‘ $[RuCl(dppb)(X-bipy)]^+$ ’ cations [ $dppb$  = 1,4-bis(diphenylphosphino)butane and  $X = -CH_3, -OMe, -Cl$ ]. X-ray structure of the cis- $[RuCl(dppb)(bipy)(4-Mepy)]PF_6$  complex*. Polyhedron, vol. 27, pag. 53-58, 2008.

SANTIAGO, M. O. *Síntese, Caracterização e Estudos Cinéticos da Isomerização de Compostos de Ru(II) Contendo Ligantes (X-bipy) (X= -H, -NO<sub>2</sub>, -Me, -COOH, -SMe,  $\theta=SMe$ , -Cl, -OMe)*. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

SCATCHARD, G. *The Attractions of proteins for small molecules and ions*. Annals of the New York Academy of Sciences, vol. 51, pag. 660-672, 1949.

SCHNEID, H. J.; YATSIMIRSKY, A. Principles and Methods in Supramolecular Chemistry. John Wiley & Sons, Chichester, 2000.

SCHOTTEL, B. L.; CHIFOTIDES, H. T.; DUNBAR K. R. *Anion- $\pi$  interactions*. Chemical Society Reviews, vol. 37, pag. 68-83, 2008.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. *Química Inorgânica*. 4ª ed., Bookman, São Paulo, 2008.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. 9ª ed., Cengage Learning, São Paulo, 2014.

SMITH, N. A.; SADLER, P. J. *Photoactivatable metal complexes: from theory to applications in biotechnology and medicine*. Philosophical Transactions of the Royal Society A, pag. 1-13, 2013.

SOUZA, L. C. M.; SANTOS, T. A.; do PRADO, C. R. A.; LIMA, B. A. V.; CORREA, R. S.; BATISTA, A. A.; OTUBO, L.; ELLENA, J.; UENO, L. T.; DINELLI, L. R.; BOGADO, A. L. *Influence of gold nanoparticles applied to catalytic hydrogenation of acetophenone with cationic complexes containing ruthenium*. RSC Advances, pag. 53130-53139, 2016.

STEED, J. W.; ATWOOD, J. L. *Supramolecular Chemistry*. 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, Chichester, 2009.

STEED, J. W.; TURNER, D. R., WALLACE, K. J. *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*. John Wiley & Sons, Chichester, 2007.

STÍBAL, D.; THERRIEN, B.; SÜSS-FINK, G.; NOWAK-SLIWINSKA, P.; DYSON, P. J.; ČERMÁKOVÁ, E.; ŘEZÁČOVÁ, M.; TOMŠÍK, P. *Chlorambucil conjugates of dinuclear p-cymene ruthenium trithiolato complexes: synthesis, characterization and cytotoxicity study in vitro and in vivo*. Journal of Biological Inorganic Chemistry, pag.1-10, 2016.

TOMA, H. E.; BONIFÁCIO, L. S.; ANAISSI, F. J. *Da cor à cor inexistente: uma reflexão sobre espectros eletrônicos e efeitos cromáticos*. Química Nova, vol. 28, pag. 897-900, 2005.

TOMA, H. E.; ZAMARION, V. M.; TOMA, S. H.; ARAKI, K. *The Coordination Chemistry at Gold Nanoparticles*. Journal of Brazilian Chemical Society, vol. 21, pag. 1158-1176, 2010.

TOMA, S. H.; BONACIN, J. A.; ARAKI, K.; TOMA H. E. *Controlled Stabilization and Flocculation of Gold Nanoparticles by Means of 2-Pyrazin-2-ylethanethiol and Pentacyanidoferrate(II) Complexes*. European Journal of Inorganic Chemistry. pag. 3356-3364, 2007.

TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold*. Discussions of the Faraday Society, vol. 11, pag. 55-75, 1951.

TZSCHUCKE, C. C.; MARKERT, C.; BANNWARTH, W.; ROLLER, S.; HEBEL, A.; HAAG, R. *Modern Separation Techniques for the Efficient Workup in Organic Synthesis*. Angewandte Chemie International Edition, vol. 41, pag. 3964-4000, 2002.

VAINO, A. R.; JANDA, K. D. *Solid-Phase Organic Synthesis: A Critical Understanding of the Resin*. Journal of Combinatory Chemistry, vol. 2, pag. 579-596, 2000.

VELHO, R. G. *Medidas de condutividade na caracterização de complexos inorgânicos: um levantamento bibliográfico*. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. *Transmission Electron Microscopy – A Textbook for Materials Science*. vol. 4, Springer, New York, 2009.

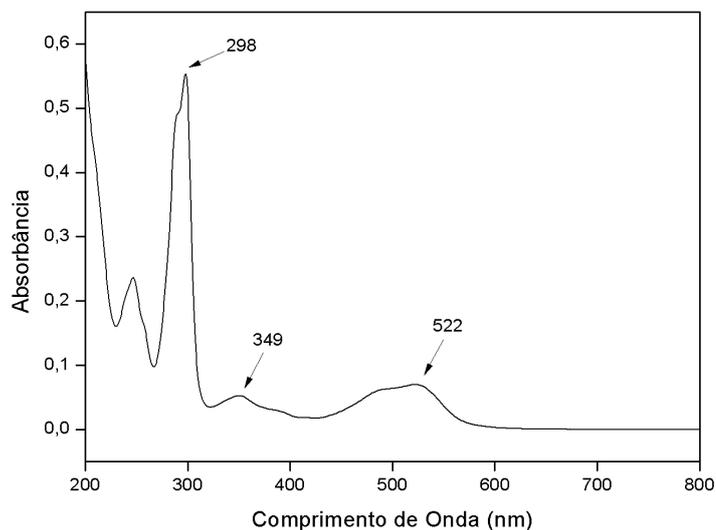
WOHNRATH, K. *Aplicação do  $[RuCl_3(dppb)H_2O]$  na Obtenção de Complexos Mono e Binucleares*. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.

YATSUZUKA, R. E. *Nanomateriais híbridos de porfirinas supramoleculares e nanopartículas de ouro e suas aplicações em dispositivos amperométricos*. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

ZHAO, P.; LI, N.; ASTRUC, D. *State of the art in gold nanoparticle synthesis*. Coordination Chemistry Reviews, vol. 257, pag. 638-665, 2013.

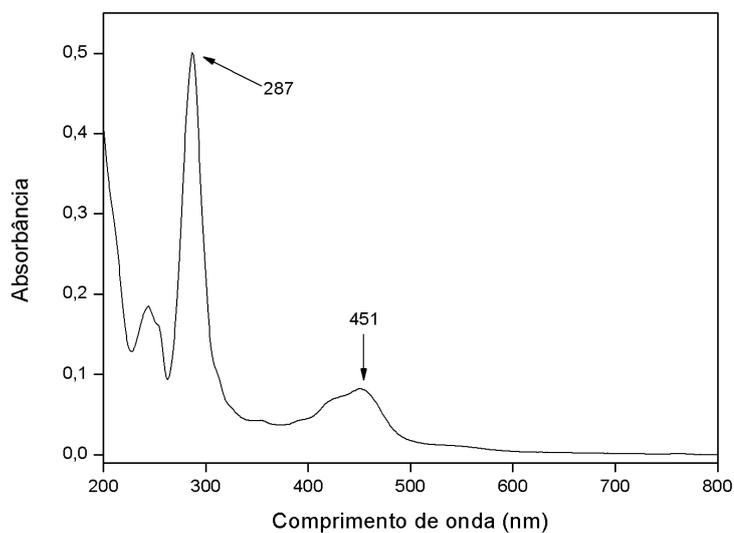
## Apêndice A – Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-visível (Uv-vis)

**Figura A1** - Espectro de absorção na região do Ultravioleta-visível para o complexo  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ . (Solvente: água).



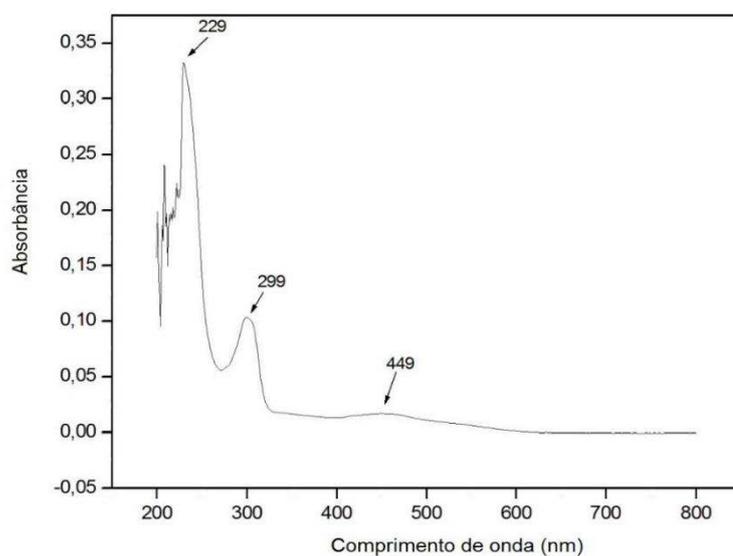
Fonte: Autor (2016).

**Figura A2** - Espectro de absorção na região do Ultravioleta-visível para o complexo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$ . (Solvente: acetona).



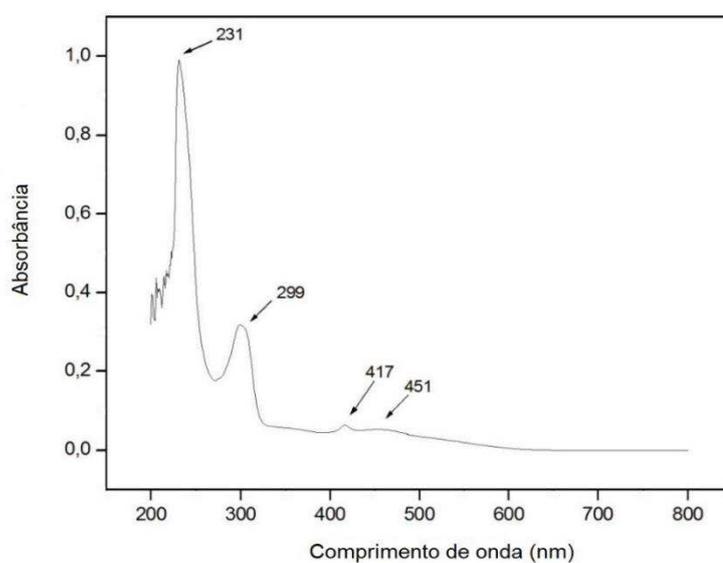
Fonte: Autor (2016).

**Figura A3** - Espectro de absorção na região do Ultravioleta-visível para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{tbpy})]\text{PF}_6$ . (Solvente: acetona).



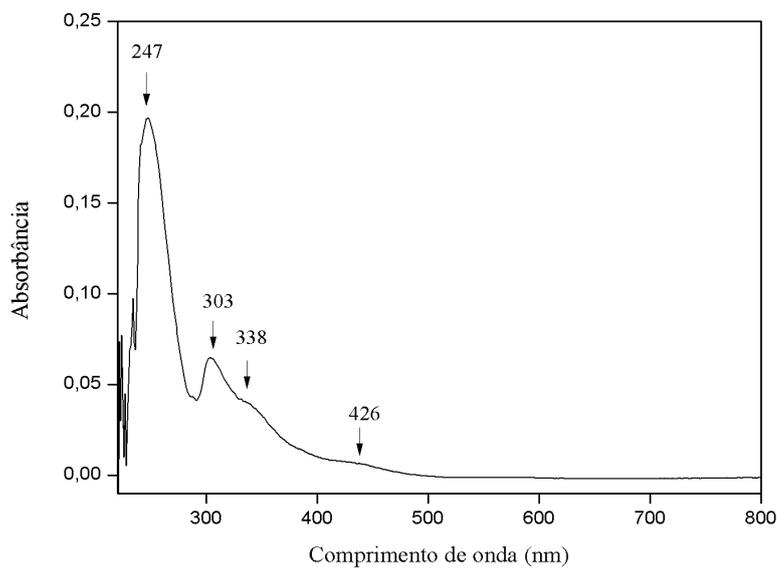
Fonte: Autor (2016).

**Figura A4** - Espectro de absorção na região do Ultravioleta-visível para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{mepy})]\text{PF}_6$ . (Solvente: acetona).



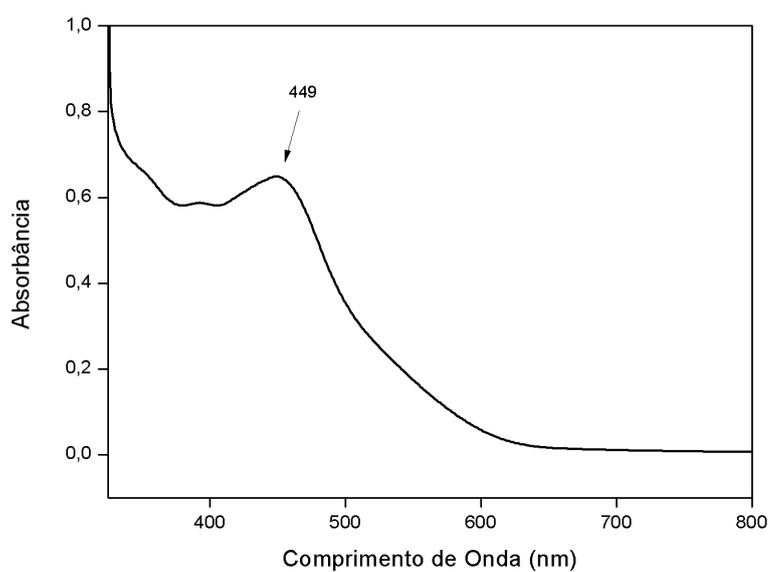
Fonte: Autor (2016).

**Figura A5** - Espectro de absorção na região do Ultravioleta-visível para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{vpy})]\text{PF}_6$ . (Solvente: acetona).



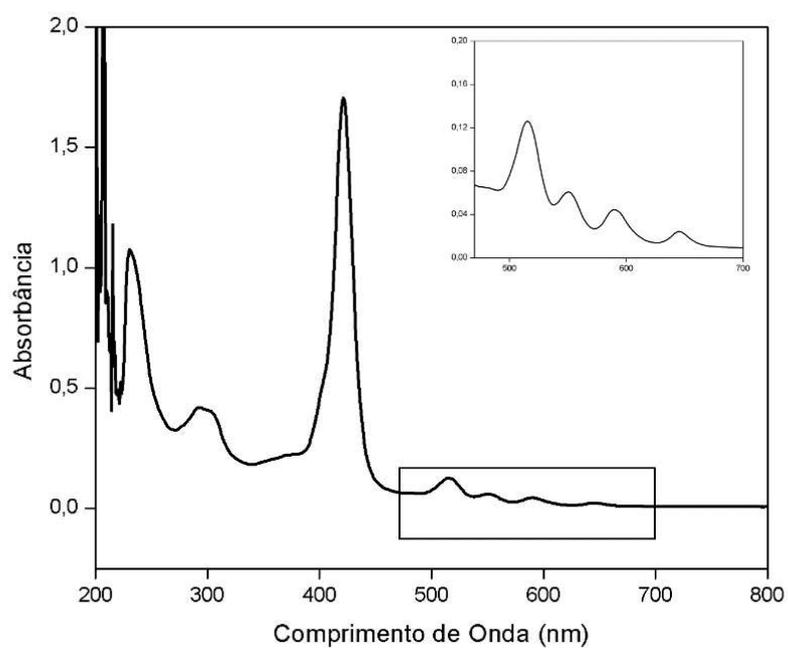
Fonte: Autor (2016).

**Figura A6** - Espectro de absorção na região do Ultravioleta-visível para o complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]\text{PF}_6$ . (Solvente: acetona).



Fonte: Autor (2016).

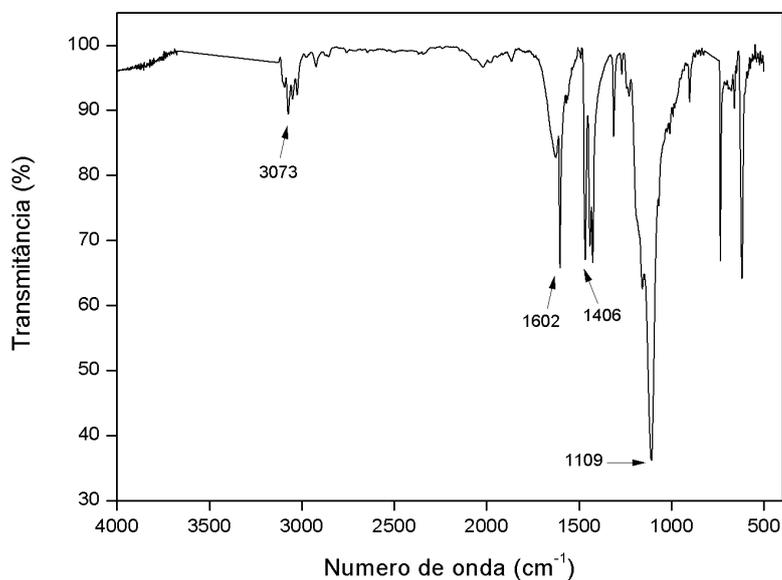
**Figura A7** - Espectro de absorção na região do Ultravioleta-visível para o complexo  $\{\text{TPyP}[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})]_4\}(\text{PF}_6)_4$  (“Zoom” em escala menor). (Solvente: acetona).



Fonte: Autor (2016).

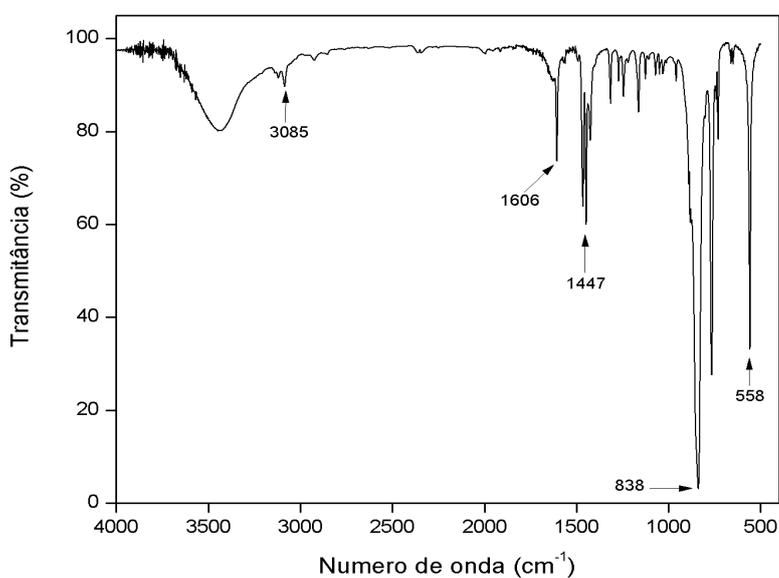
## Apêndice B – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR)

**Figura B1** - Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ .



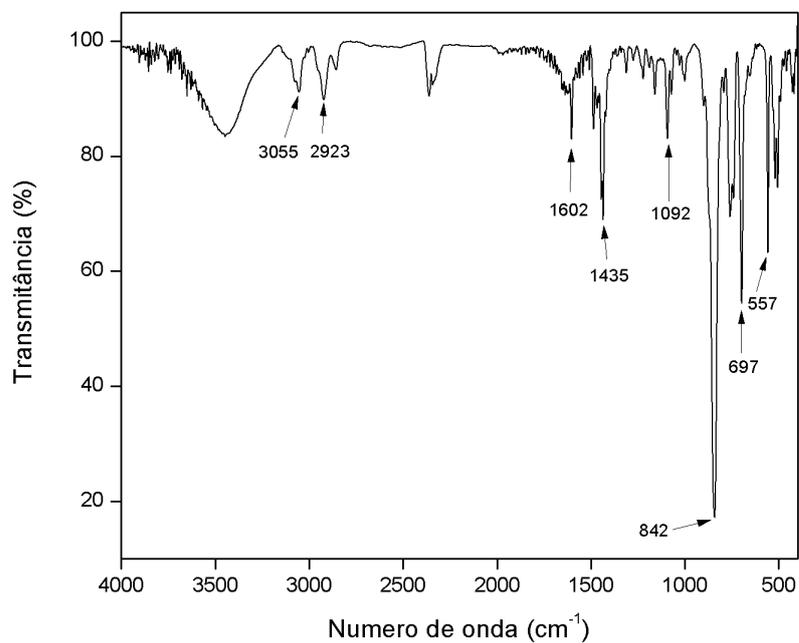
Fonte: Autor (2016).

**Figura B2** - Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$ .



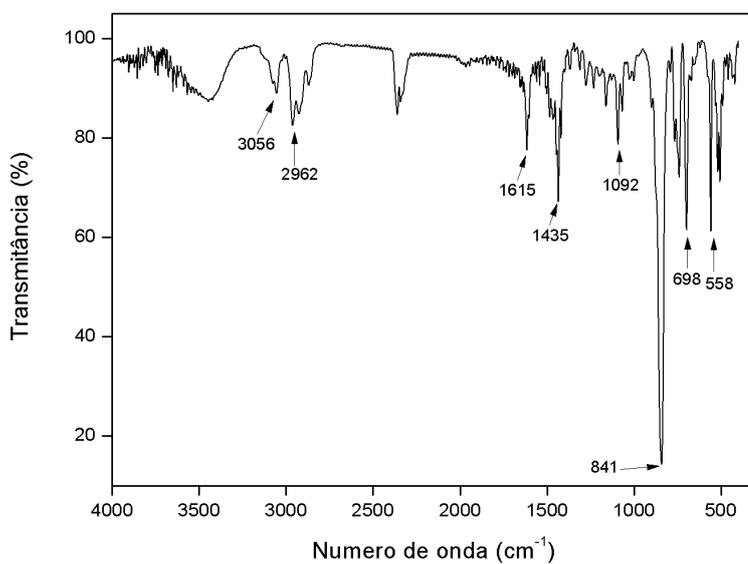
Fonte: Autor (2016).

**Figura B3** - Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$ .



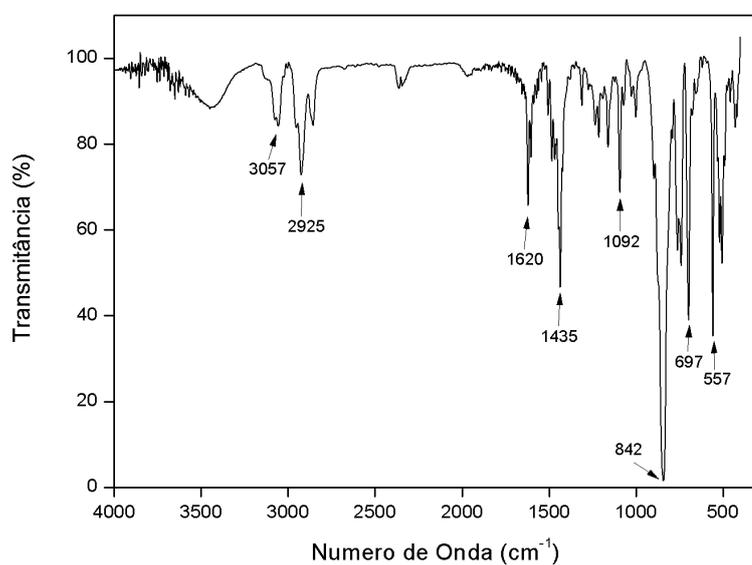
Fonte: Autor (2016).

**Figura B4** - Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{tbpy})]\text{PF}_6$ .



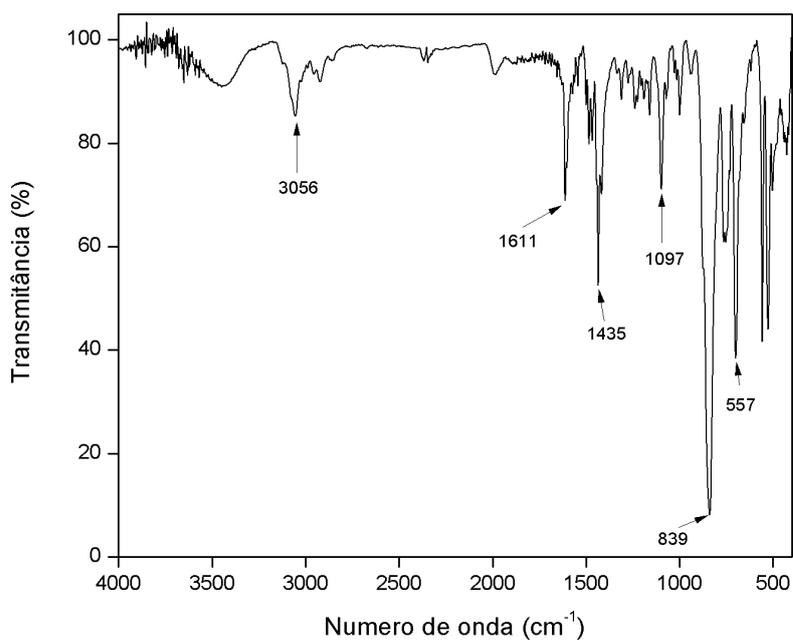
Fonte: Autor (2016).

**Figura B5** - Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{mepy})]\text{PF}_6$ .



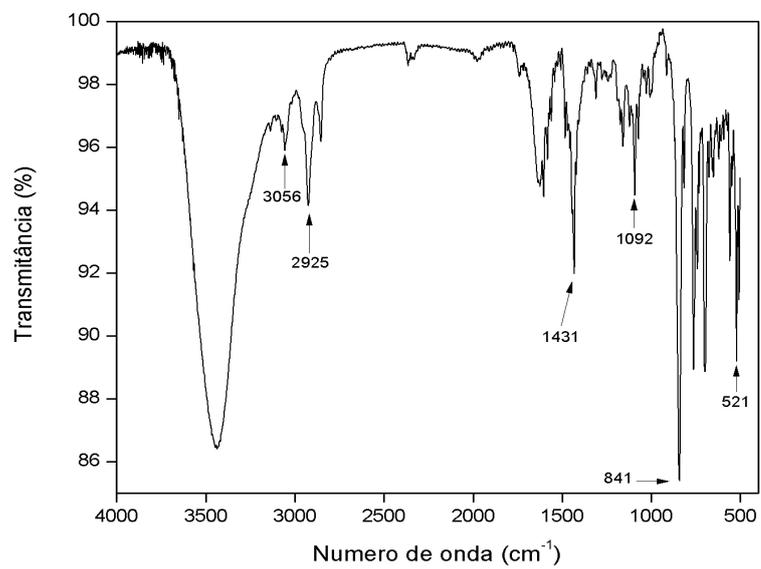
Fonte: Autor (2016).

**Figura B6** - Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{vpy})]\text{PF}_6$ .



Fonte: Autor (2016).

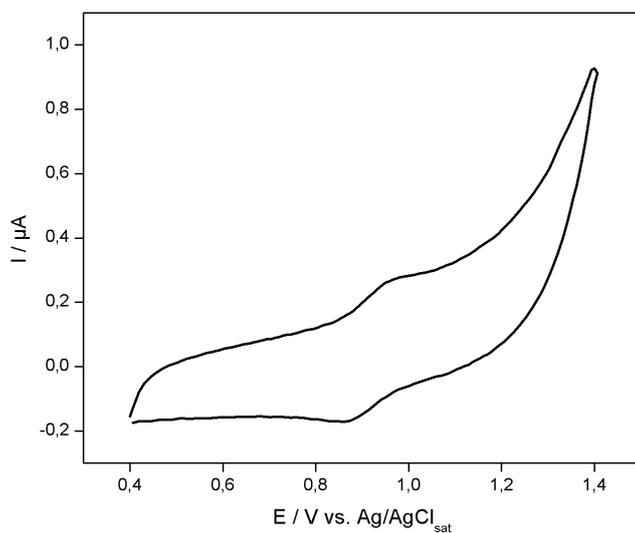
**Figura B7** - Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)]PF<sub>6</sub>.



Fonte: Autor (2016).

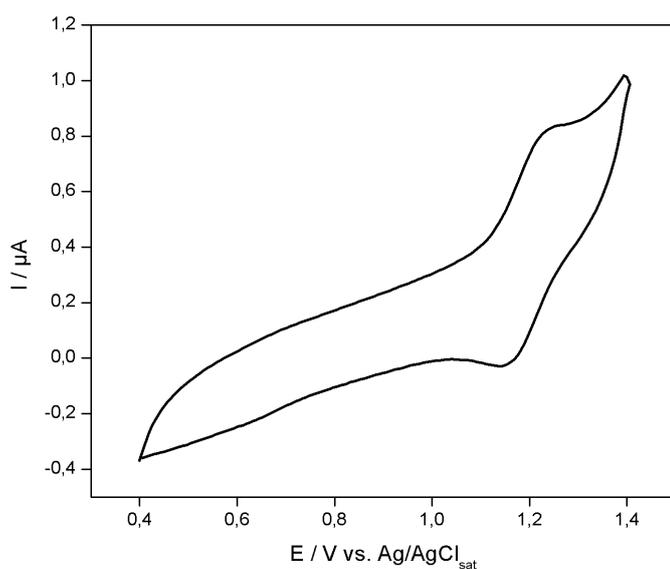
### Apêndice C – Voltametria Cíclica e de Onda Quadrada

**Figura C1** – Voltamograma cíclico para o complexo  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl em meio aquoso. Velocidade de varredura  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Sentido:  $\rightarrow$ .



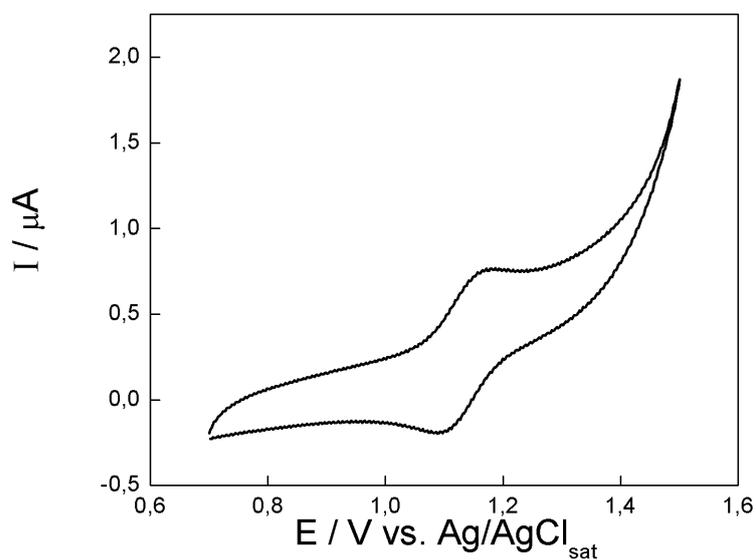
Fonte: Autor (2016).

**Figura C2** – Voltamograma cíclico para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HTBA em meio de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Velocidade de varredura  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Sentido:  $\rightarrow$ .



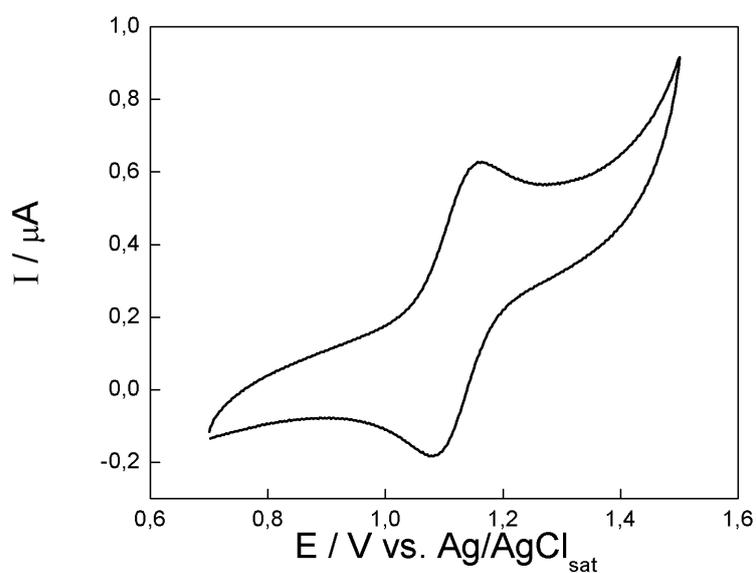
Fonte: Autor (2016).

**Figura C3** – Voltamograma cíclico para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{tbpy})]\text{PF}_6$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HTBA em meio de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Velocidade de varredura  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Sentido:  $\rightarrow$ .



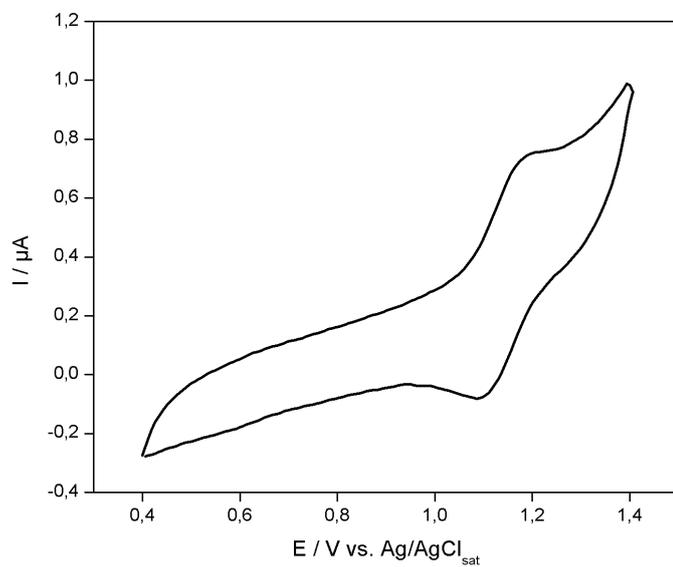
Fonte: Autor (2016).

**Figura C4** – Voltamograma cíclico para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{mepy})]\text{PF}_6$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HTBA em meio de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Velocidade de varredura  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Sentido:  $\rightarrow$ .



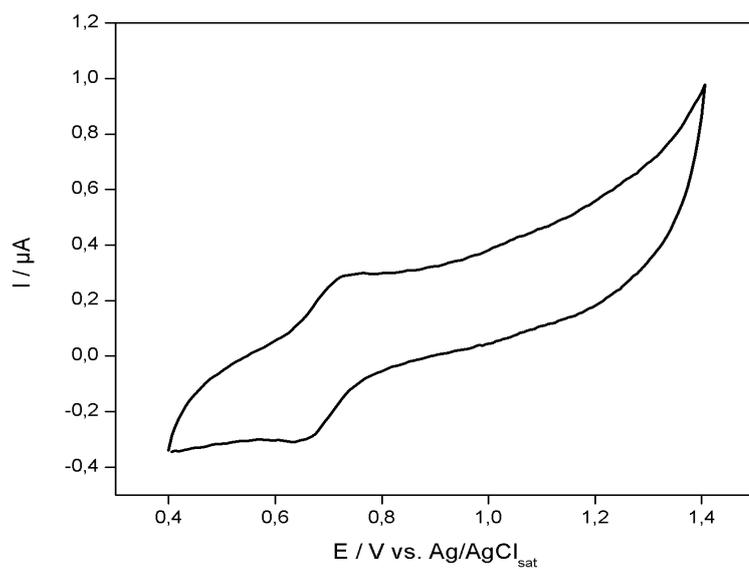
Fonte: Autor (2016).

**Figura C5** – Voltamograma cíclico para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{vpy})]\text{PF}_6$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HTBA em meio de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Velocidade de varredura  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Sentido:  $\rightarrow$ .



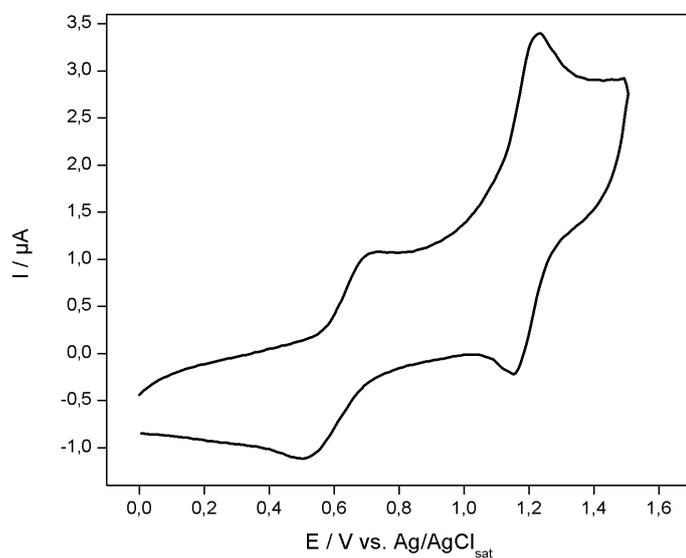
Fonte: Autor (2016).

**Figura C6** – Voltamograma cíclico para o complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]\text{PF}_6$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HTBA em meio de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Velocidade de varredura  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Sentido:  $\rightarrow$ .



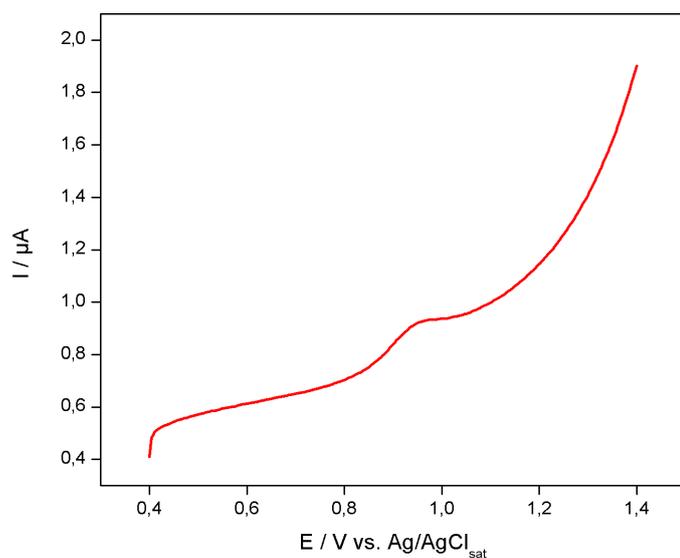
Fonte: Autor (2016).

**Figura C7** – Voltamograma cíclico para o complexo  $\{\text{TPyP}[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})]_4\}(\text{PF}_6)_4$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HTBA em meio de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Velocidade de varredura  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Sentido:  $\rightarrow$ .



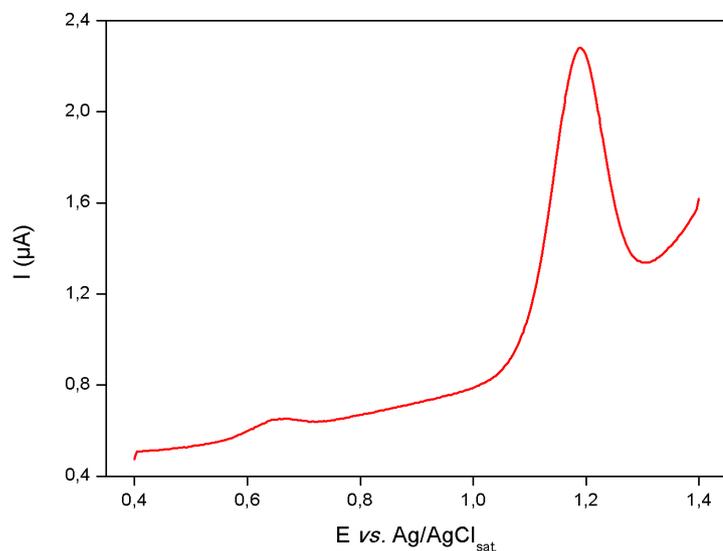
Fonte: Autor (2016).

**Figura C8** – Voltamograma de onda quadrada para o complexo  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl em meio aquoso. Velocidade de varredura  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Sentido:  $\rightarrow$ .



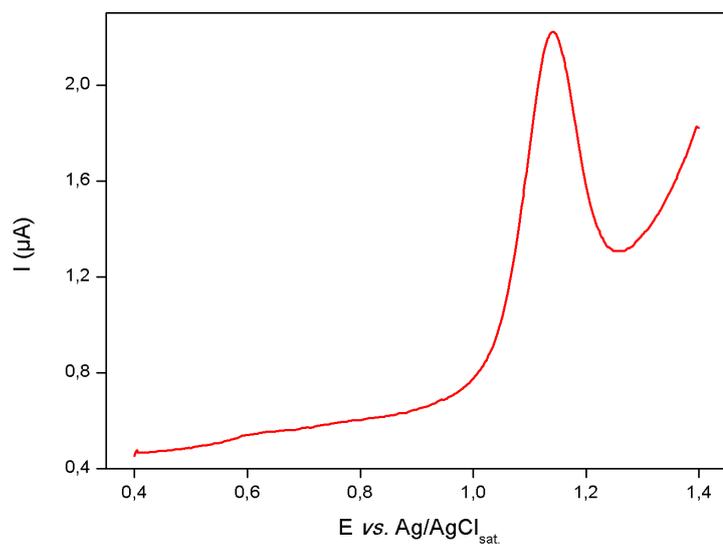
Fonte: Autor (2016).

**Figura C9** – Voltamograma de onda quadrada para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HTBA em meio de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Velocidade de varredura  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Sentido:  $\rightarrow$ .



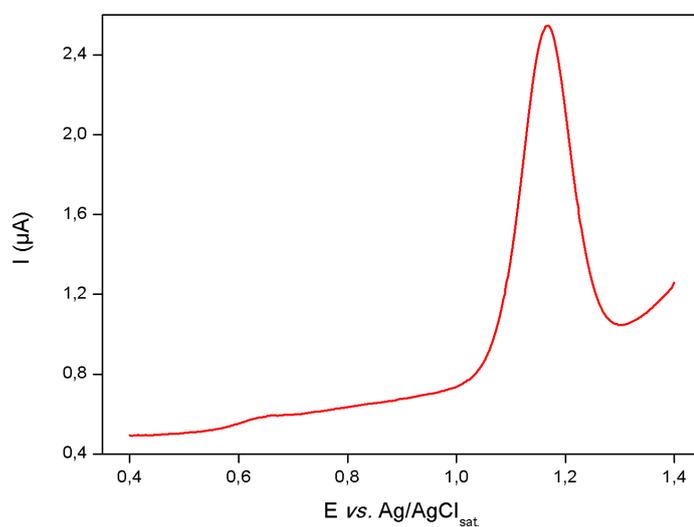
Fonte: Autor (2016).

**Figura C10** – Voltamograma de onda quadrada para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{tbpy})]\text{PF}_6$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HTBA em meio de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Velocidade de varredura  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Sentido:  $\rightarrow$ .



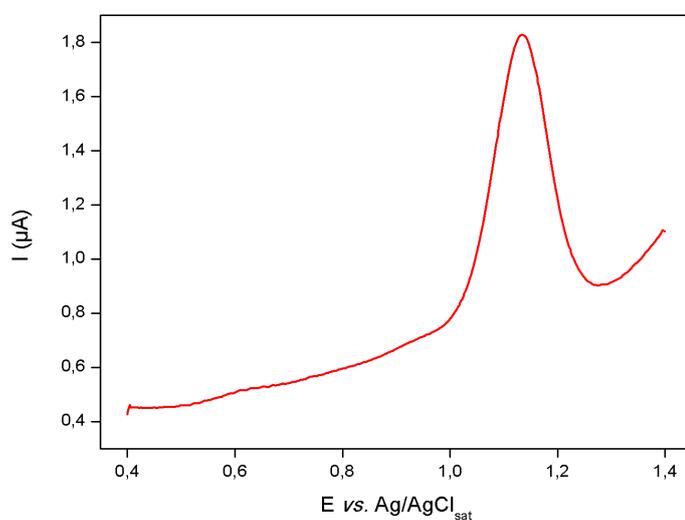
Fonte: Autor (2016).

**Figura C11** – Voltamograma de onda quadrada para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{mepy})]\text{PF}_6$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HTBA em meio de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Velocidade de varredura  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Sentido:  $\rightarrow$ .



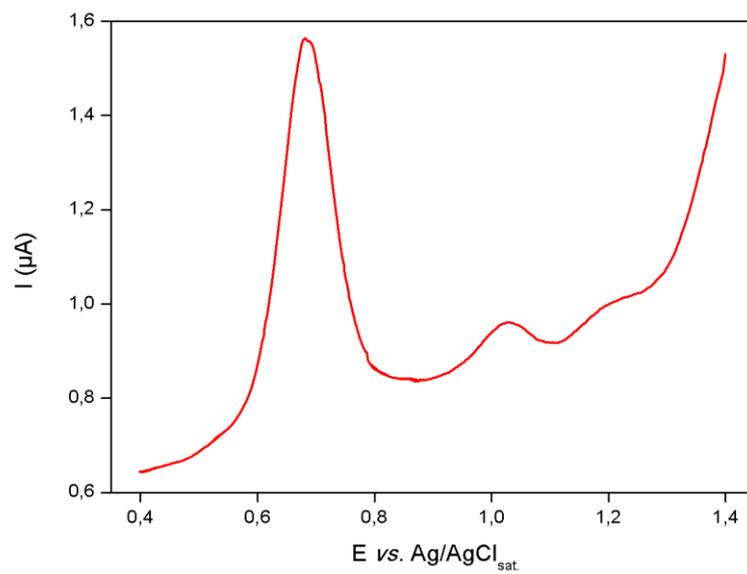
Fonte: Autor (2016).

**Figura C12** – Voltamograma de onda quadrada para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{vpy})]\text{PF}_6$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HTBA em meio de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Velocidade de varredura  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Sentido:  $\rightarrow$ .



Fonte: Autor (2016).

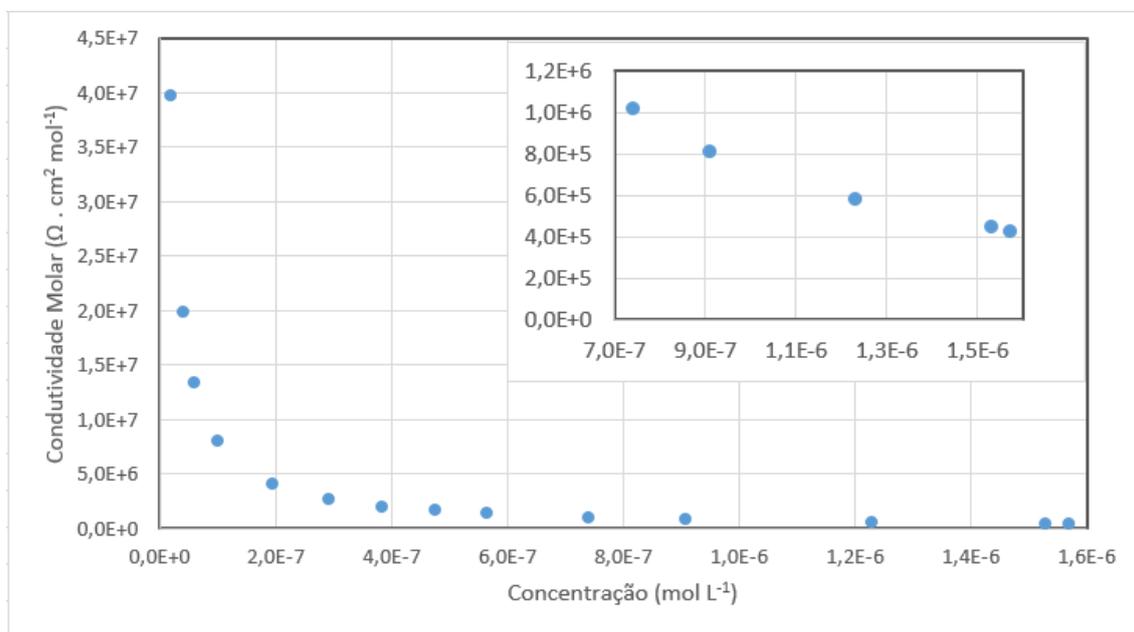
**Figura C13** – Voltamograma de onda quadrada para o complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]\text{PF}_6$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HTBA em meio de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Velocidade de varredura  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Sentido:  $\rightarrow$ .



Fonte: Autor (2016).

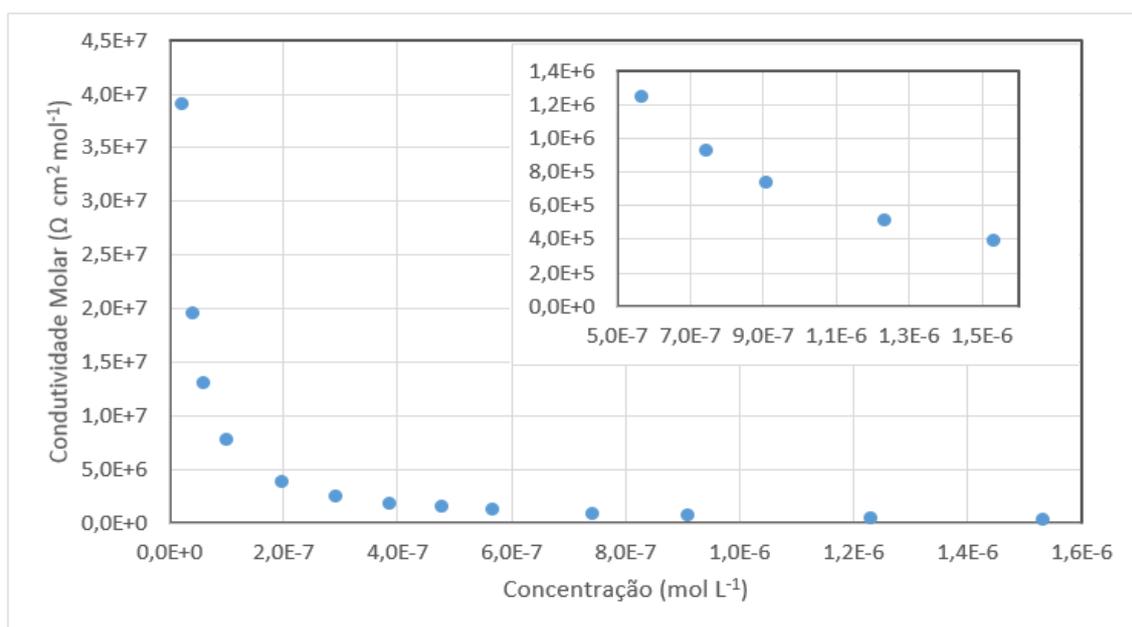
### Apêndice D – Dependência da condutividade molar em função da concentração

**Figura D1** – Gráfico da condutividade molar em função da concentração para a interação do complexo  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (“zoom” dos últimos pontos em escala menor).



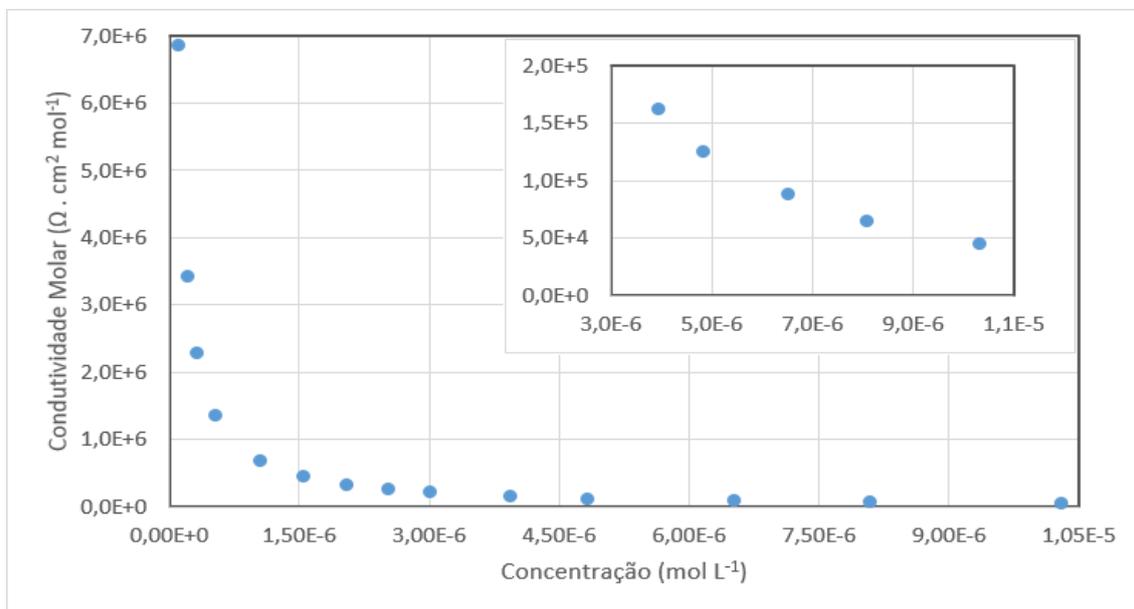
Fonte: Autor (2016).

**Figura D2** – Gráfico da condutividade molar em função da concentração para a interação do complexo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (“zoom” dos últimos pontos em escala menor).



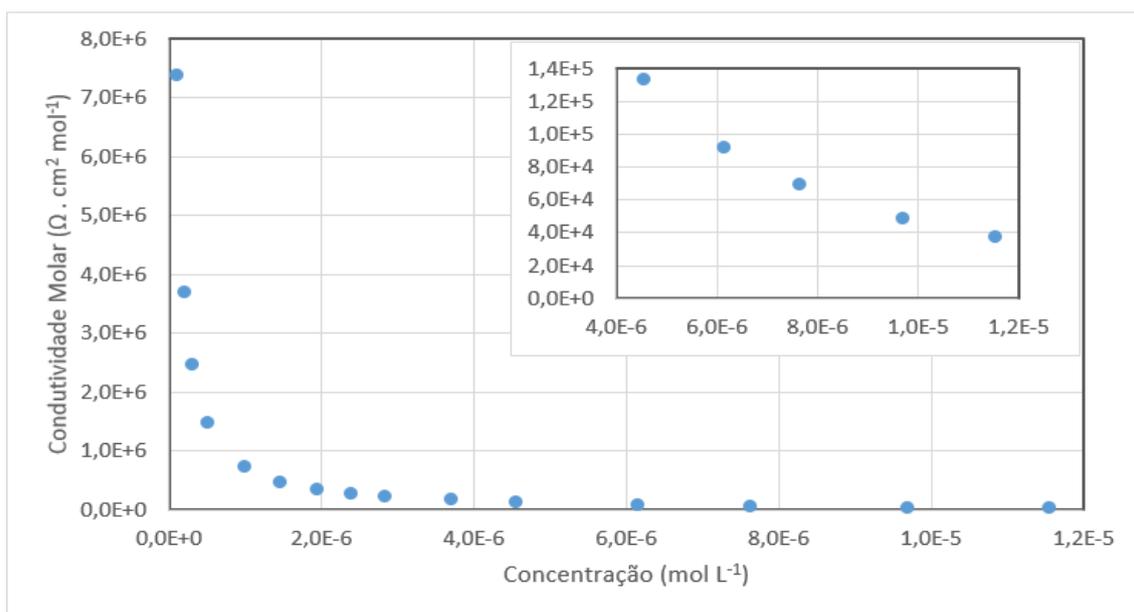
Fonte: Autor (2016).

**Figura D3** – Gráfico da condutividade molar em função da concentração para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (“zoom” dos últimos pontos em escala menor).



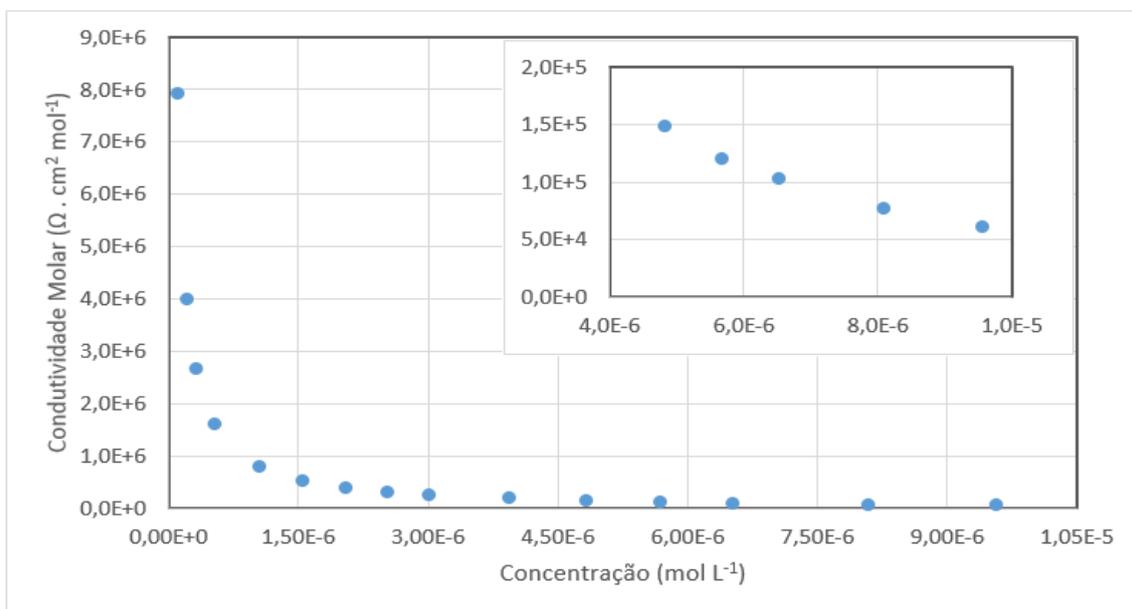
Fonte: Autor (2016).

**Figura D4** – Gráfico da condutividade molar em função da concentração para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{rbpy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (“zoom” dos últimos pontos em escala menor).



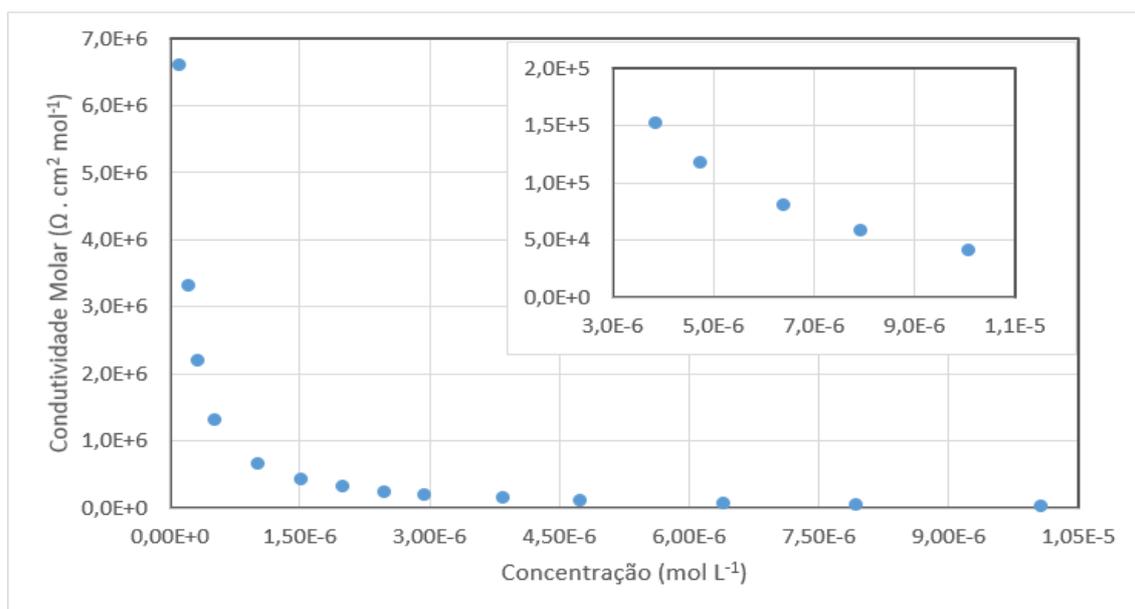
Fonte: Autor (2016).

**Figura D5** – Gráfico da condutividade molar em função da concentração para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{mepy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{D-}}$  (“zoom” dos últimos pontos em escala menor).



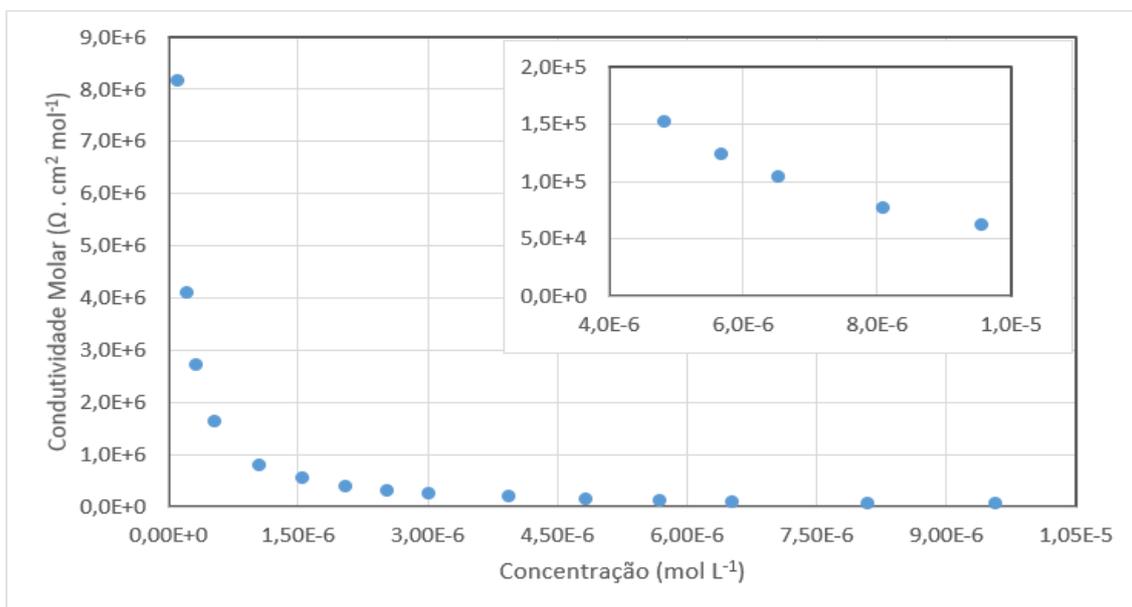
Fonte: Autor (2016).

**Figura D6** – Gráfico da condutividade molar em função da concentração para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{vpy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{D-}}$  (“zoom” dos últimos pontos em escala menor).



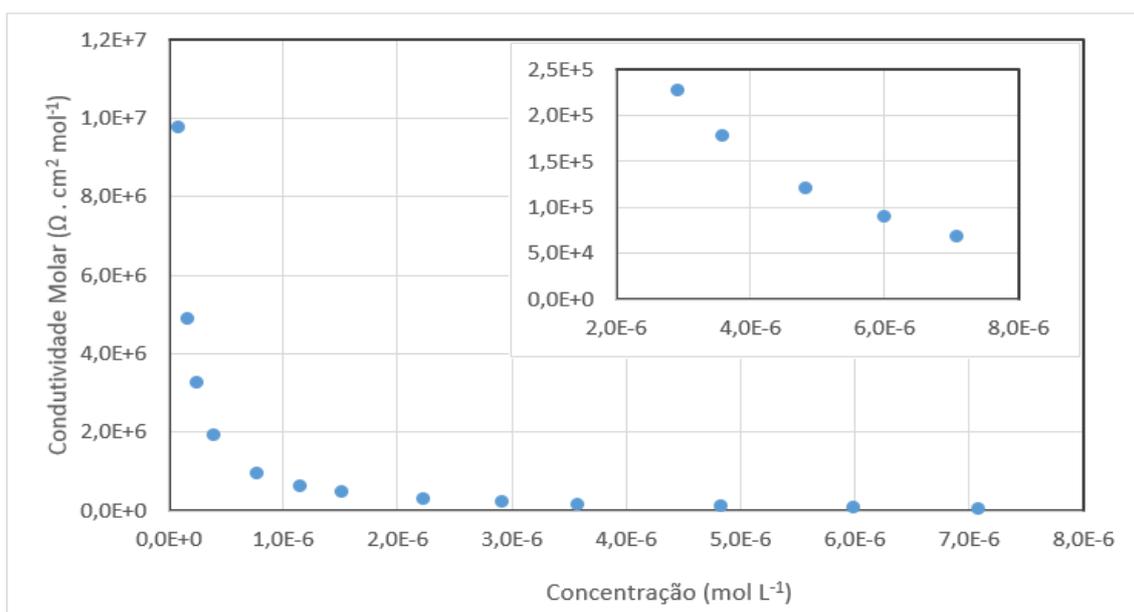
Fonte: Autor (2016).

**Figura D7** – Gráfico da condutividade molar em função da concentração para a interação do complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)]PF<sub>6</sub> com AuNPs<sup>n-</sup> (“zoom” dos últimos pontos em escala menor).



Fonte: Autor (2016).

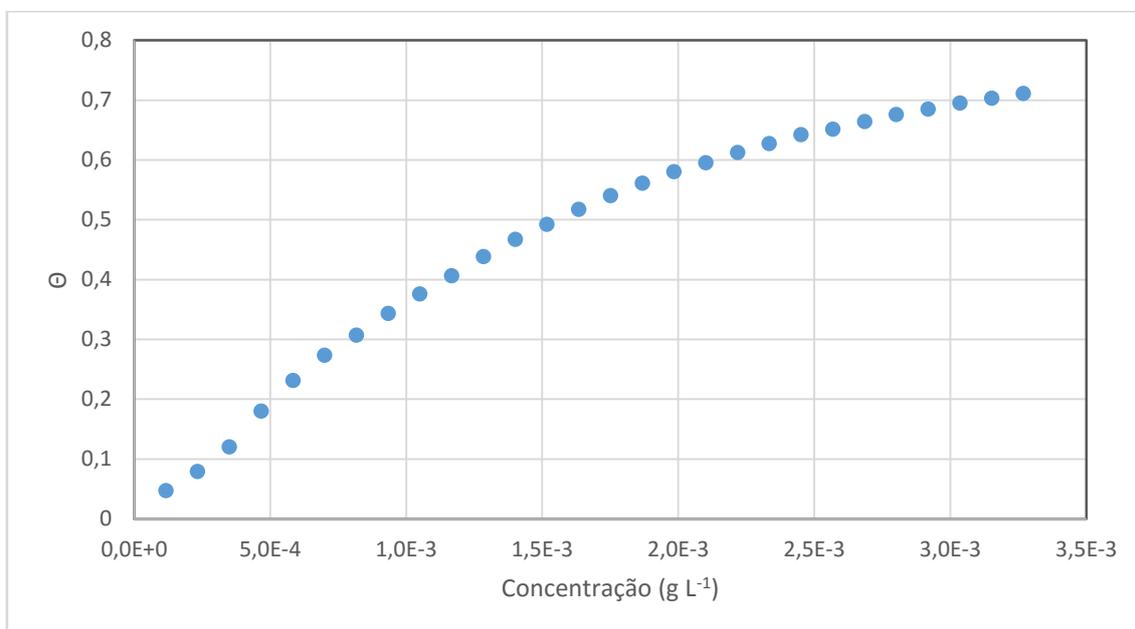
**Figura D8** – Gráfico da condutividade molar em função da concentração para a interação do complexo {TPyP[RuCl(dppb)(bipy)]<sub>4</sub>}(PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub> com AuNPs<sup>n-</sup> (“zoom” dos últimos pontos em escala menor).



Fonte: Autor (2016).

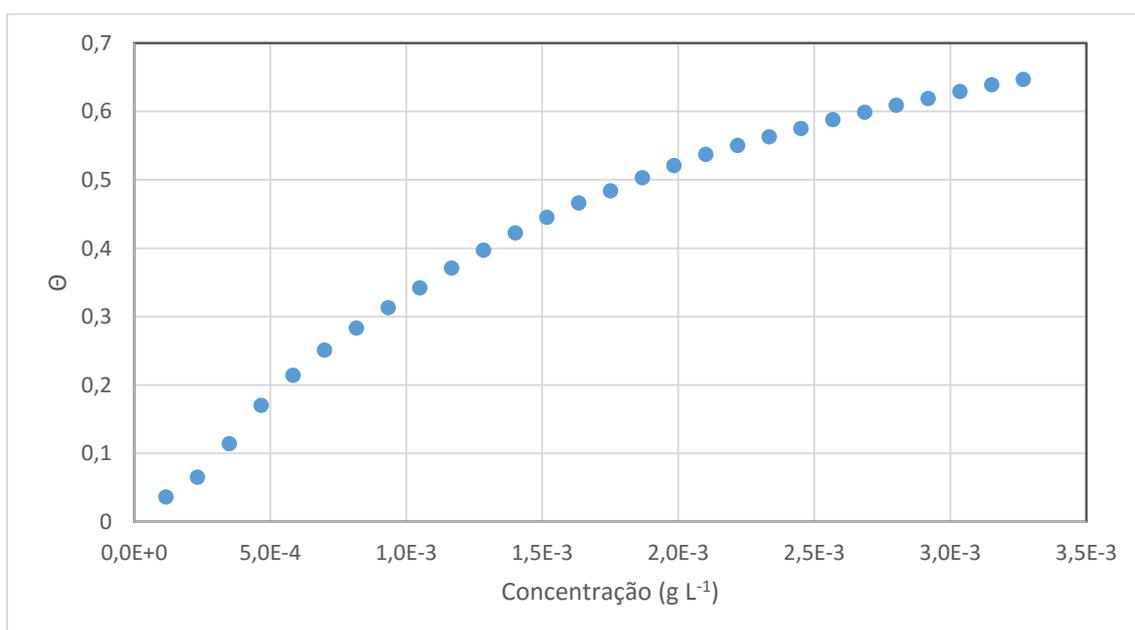
**Apêndice E – Gráfico direto para as interações  $M^{n+}/AuNPs^{n-}$** 

**Figura E1A** – Gráfico direto para a interação do complexo  $[Fe(bipy)_3]Cl_2$  com  $AuNPs^{n-}$  (primeira medida).



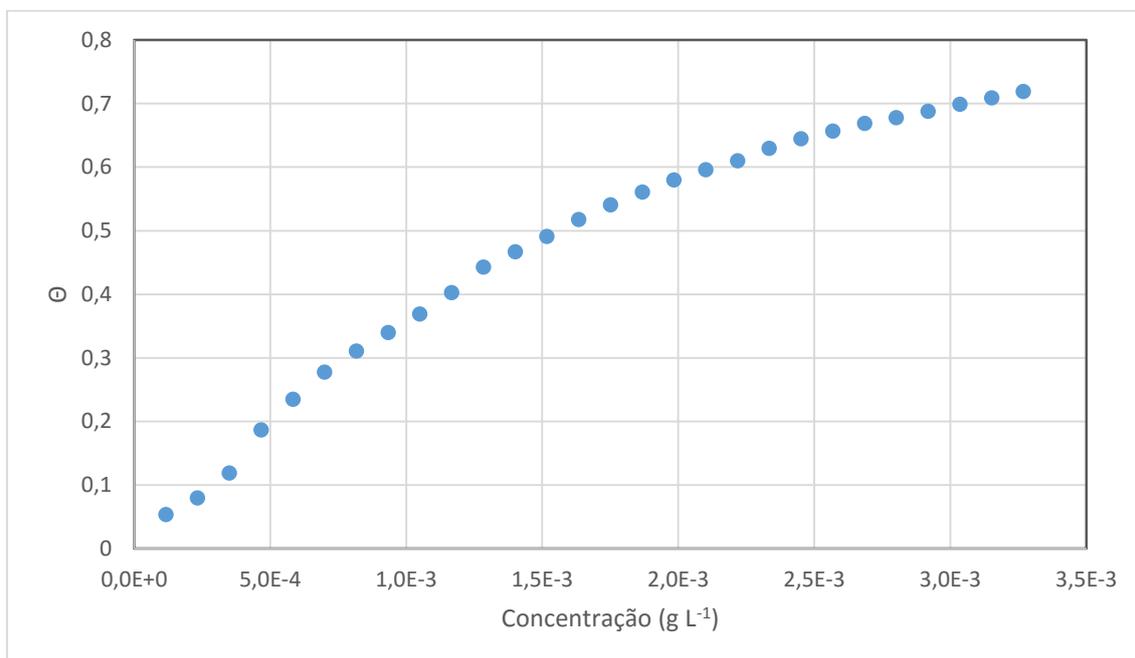
Fonte: Autor (2016).

**Figura E1B** - Gráfico direto para a interação do complexo  $[Fe(bipy)_3]Cl_2$  com  $AuNPs^{n-}$  (segunda medida).



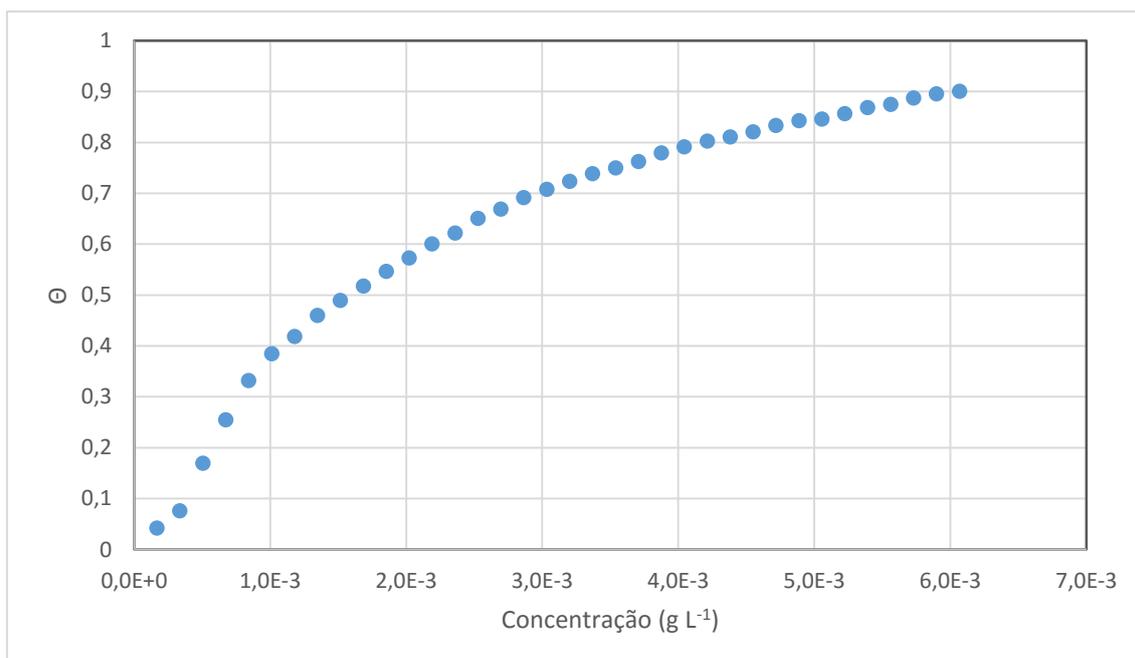
Fonte: Autor (2016).

**Figura E1C** - Gráfico direto para a interação do complexo  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (terceira medida).



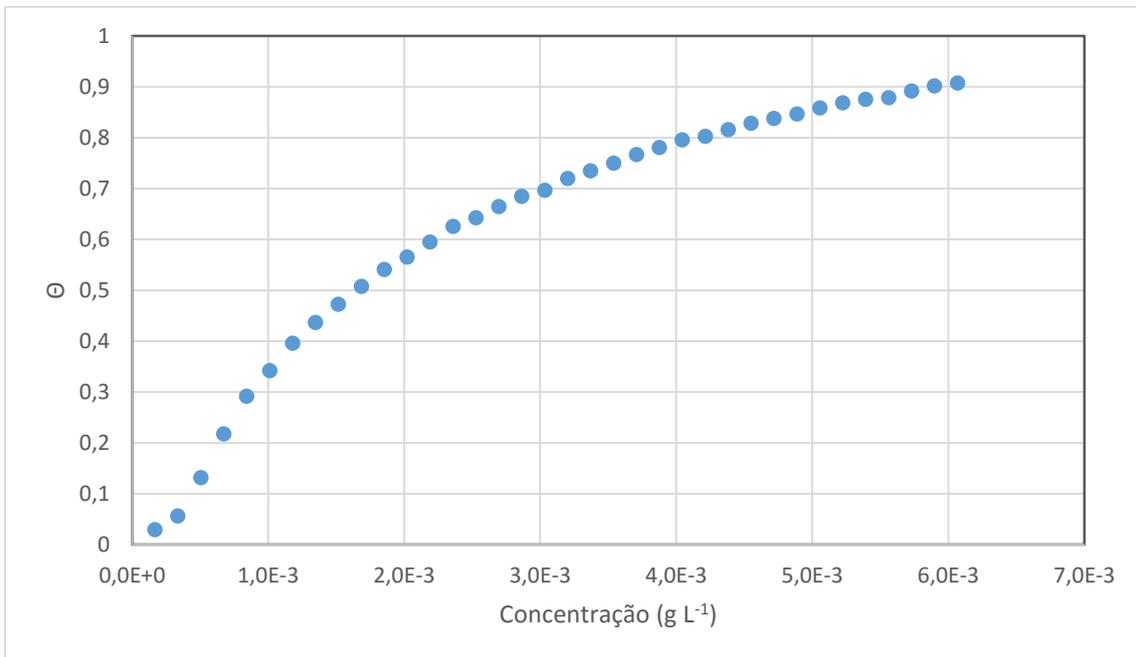
Fonte: Autor (2016).

**Figura E2A** - Gráfico direto para a interação do complexo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (primeira medida).



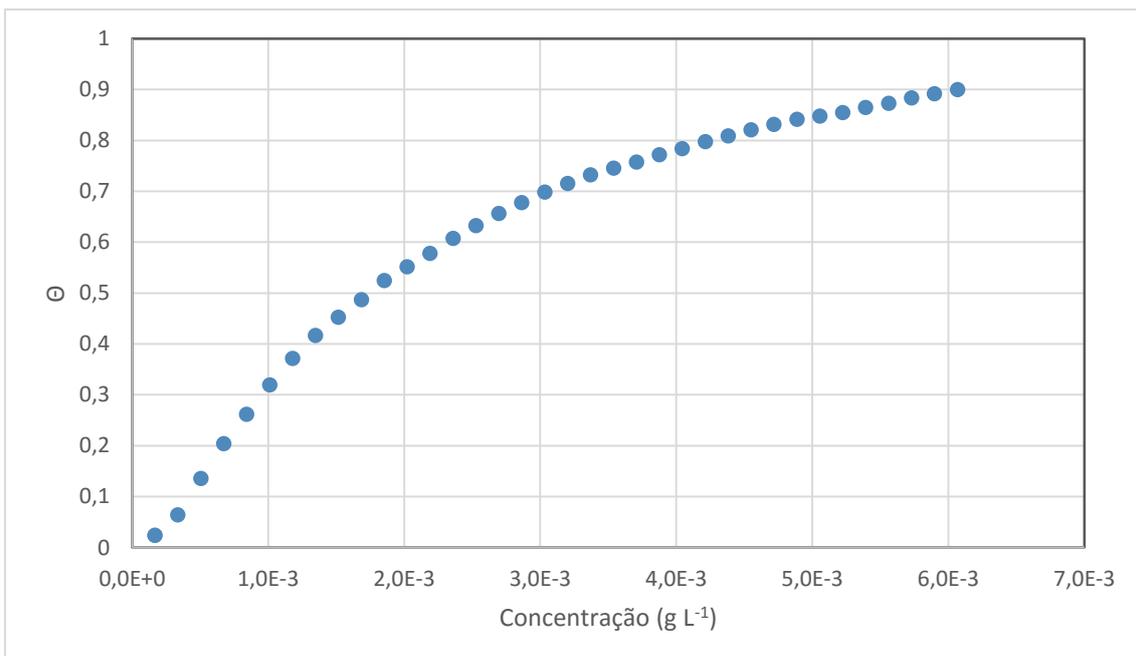
Fonte: Autor (2016).

**Figura E2B** - Gráfico direto para a interação do complexo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (segunda medida).



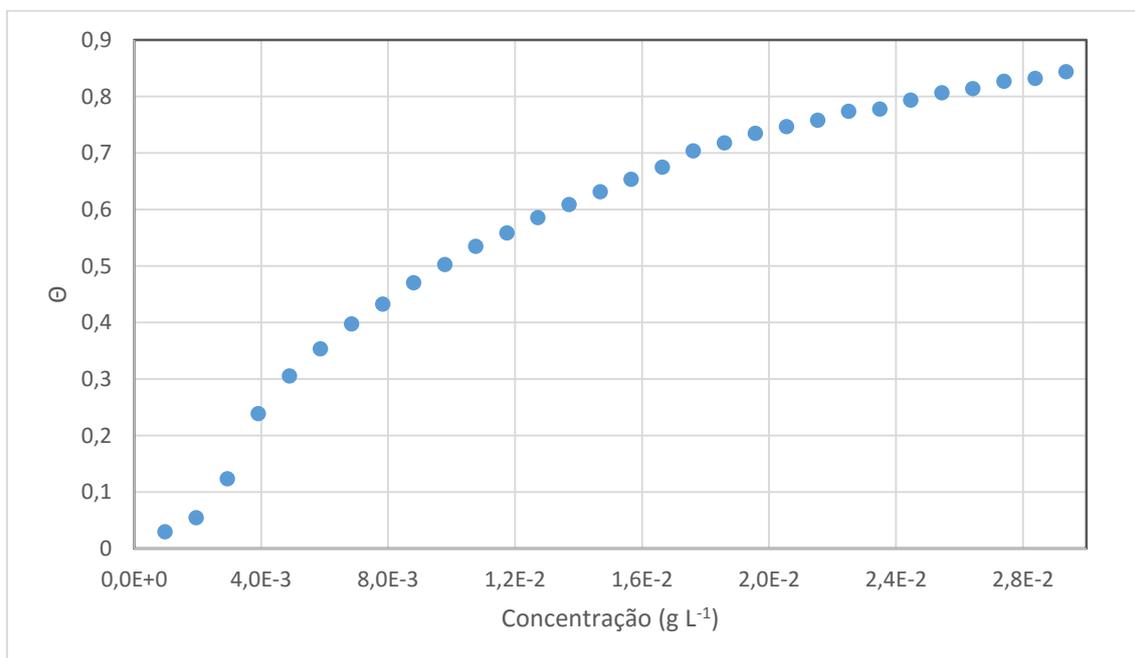
Fonte: Autor (2016).

**Figura E2C** - Gráfico direto para a interação do complexo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (terceira medida).



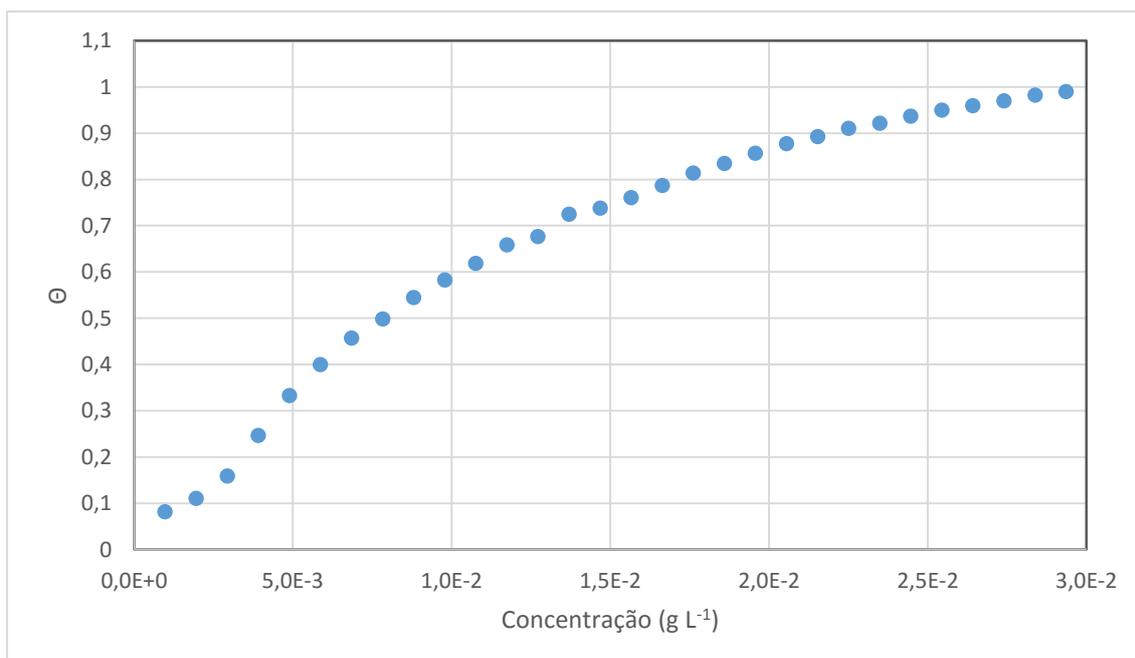
Fonte: Autor (2016).

**Figura E3A** - Gráfico direto para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (primeira medida).



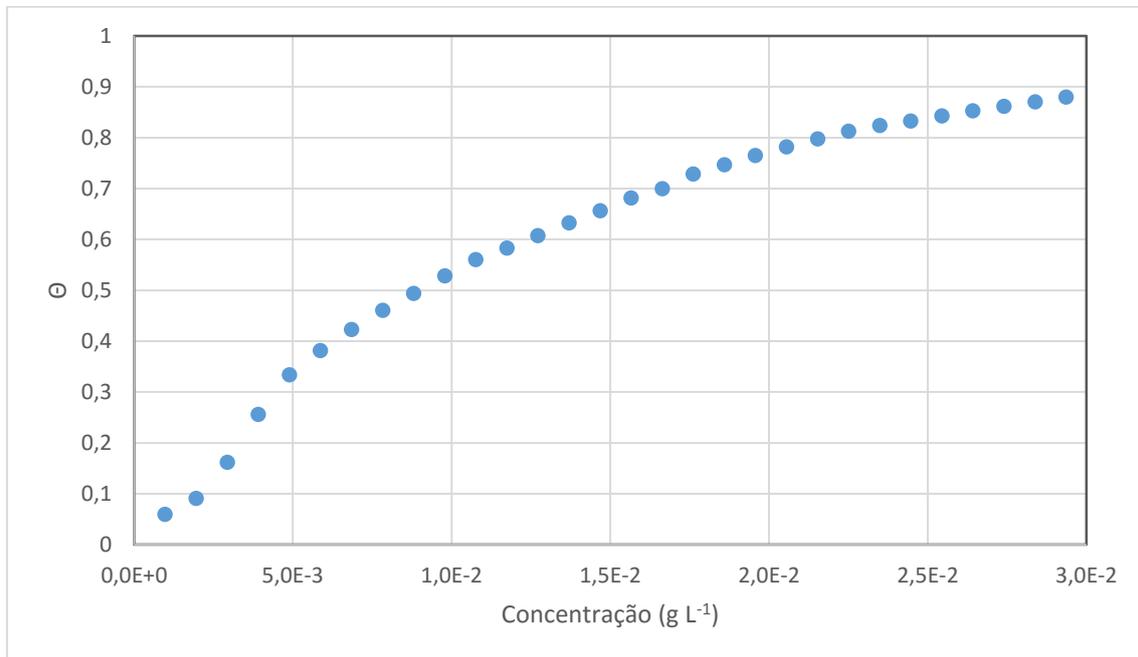
Fonte: Autor (2016).

**Figura E3B** - Gráfico direto para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (segunda medida).



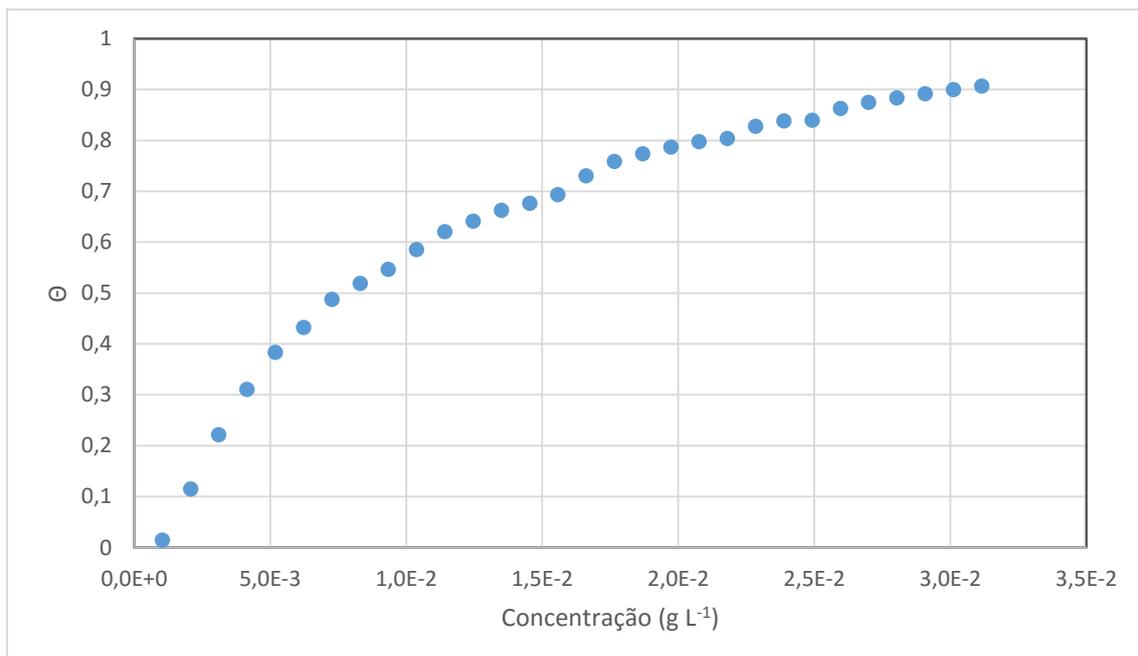
Fonte: Autor (2016).

**Figura E3C** - Gráfico direto para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (terceira medida).



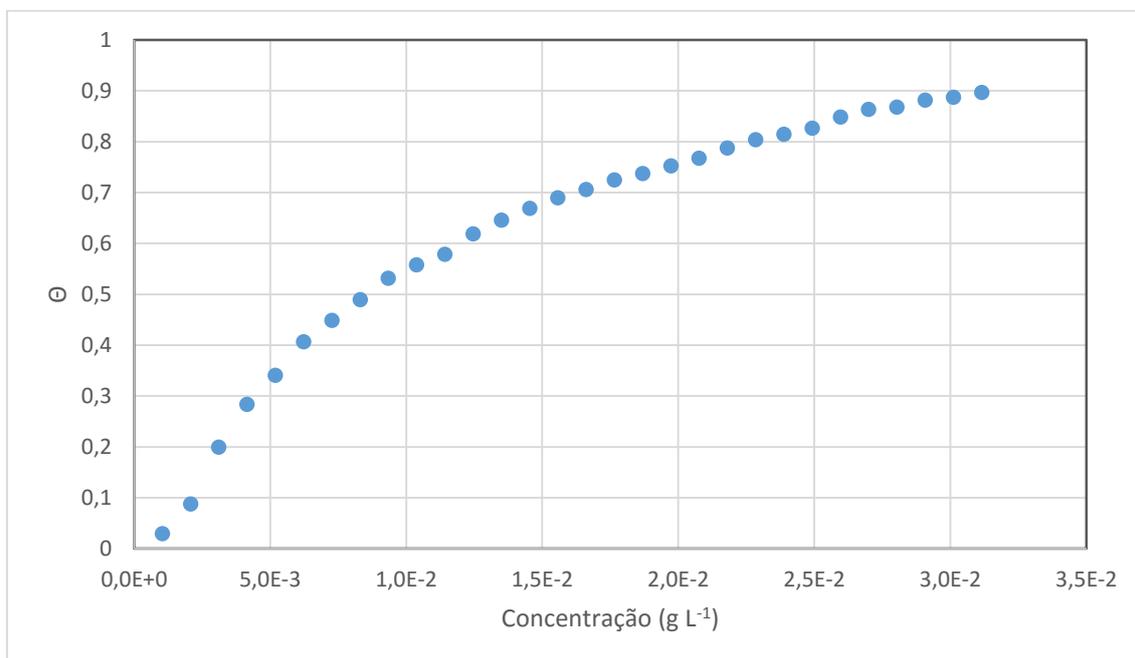
Fonte: Autor (2016).

**Figura E4A** - Gráfico direto para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{tbpy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (primeira medida).



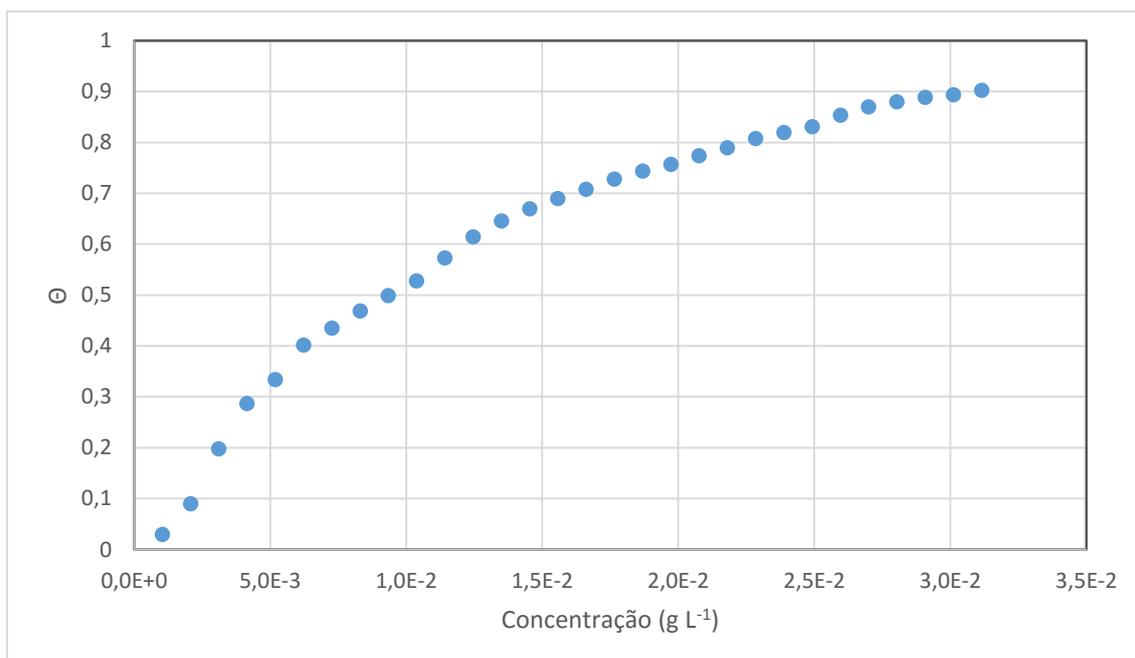
Fonte: Autor (2016).

**Figura E4B** - Gráfico direto para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{tbpy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (segunda medida).



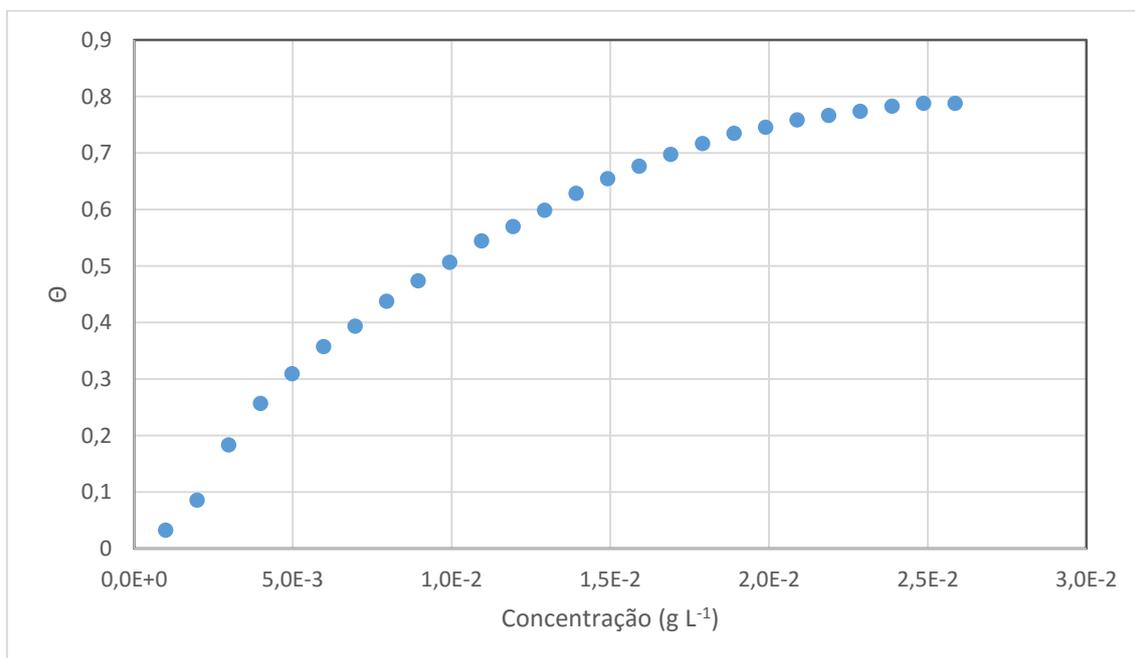
Fonte: Autor (2016).

**Figura E4C** - Gráfico direto para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{tbpy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (terceira medida).



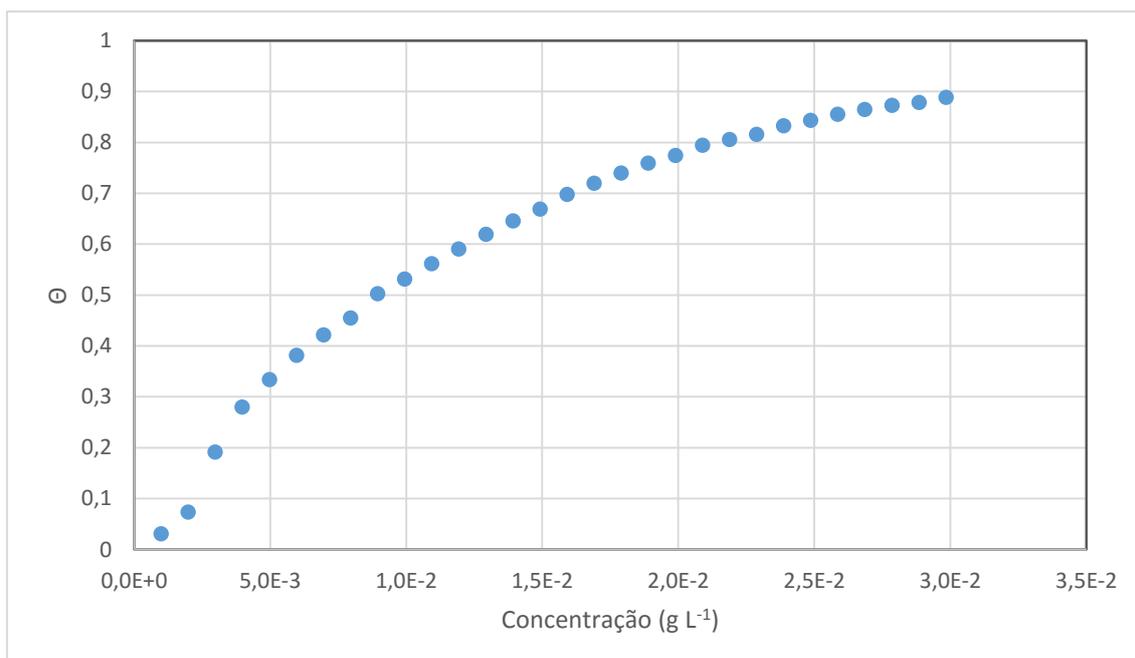
Fonte: Autor (2016).

**Figura E5A** - Gráfico direto para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{mepy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (primeira medida).



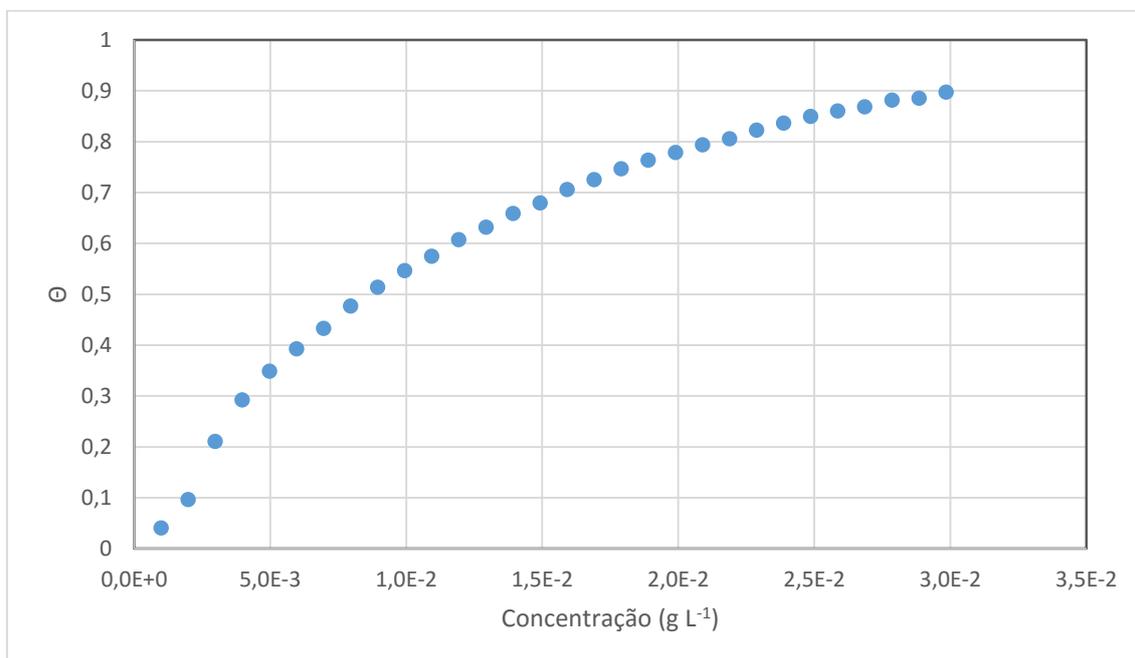
Fonte: Autor (2016).

**Figura E5B** - Gráfico direto para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{mepy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (segunda medida).



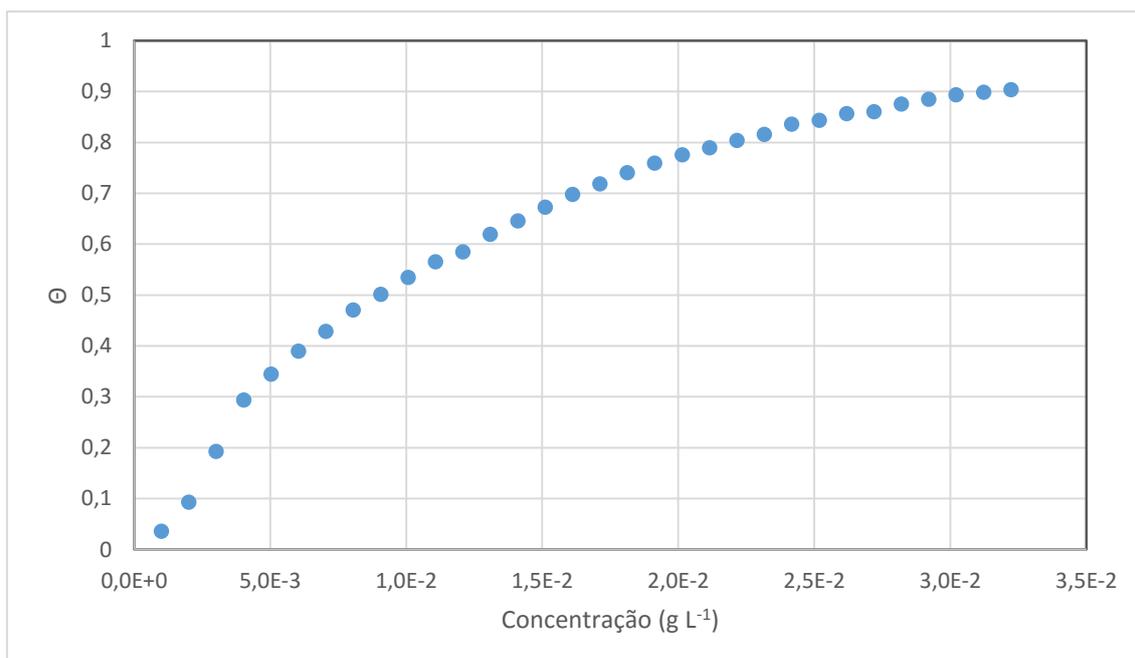
Fonte: Autor (2016).

**Figura E5C** - Gráfico direto para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{mepy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (terceira medida).



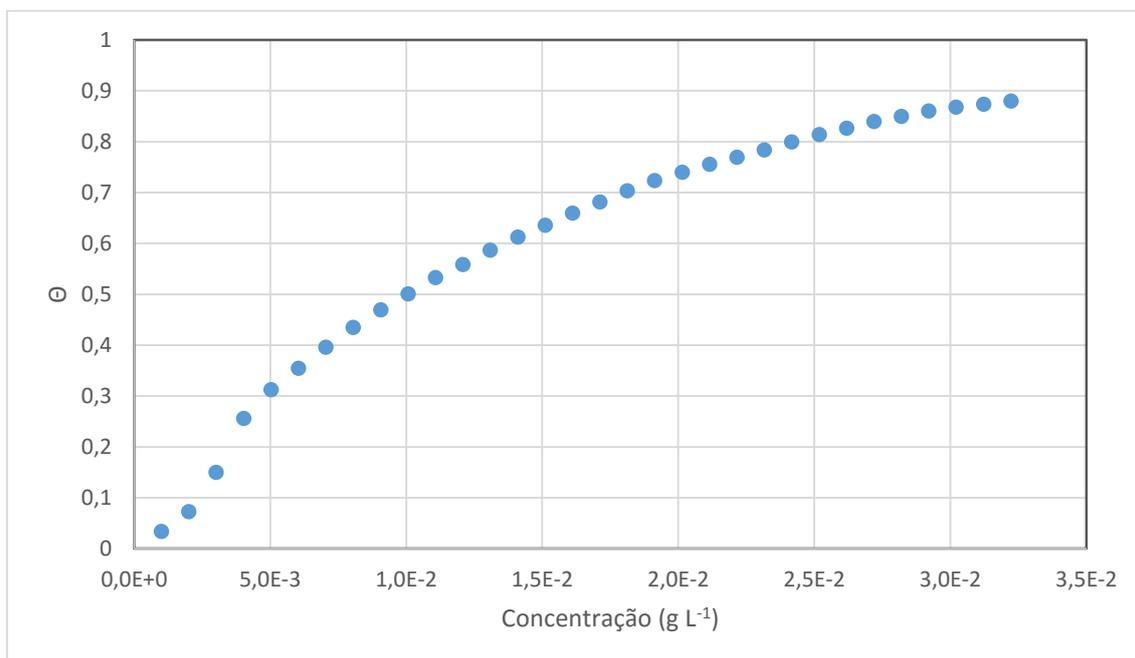
Fonte: Autor (2016).

**Figura E6A** - Gráfico direto para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{vpy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (primeira medida).



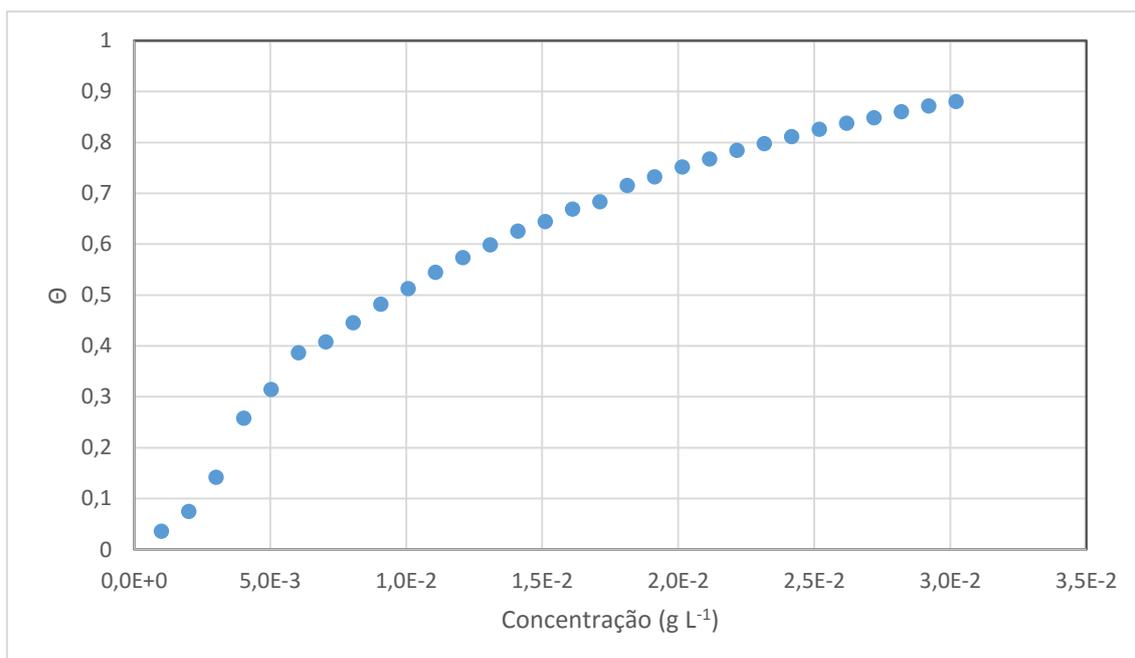
Fonte: Autor (2016).

**Figura E6B** - Gráfico direto para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{vpy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (segunda medida).



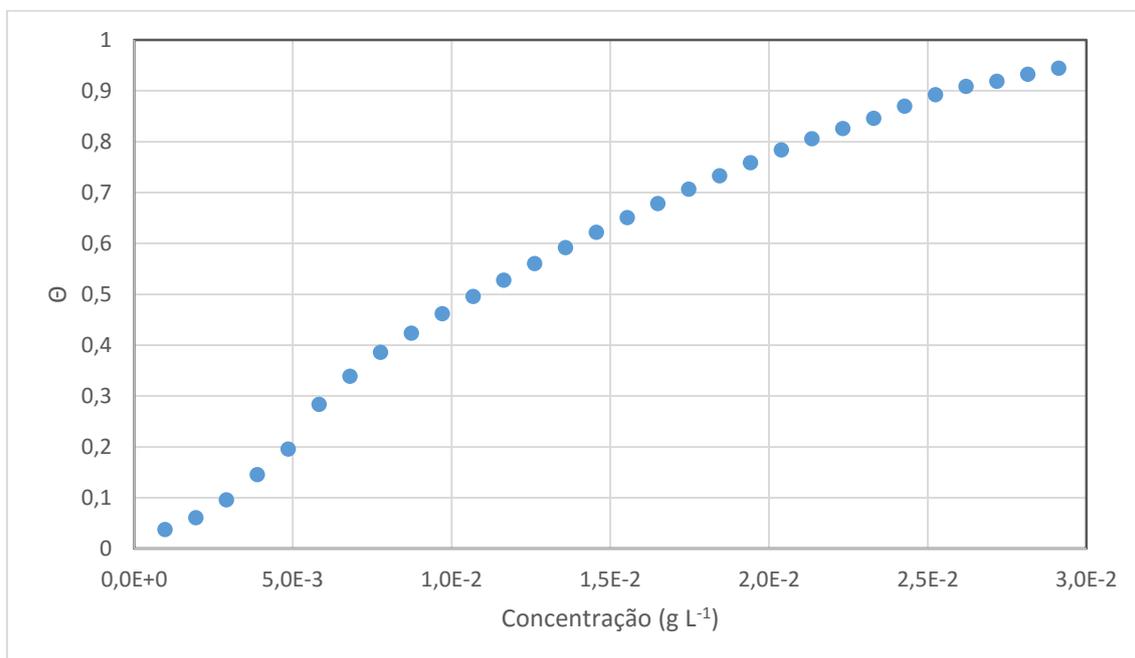
Fonte: Autor (2016).

**Figura E6C** - Gráfico direto para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{vpy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (terceira medida).



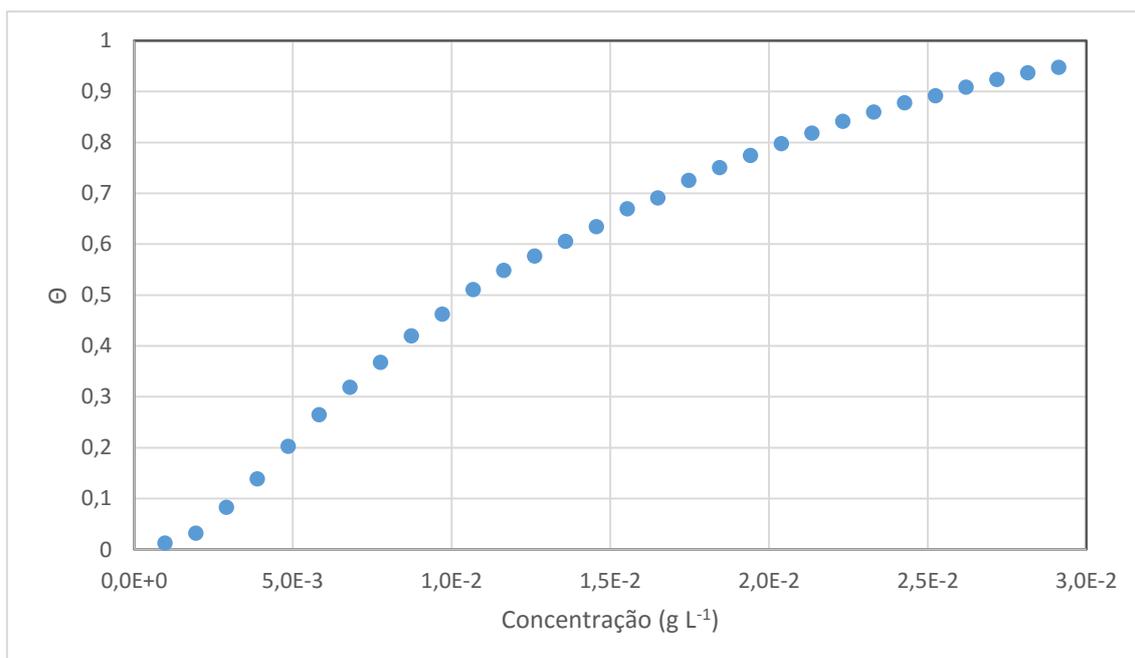
Fonte: Autor (2016).

**Figura E7A** - Gráfico direto para a interação do complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)]PF<sub>6</sub> com AuNPs<sup>n-</sup> (primeira medida).



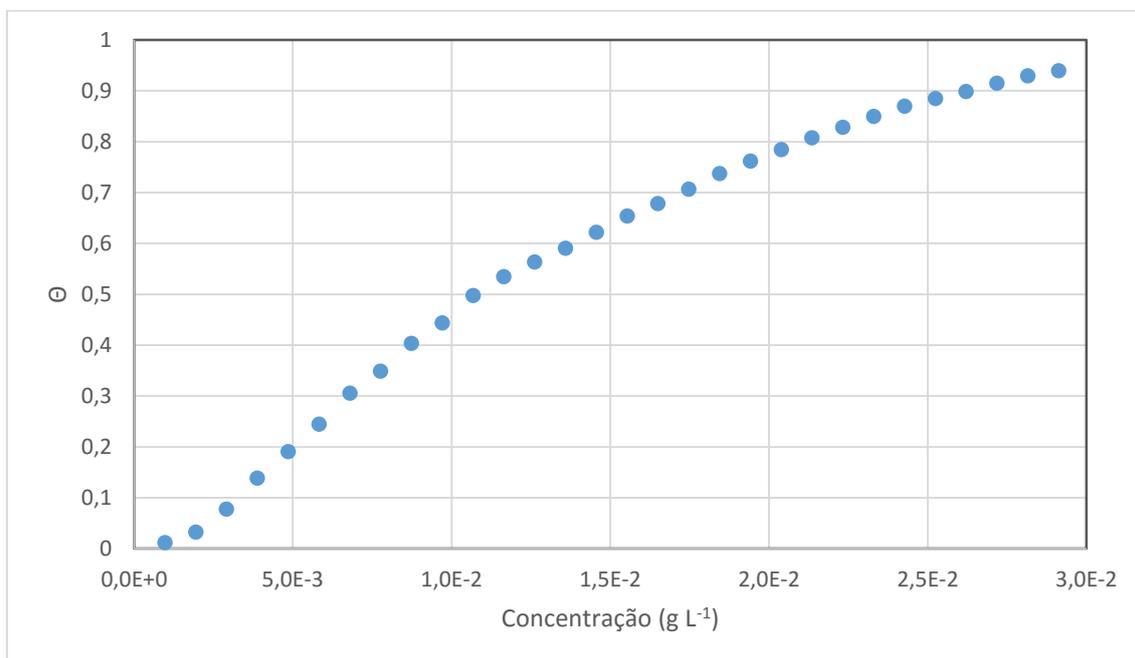
Fonte: Autor (2016).

**Figura E7B** - Gráfico direto para a interação do complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)]PF<sub>6</sub> com AuNPs<sup>n-</sup> (segunda medida).



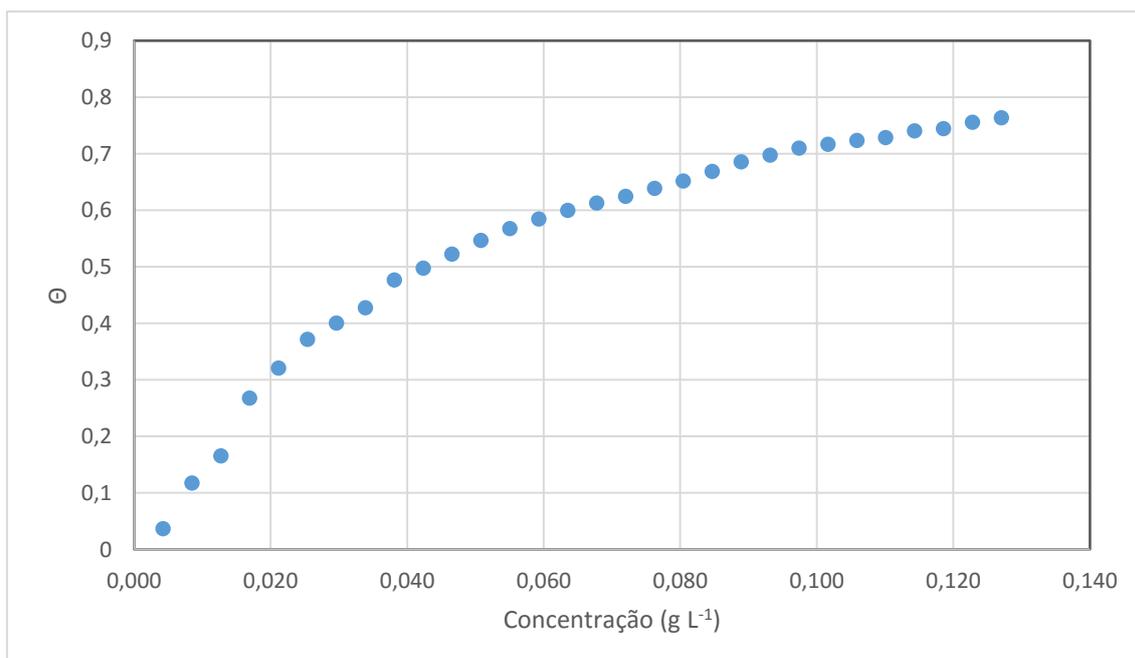
Fonte: Autor (2016).

**Figura E7C** - Gráfico direto para a interação do complexo  $cis\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (terceira medida).



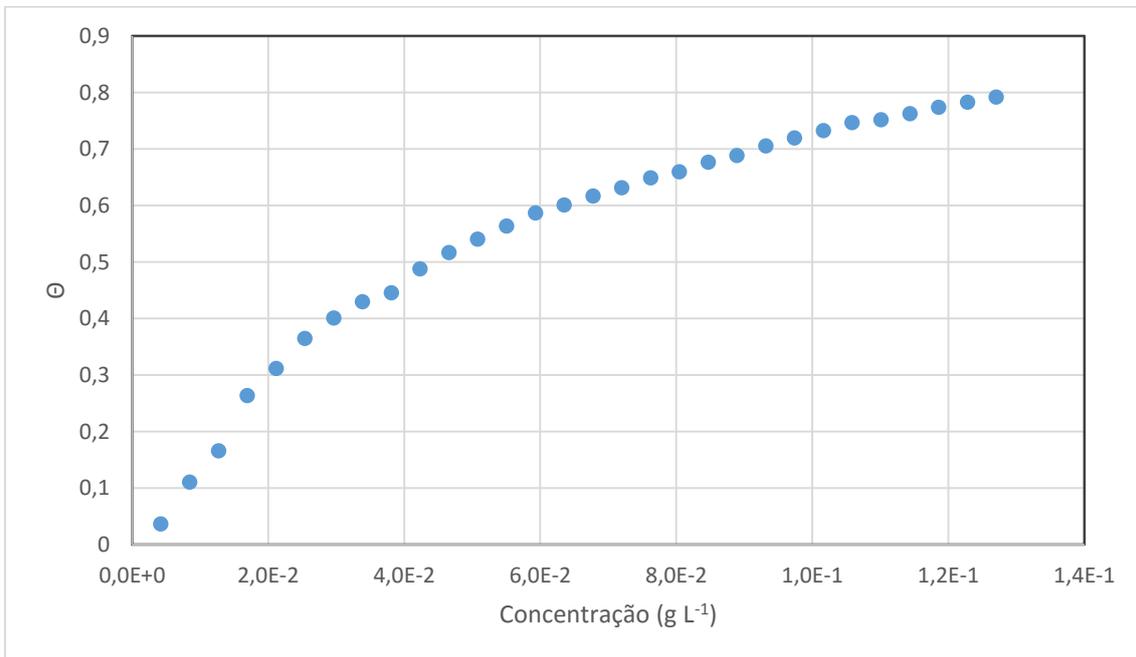
Fonte: Autor (2016).

**Figura E8A** - Gráfico direto para a interação do complexo  $\{\text{TPyP}[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})]_4\}(\text{PF}_6)_4$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (primeira medida).



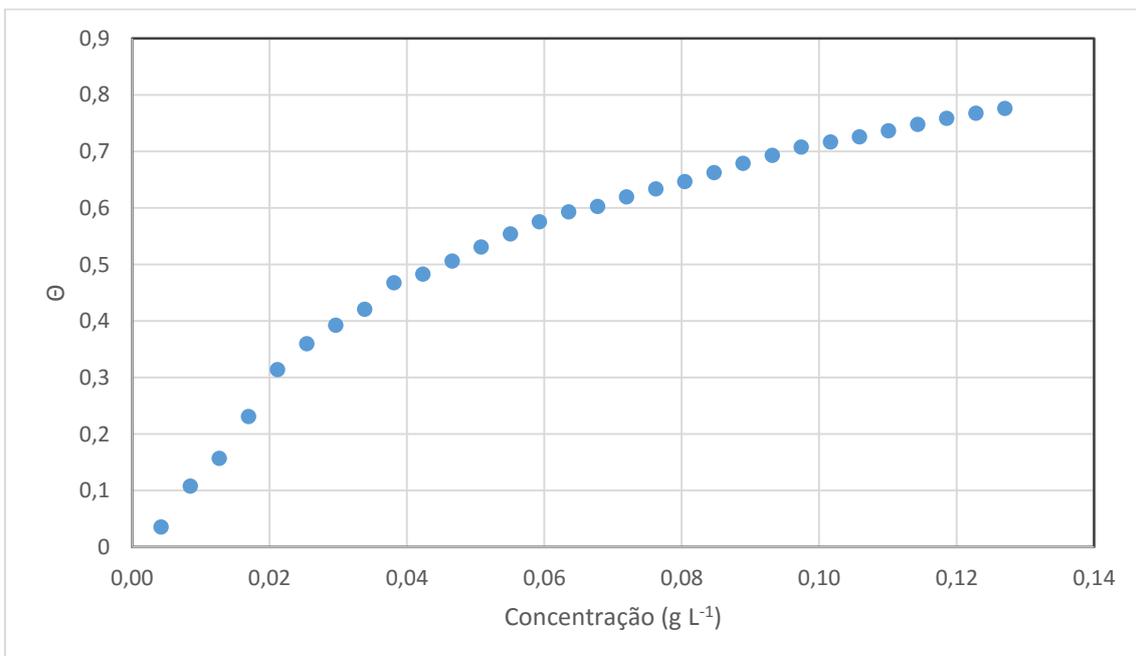
Fonte: Autor (2016).

**Figura E8B** - Gráfico direto para a interação do complexo  $\{TPyP[RuCl(dppb)(bipy)]_4\}(PF_6)_4$  com  $AuNPs^{n-}$  (segunda medida).



Fonte: Autor (2016).

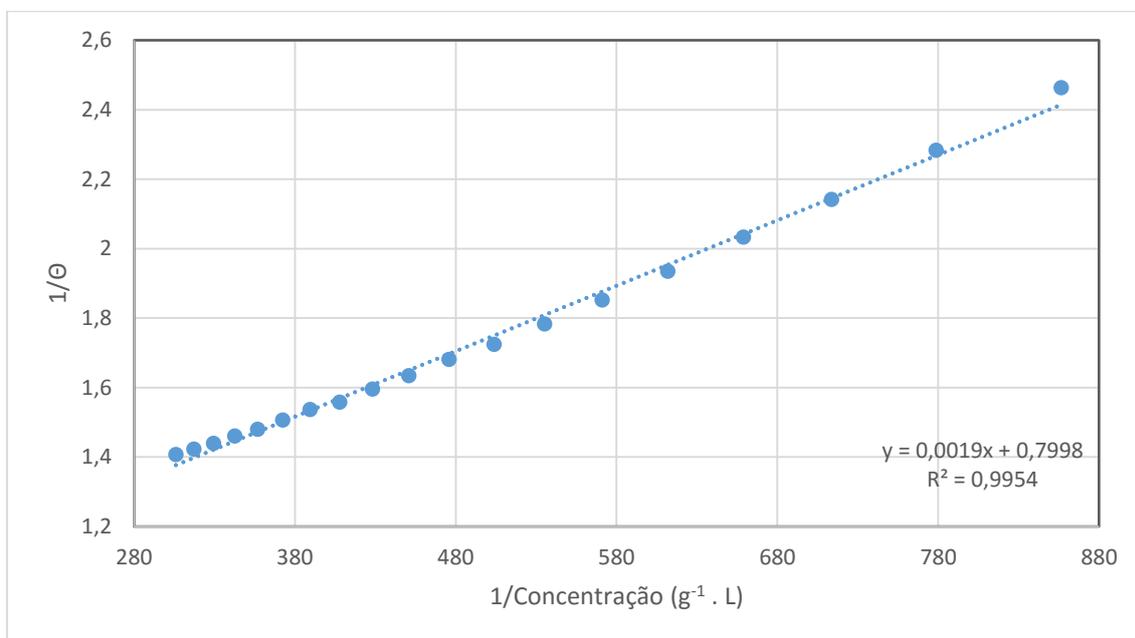
**Figura E8C** - Gráfico direto para a interação do complexo  $\{TPyP[RuCl(dppb)(bipy)]_4\}(PF_6)_4$  com  $AuNPs^{n-}$  (terceira medida).



Fonte: Autor (2016).

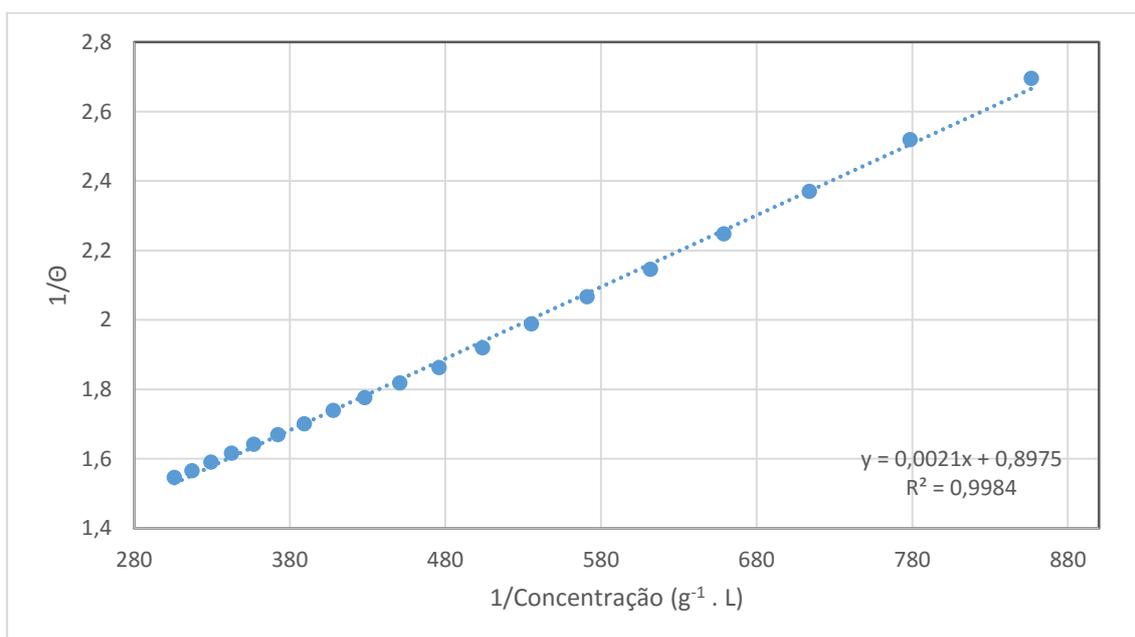
**Apêndice F – Modelo de Benesi-Hildebrand para as interações  $M^{n+}/AuNPs^{n-}$** 

**Figura F1A** – Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo  $[Fe(bipy)_3]Cl_2$  com  $AuNPs^{n-}$  (primeira medida).



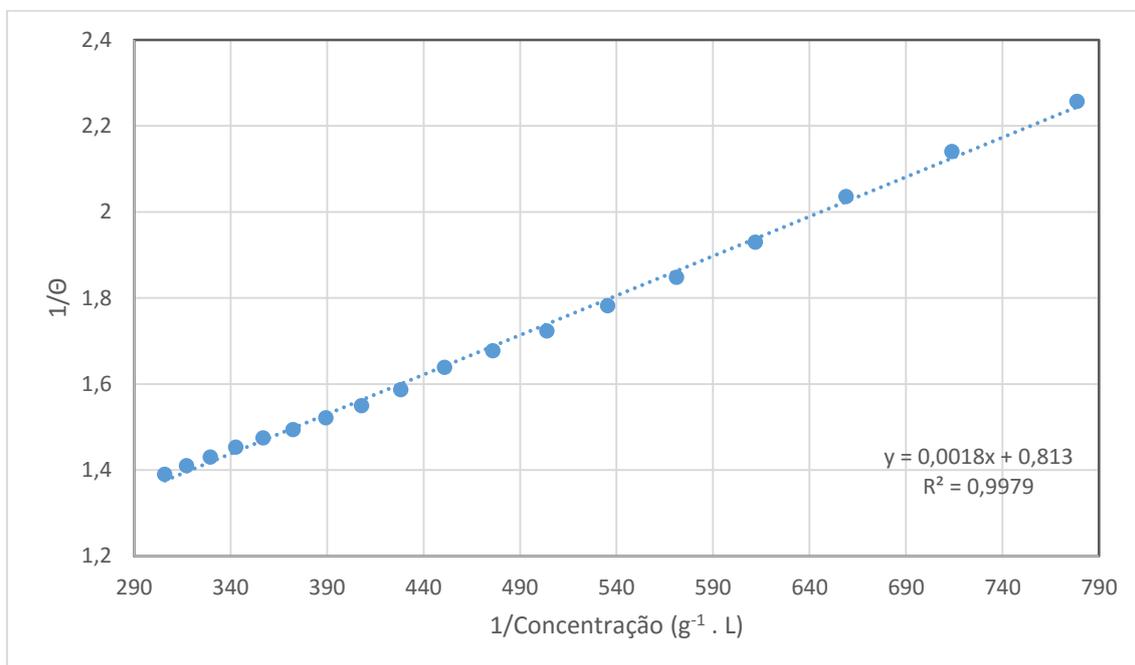
Fonte: Autor (2016).

**Figura F1B** – Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo  $[Fe(bipy)_3]Cl_2$  com  $AuNPs^{n-}$  (segunda medida).



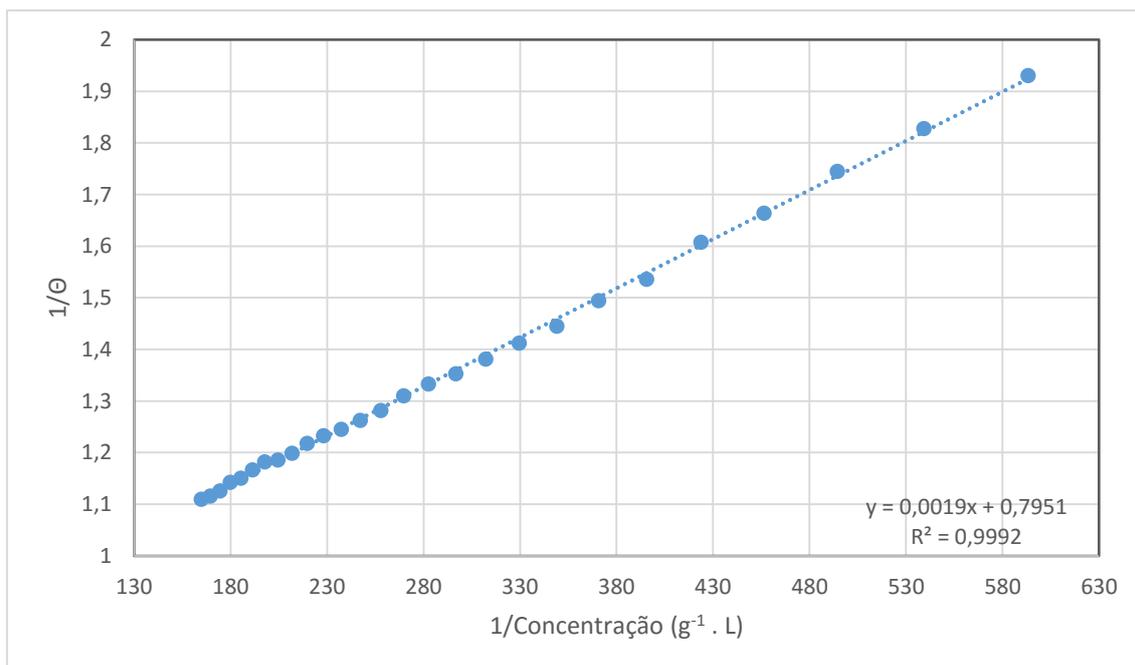
Fonte: Autor (2016).

**Figura F1C** – Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$  com  $\text{AuNPs}^{n-}$  (terceira medida).



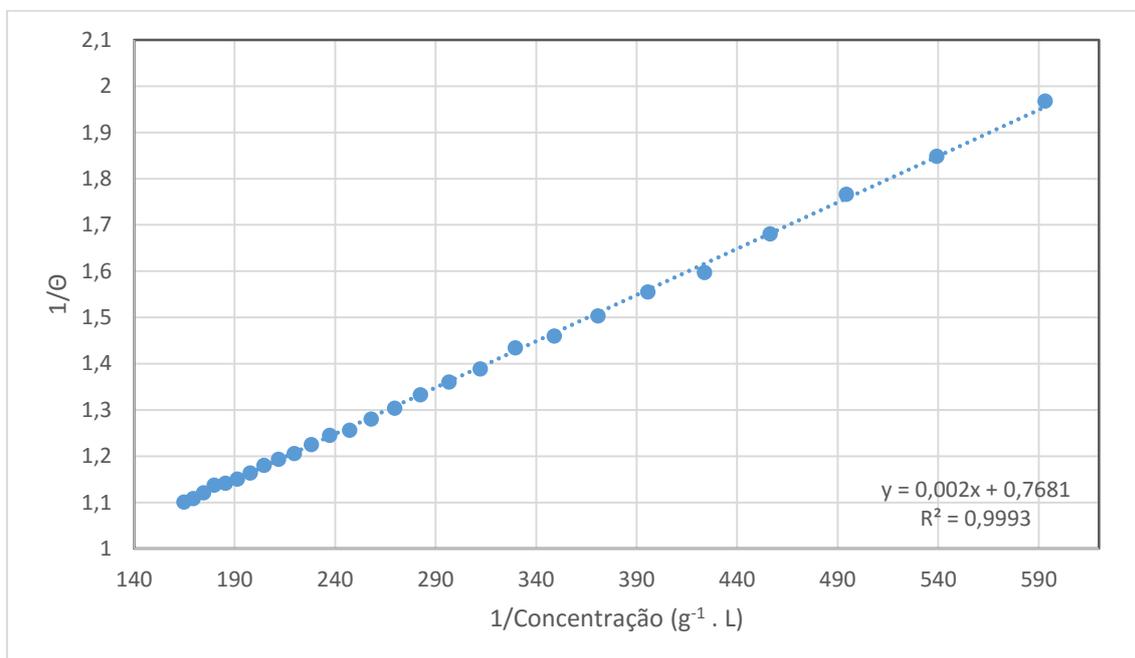
Fonte: Autor (2016).

**Figura F2A** – Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$  com  $\text{AuNPs}^{n-}$  (primeira medida).



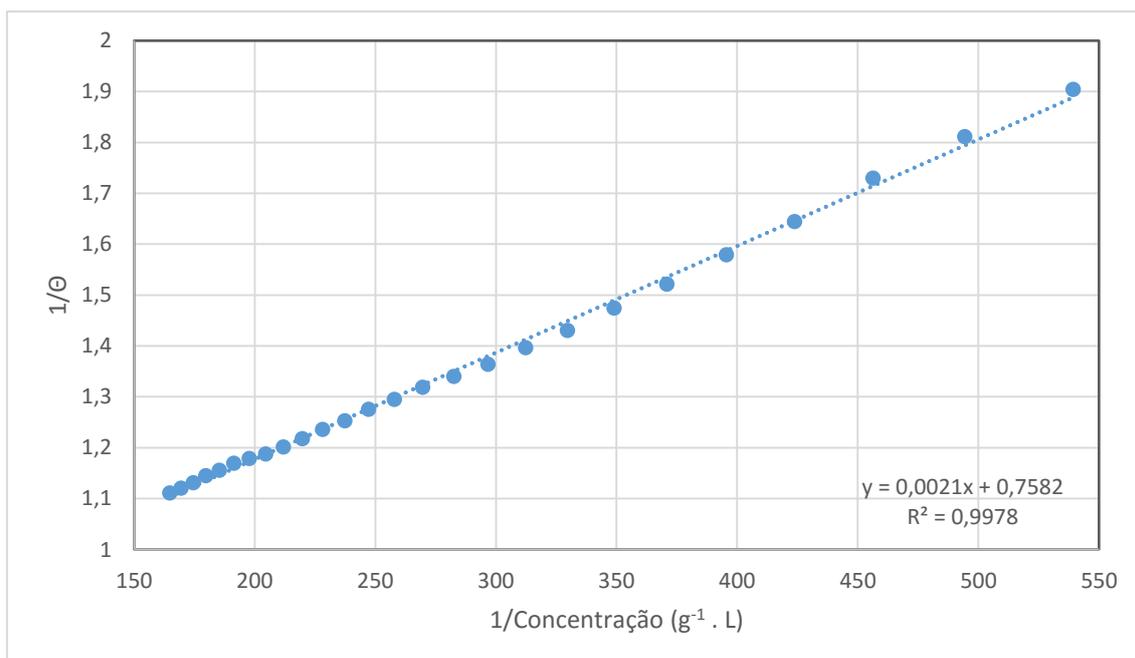
Fonte: Autor (2016).

**Figura F2B** – Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n}^-}$  (segunda medida).



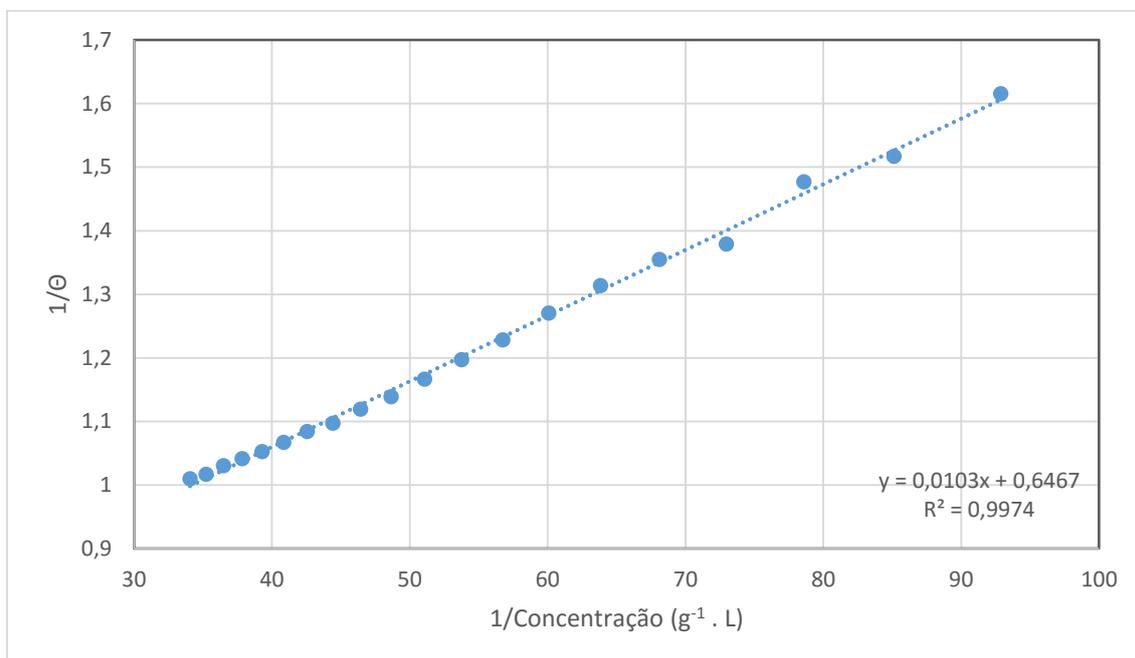
Fonte: Autor (2016).

**Figura F2C** – Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n}^-}$  (terceira medida).



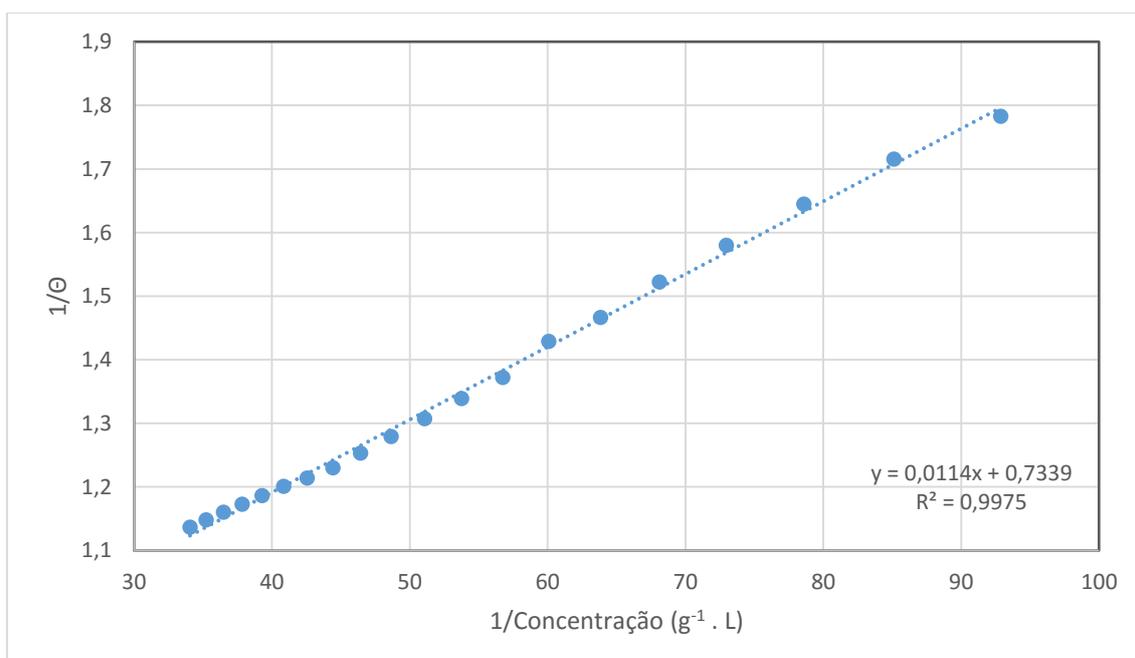
Fonte: Autor (2016).

**Figura F3A** – Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (segunda medida).



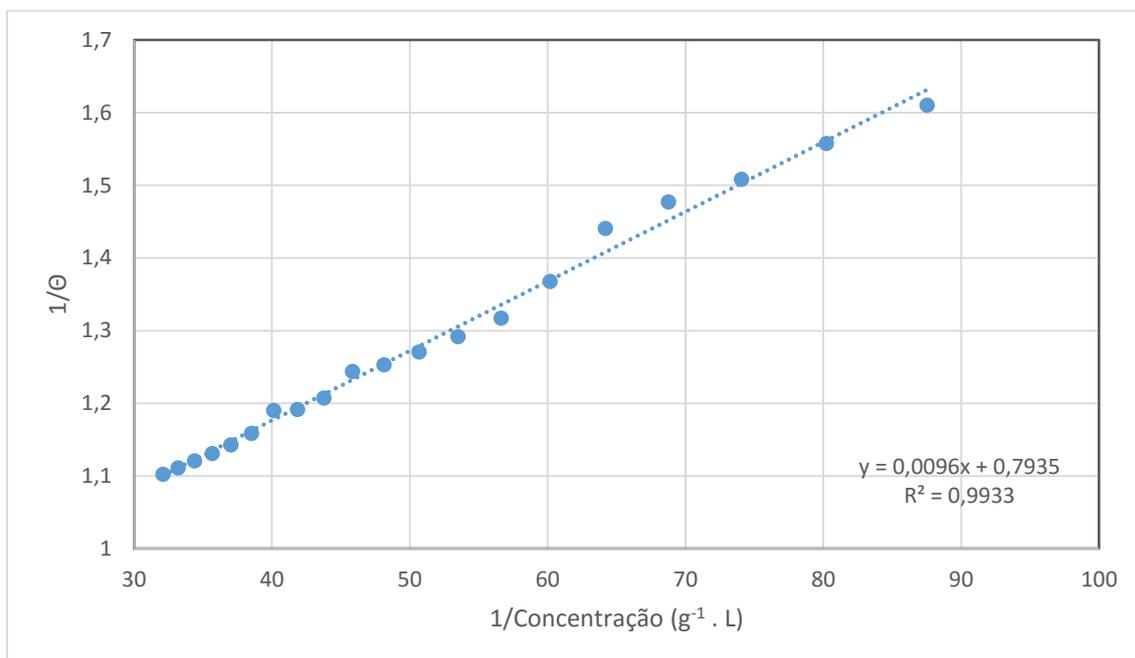
Fonte: Autor (2016).

**Figura F3B** – Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (terceira medida).



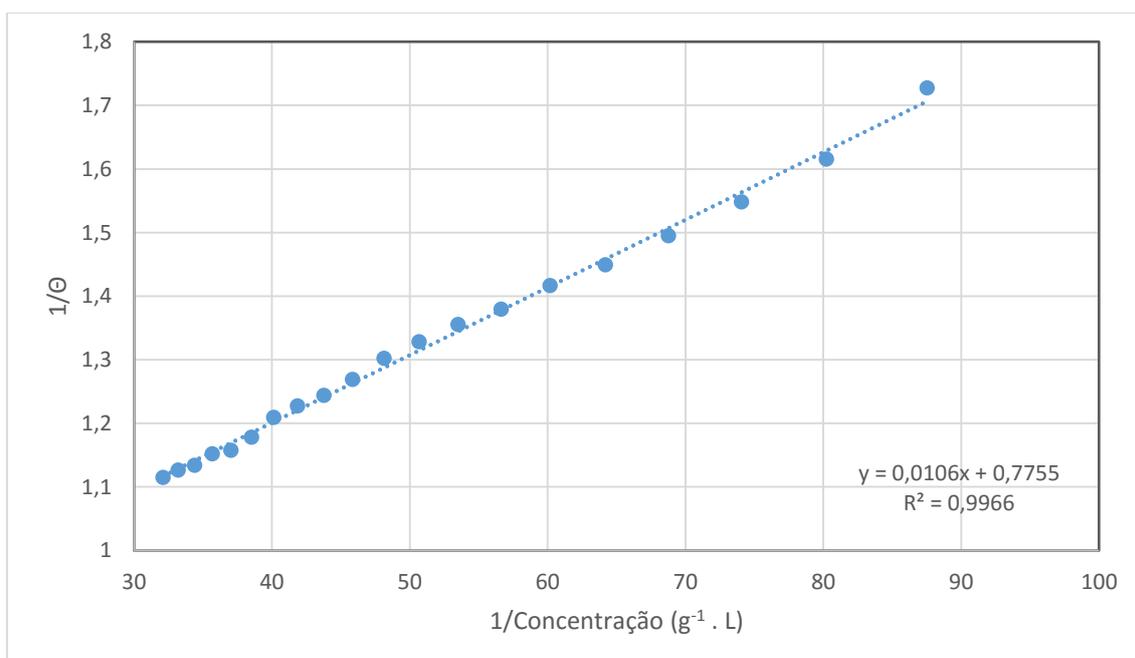
Fonte: Autor (2016).

**Figura F4A** – Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{tbpy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (primeira medida).



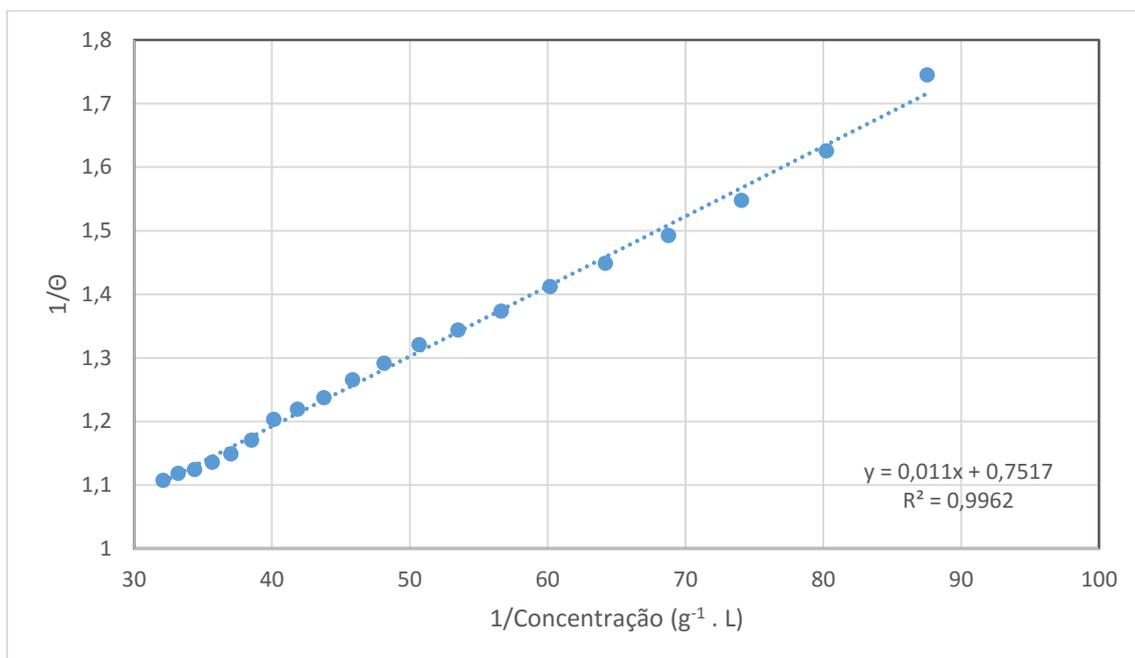
Fonte: Autor (2016).

**Figura F4B** – Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{tbpy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (segunda medida).



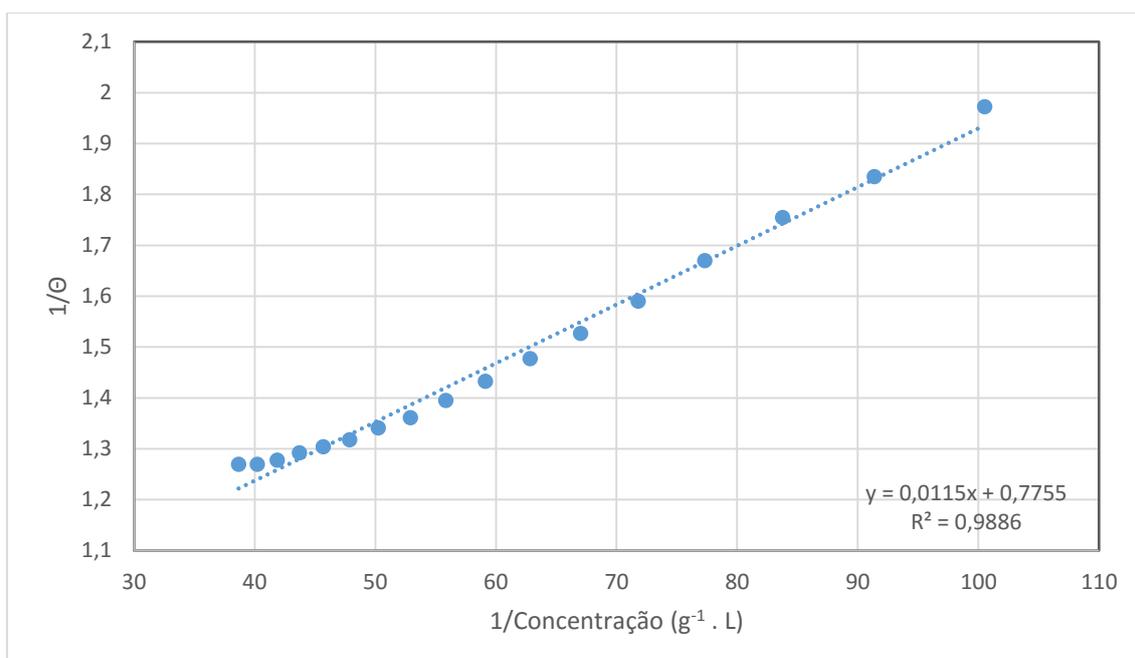
Fonte: Autor (2016).

**Figura F4C** – Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{tbpy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{nt}}$  (terceira medida).



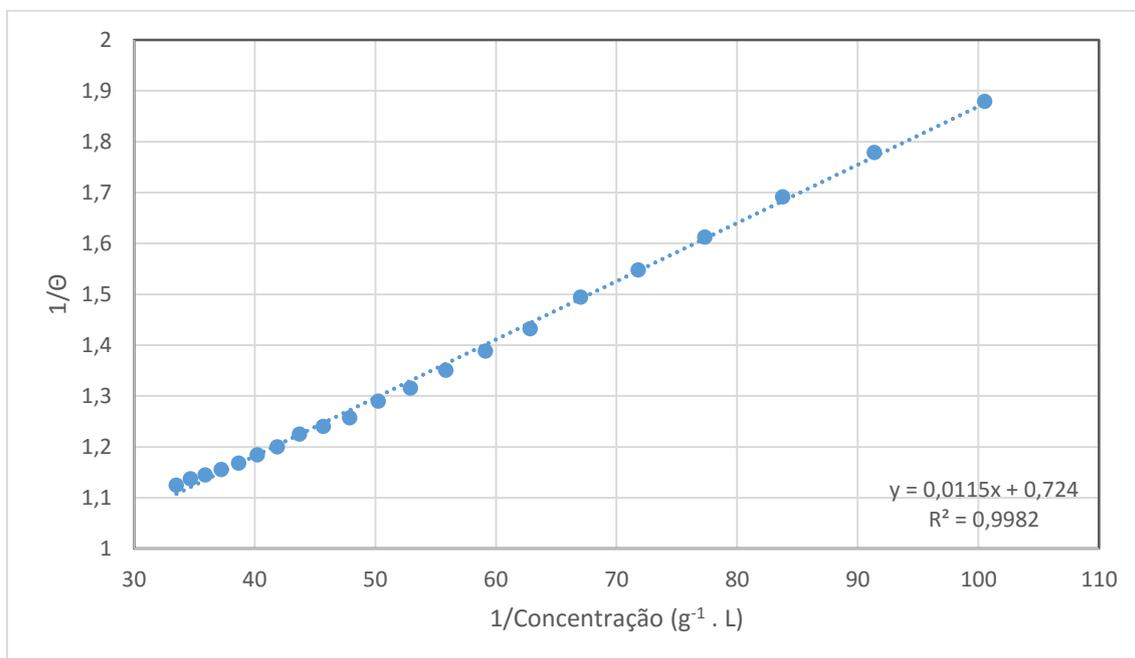
Fonte: Autor (2016).

**Figura F5A** – Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{mepy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{nt}}$  (primeira medida).



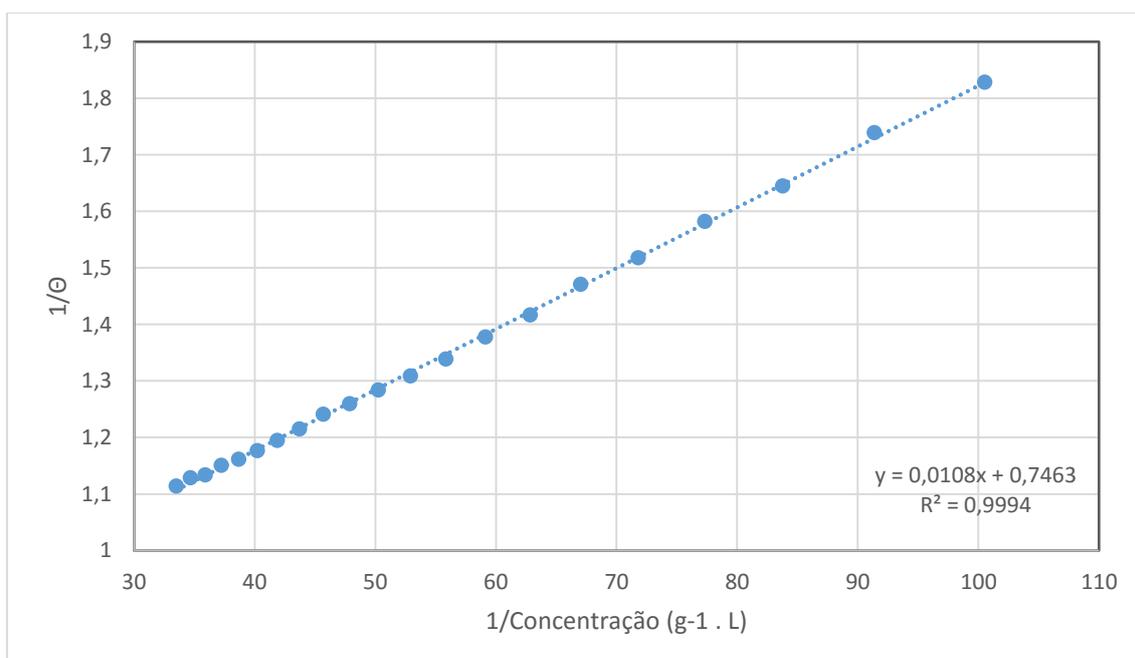
Fonte: Autor (2016).

**Figura F5B** – Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{mepy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (segunda medida).



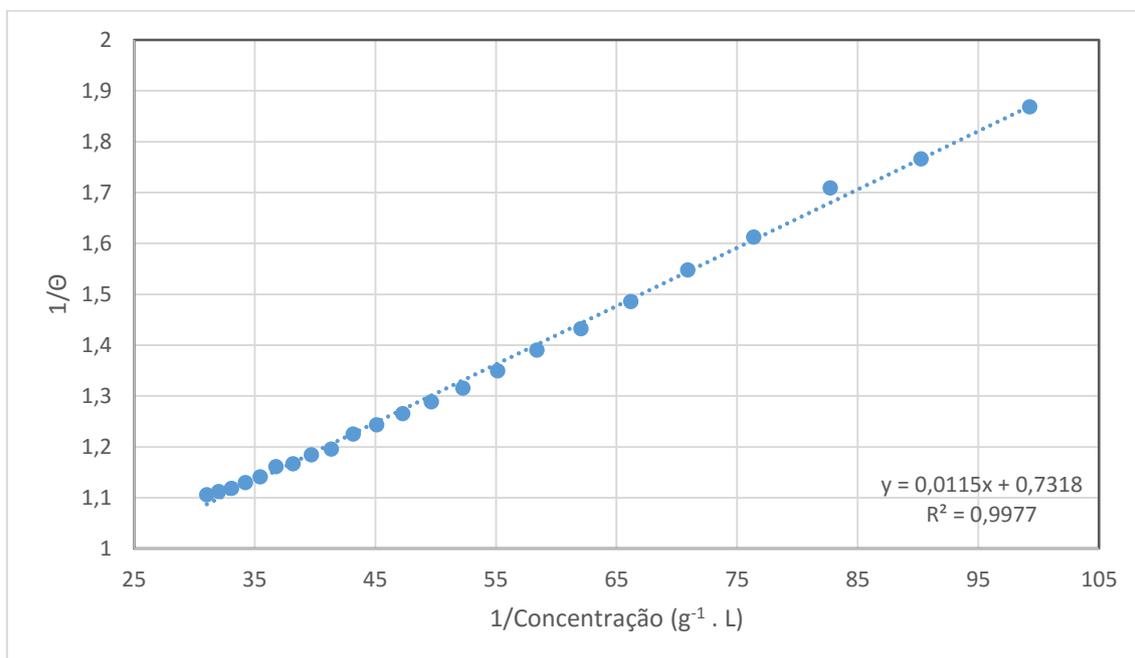
Fonte: Autor (2016).

**Figura F5C** – Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{mepy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (primeira medida).



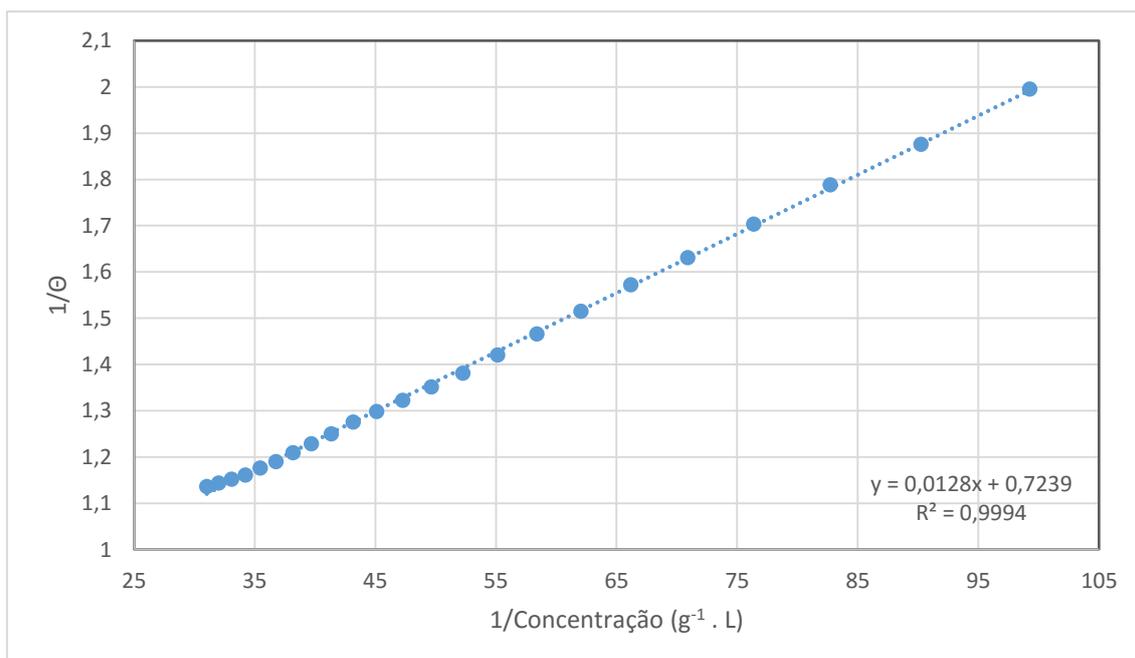
Fonte: Autor (2016).

**Figura F6A** – Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{vpy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (primeira medida).



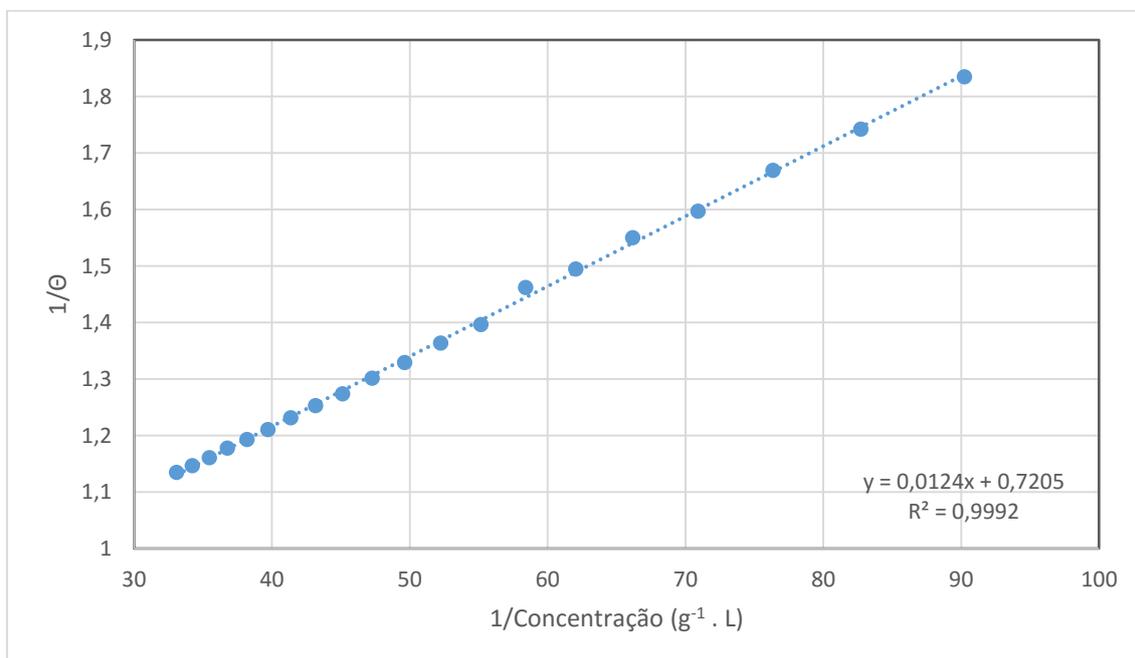
Fonte: Autor (2016).

**Figura F6B** – Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{vpy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (segunda medida).



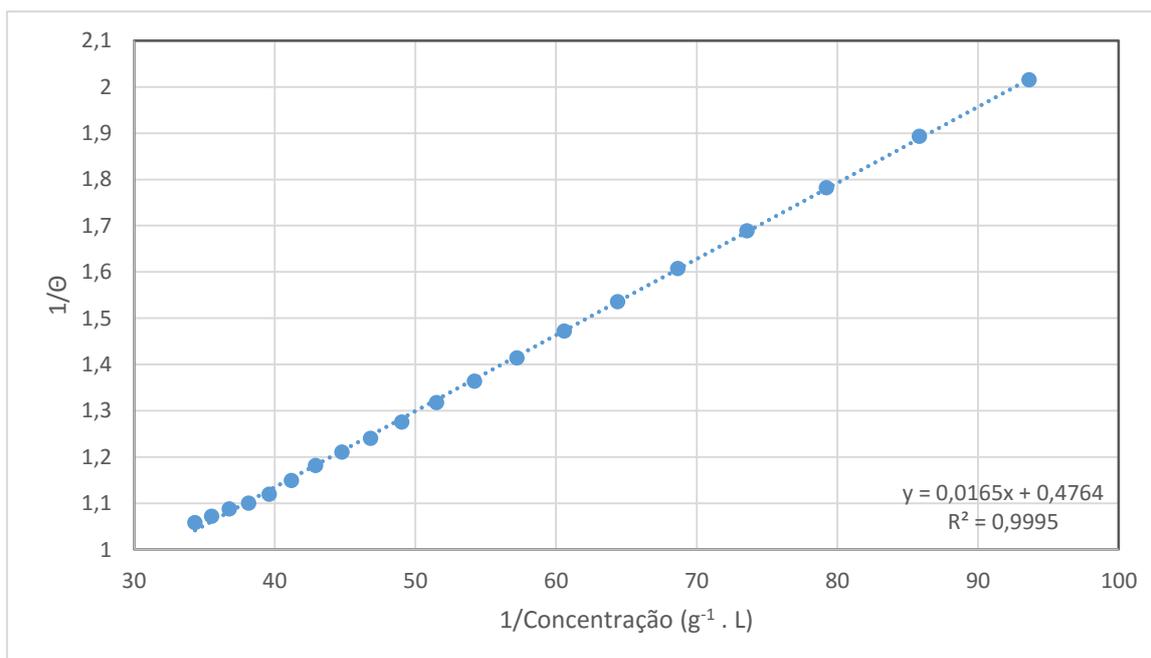
Fonte: Autor (2016).

**Figura F6C** – Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{vpy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n}^-}$  (terceira medida).



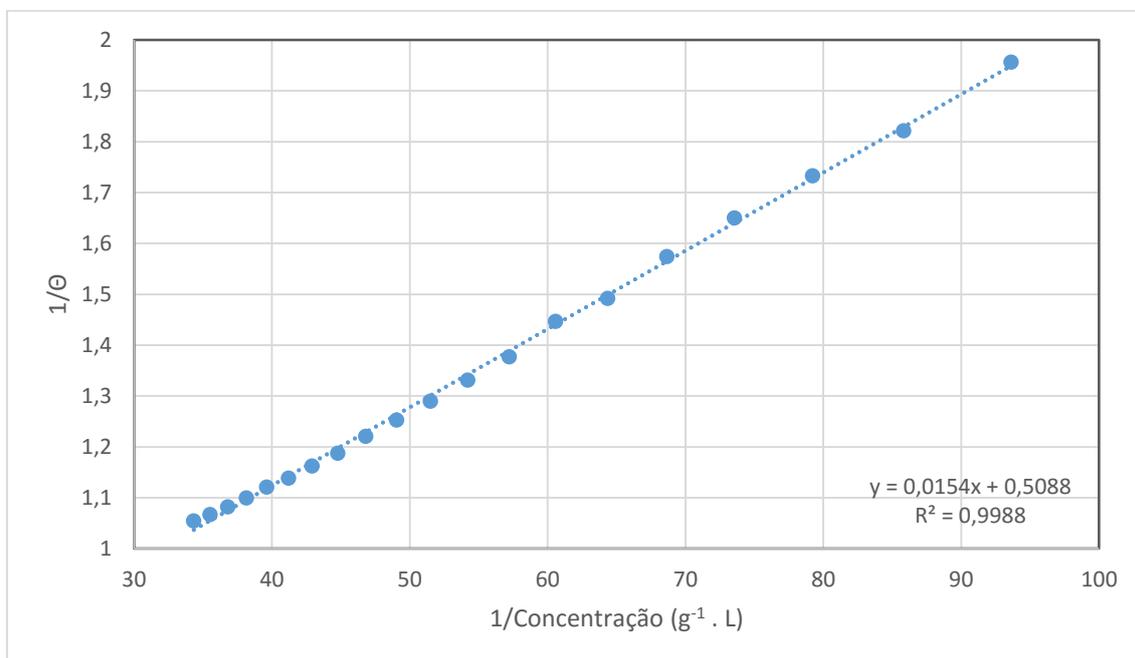
Fonte: Autor (2016).

**Figura F7A** – Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo  $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n}^-}$  (primeira medida).



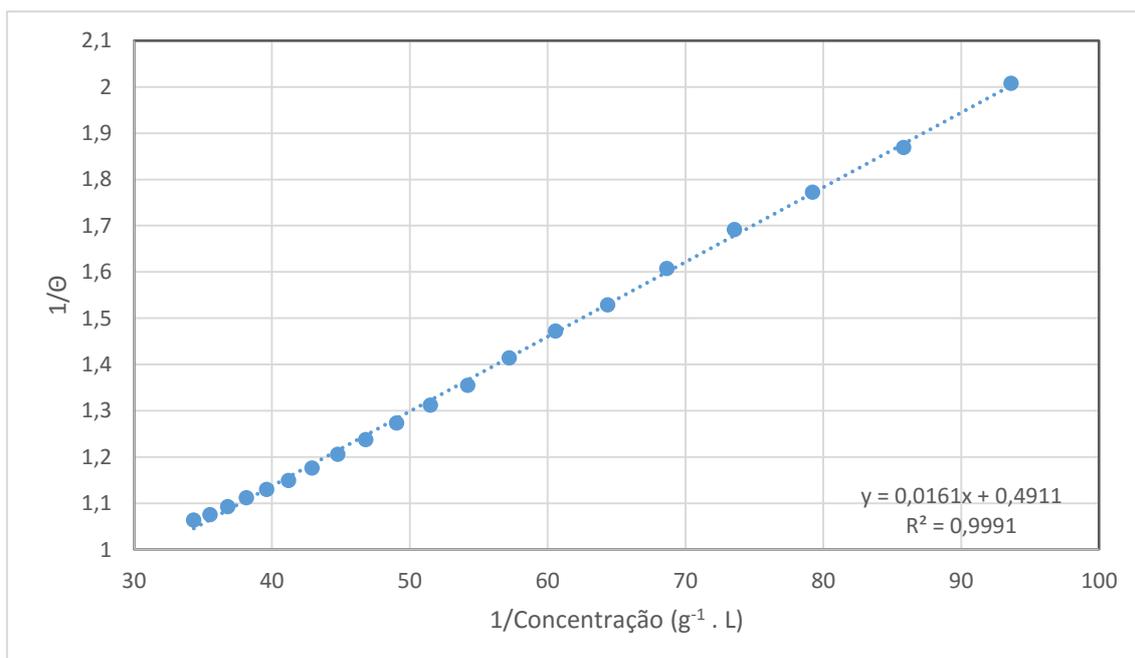
Fonte: Autor (2016).

**Figura F7B** – Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)]PF<sub>6</sub> com AuNPs<sup>n-</sup> (segunda medida).



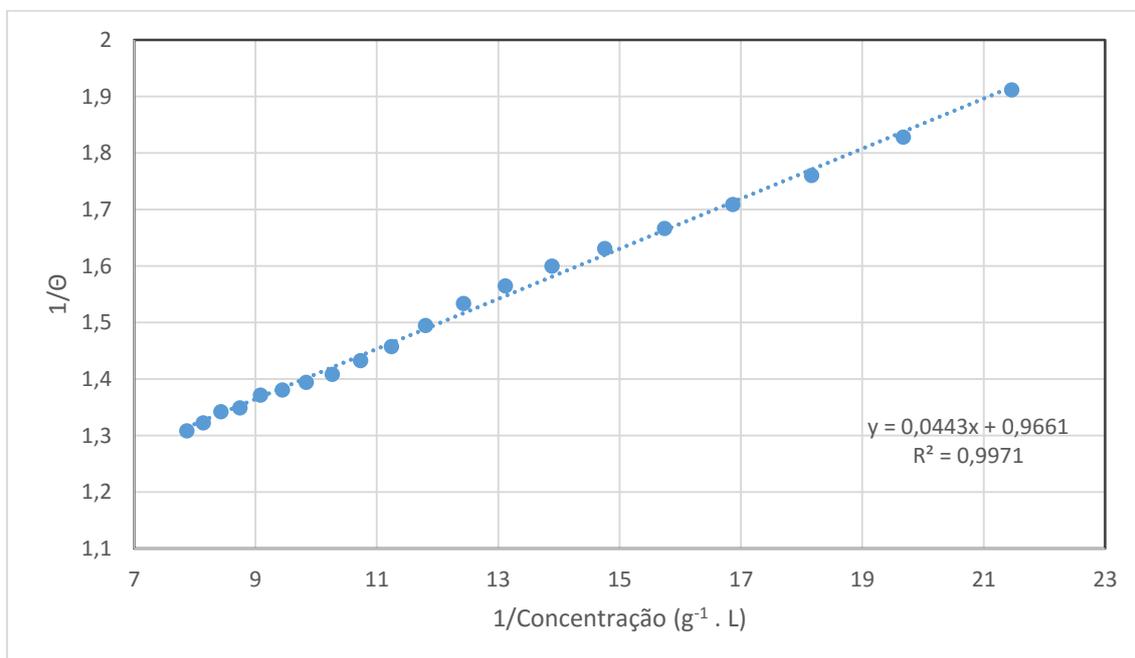
Fonte: Autor (2016).

**Figura F7C** – Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)]PF<sub>6</sub> com AuNPs<sup>n-</sup> (terceira medida).



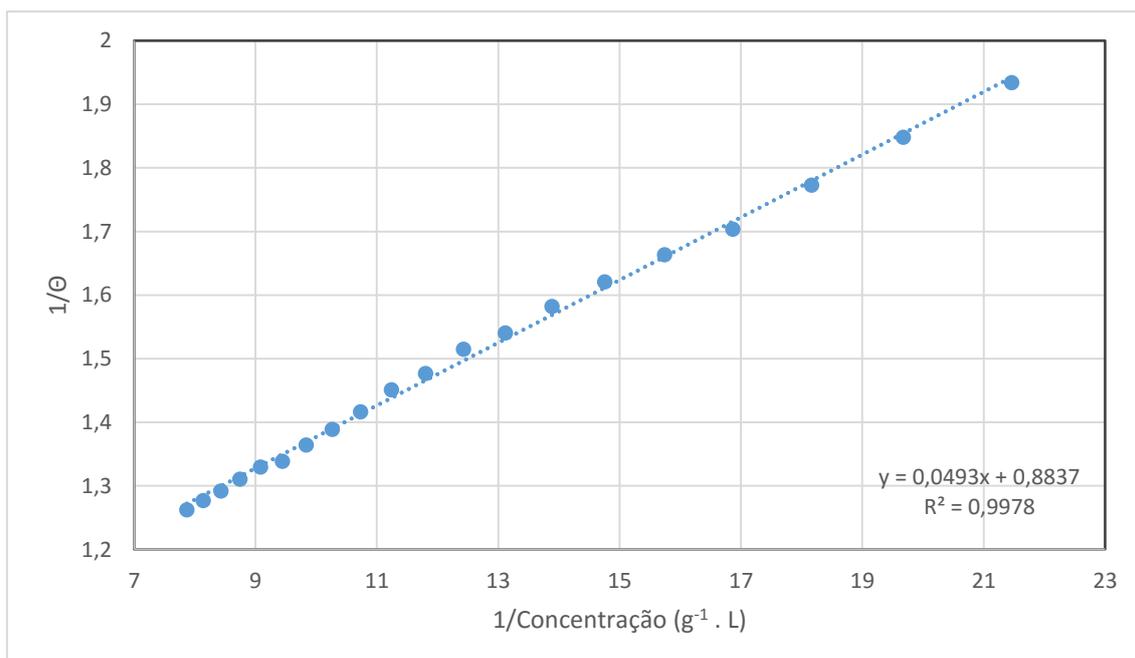
Fonte: Autor (2016).

**Figura F8A** – Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo  $\{\text{TPyP}[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})]_4\}(\text{PF}_6)_4$  com  $\text{AuNPs}^{n-}$  (primeira medida).



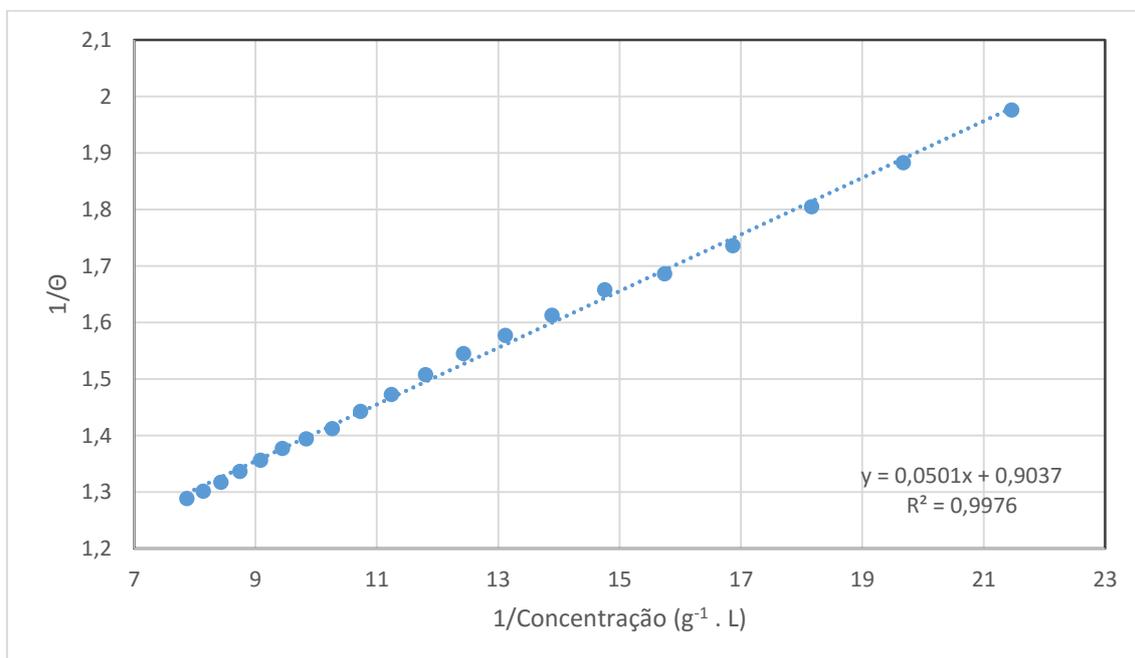
Fonte: Autor (2016).

**Figura F8B** – Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo  $\{\text{TPyP}[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})]_4\}(\text{PF}_6)_4$  com  $\text{AuNPs}^{n-}$  (segunda medida).

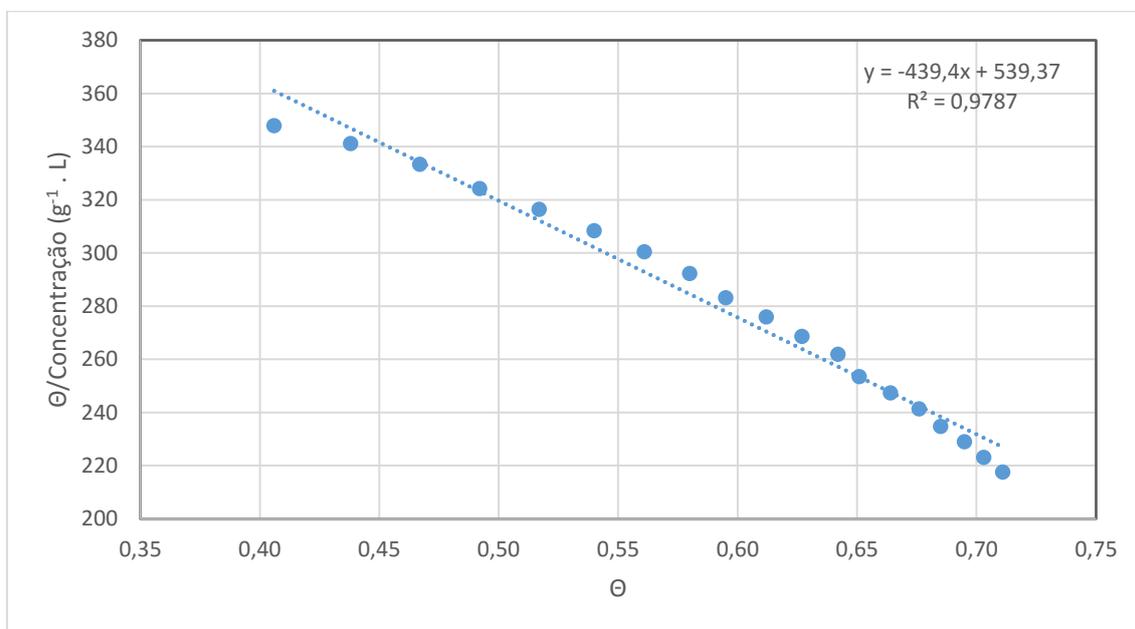


Fonte: Autor (2016).

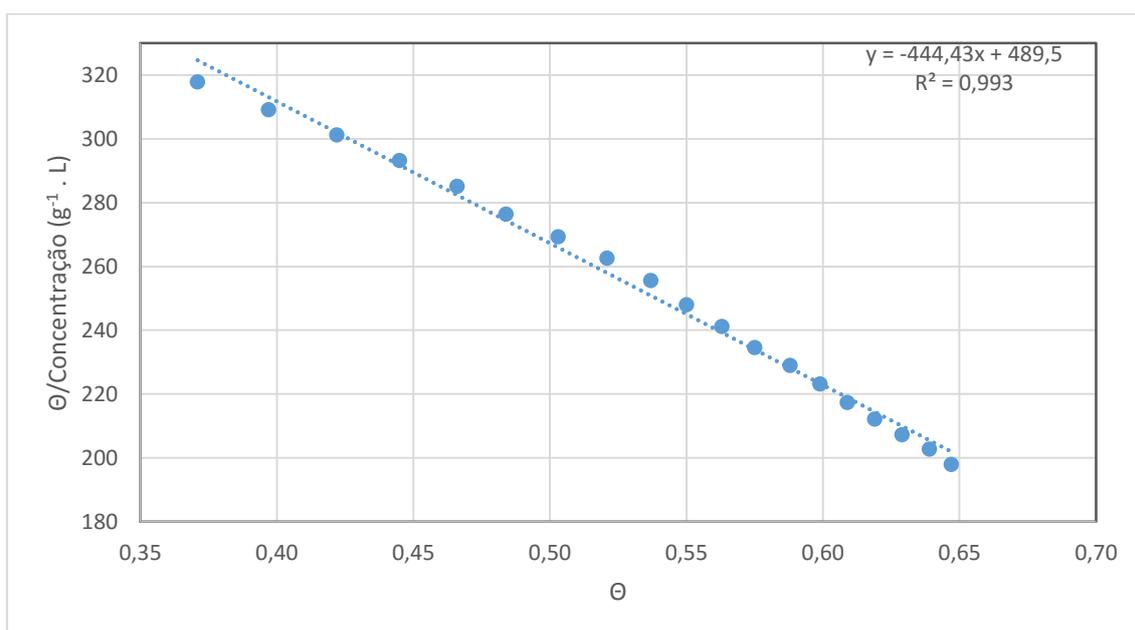
**Figura F8C** – Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo  $\{\text{TPyP}[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})]_4\}(\text{PF}_6)_4$  com  $\text{AuNPs}^{1-}$  (terceira medida).



Fonte: Autor (2016).

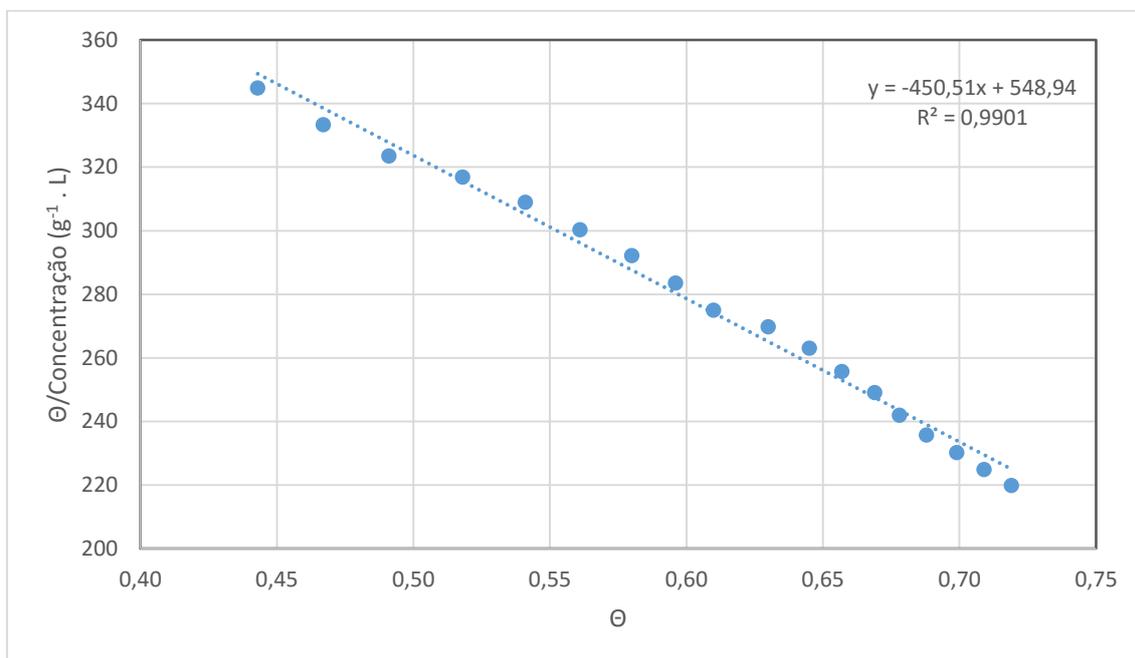
**Apêndice G – Modelo de Scatchard para as interações  $M^{n+}/AuNPs^{n-}$** **Figura G1A** – Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo  $[Fe(bipy)_3]Cl_2$  com  $AuNPs^{n-}$  (primeira medida).

Fonte: Autor (2016).

**Figura G1B** – Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo  $[Fe(bipy)_3]Cl_2$  com  $AuNPs^{n-}$  (segunda medida).

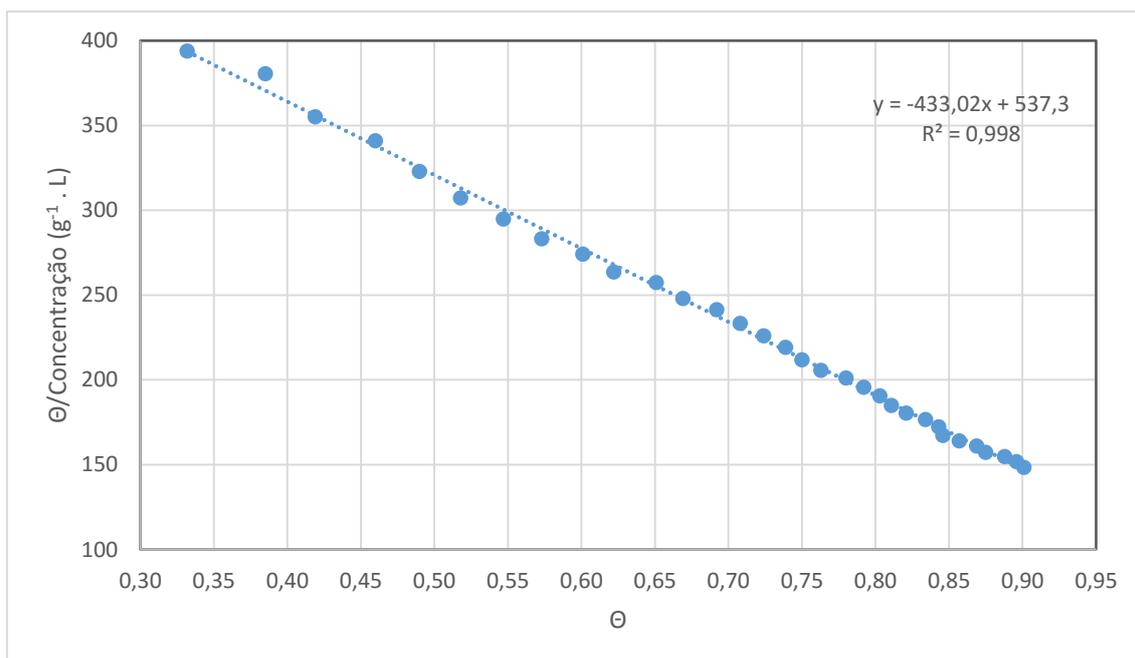
Fonte: Autor (2016).

**Figura G1C** – Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (terceira medida).



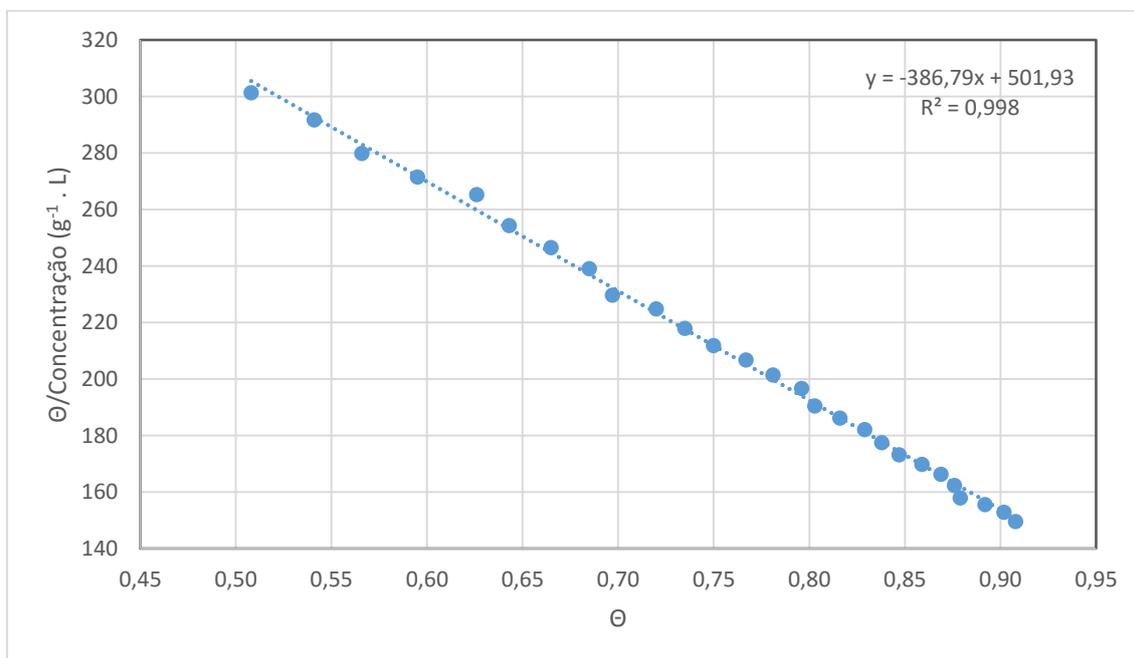
Fonte: Autor (2016).

**Figura G2A** – Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (primeira medida).



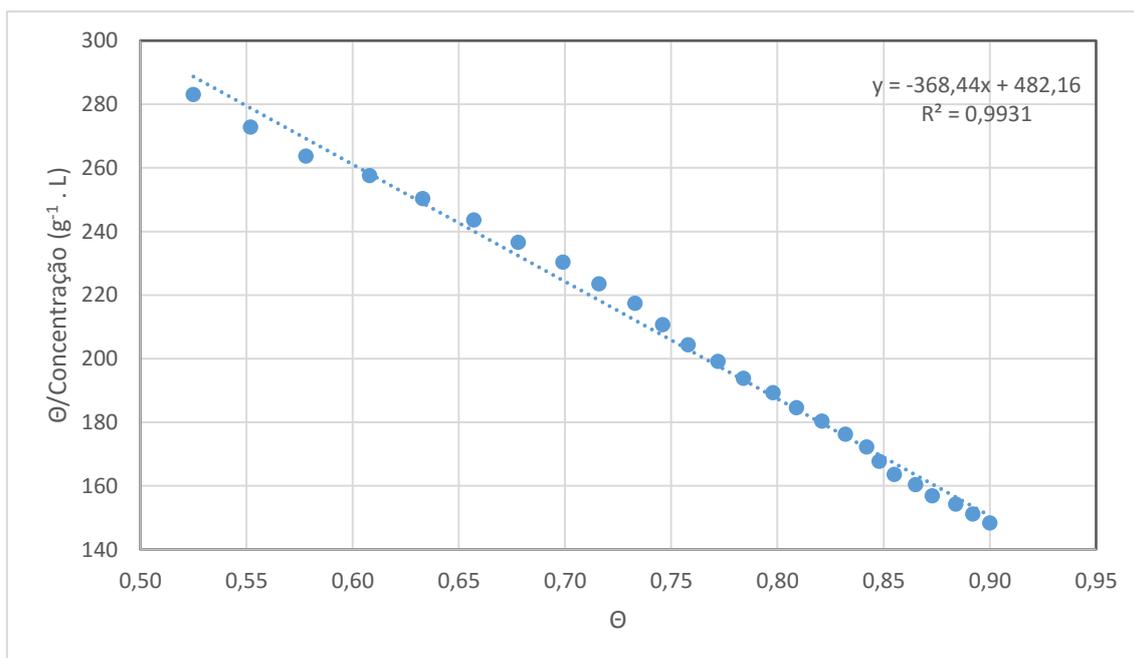
Fonte: Autor (2016).

**Figura G2B** – Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (segunda medida).



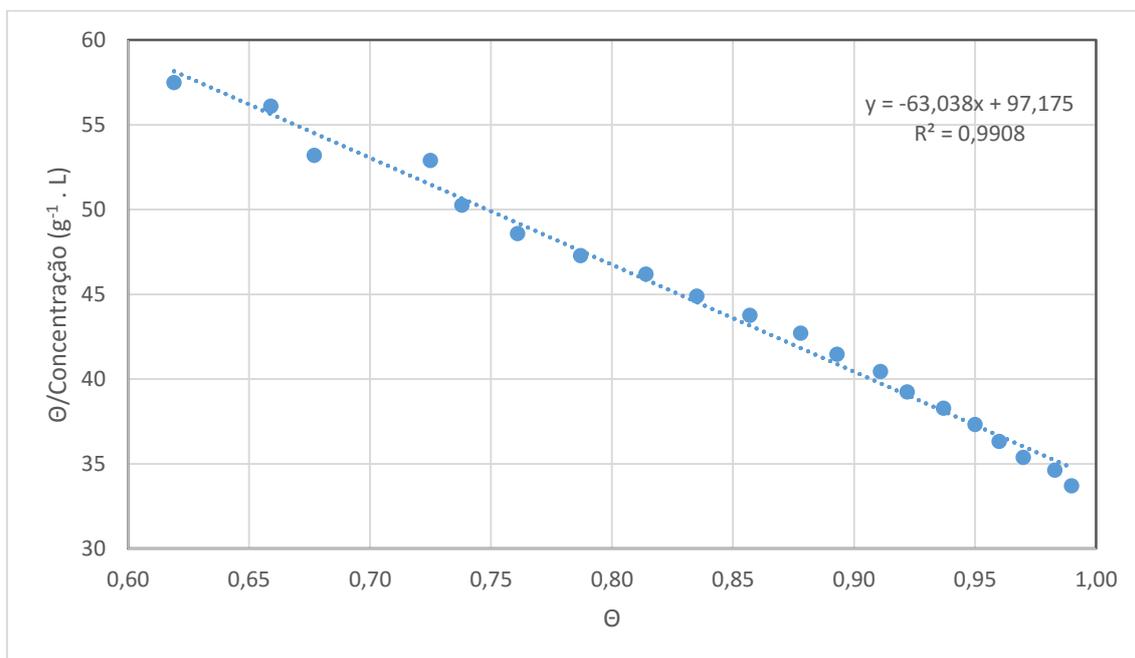
Fonte: Autor (2016).

**Figura G2C** – Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (terceira medida).



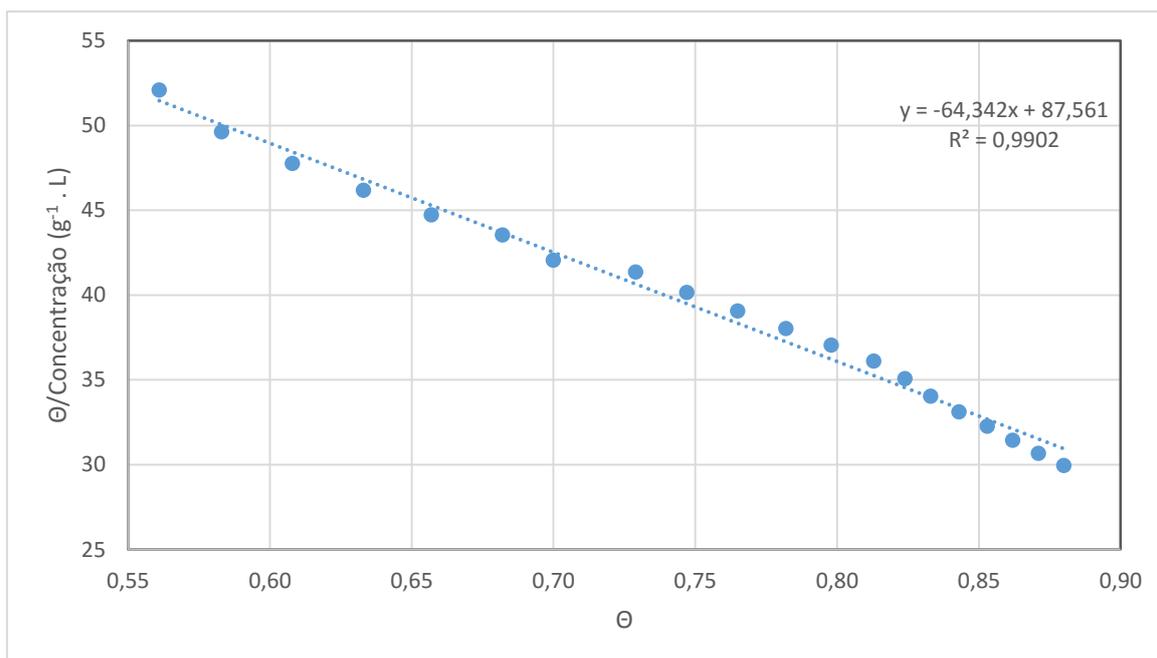
Fonte: Autor (2016).

**Figura G3A** – Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (segunda medida).



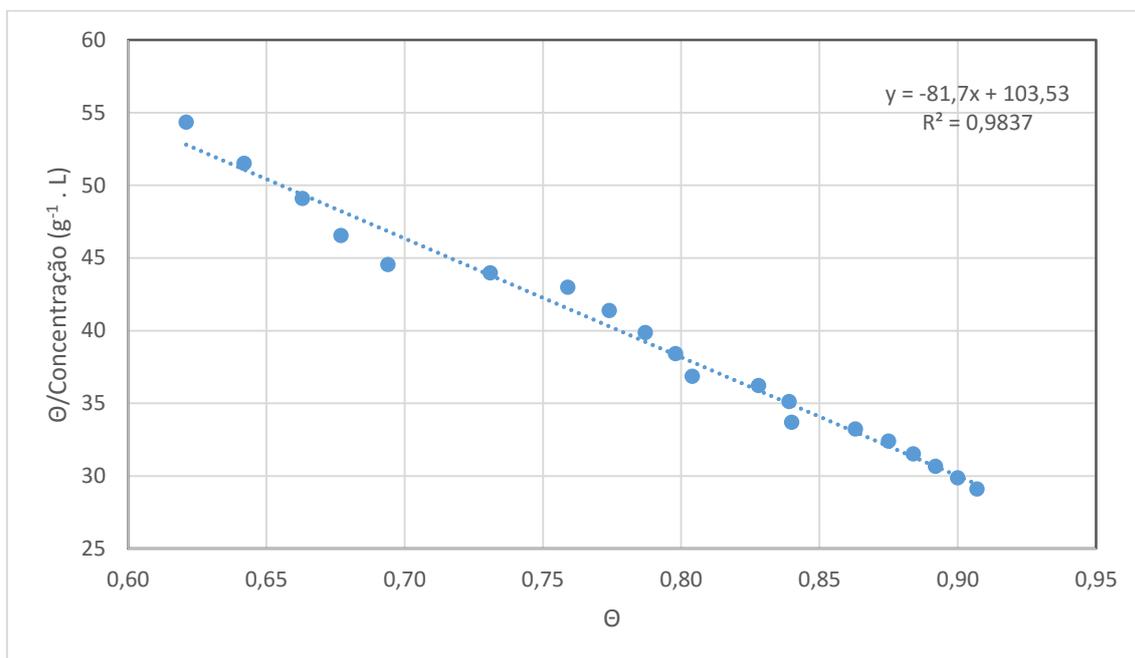
Fonte: Autor (2016).

**Figura G3B** – Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (terceira medida).



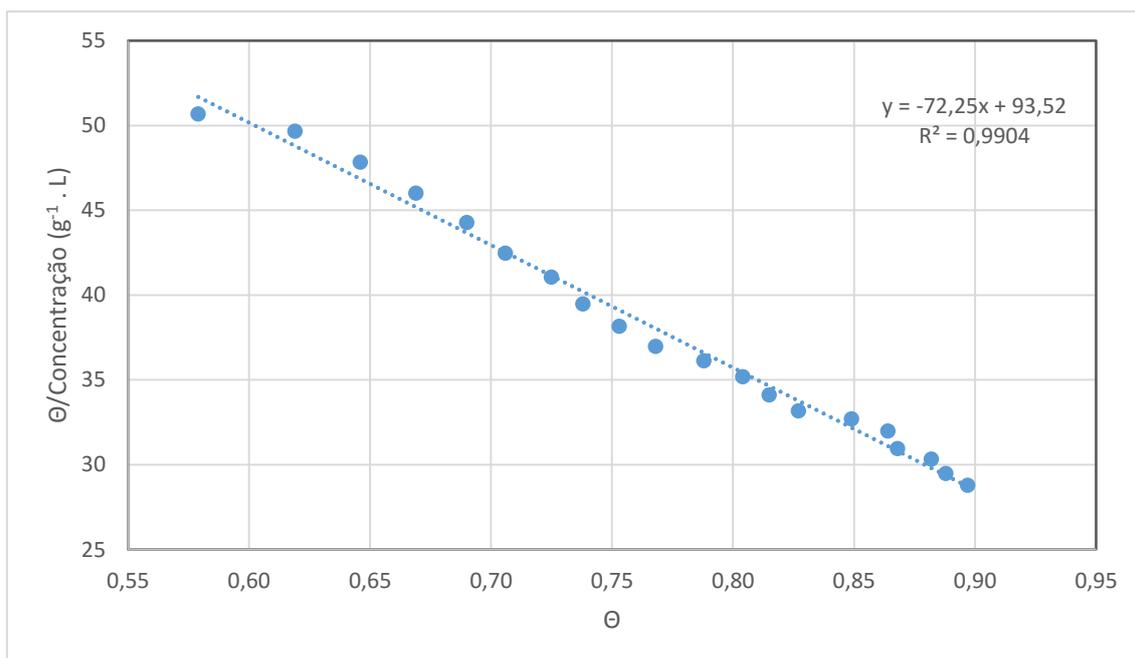
Fonte: Autor (2016).

**Figura G4A** – Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{tbpy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (primeira medida).



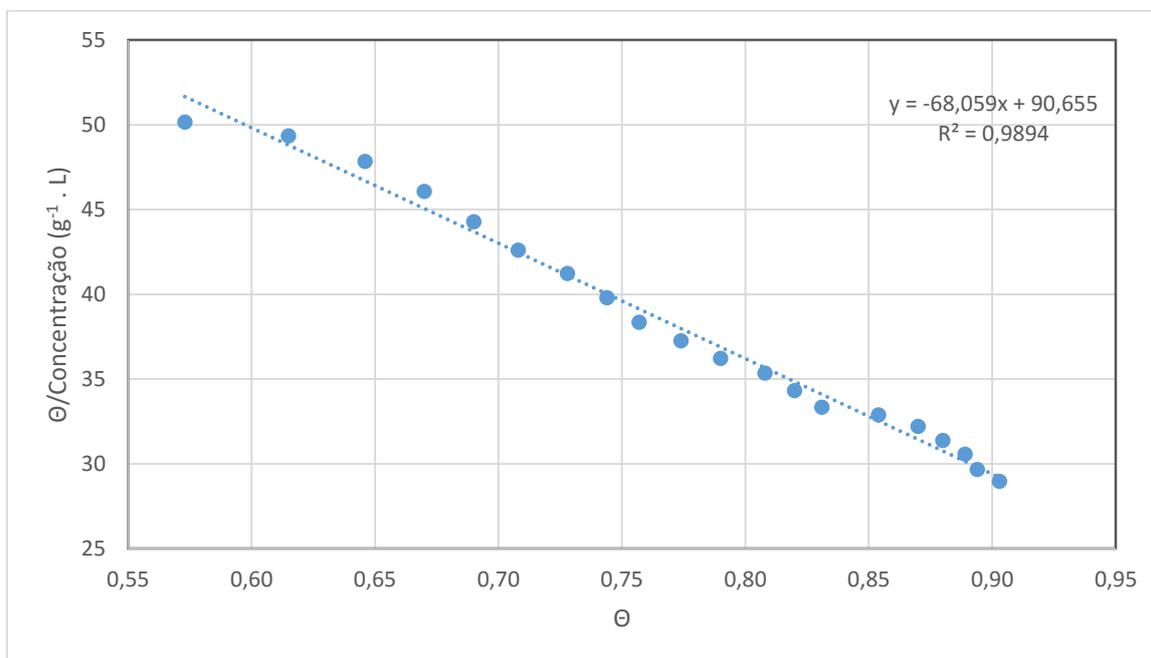
Fonte: Autor (2016).

**Figura G4B** – Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{tbpy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (segunda medida).



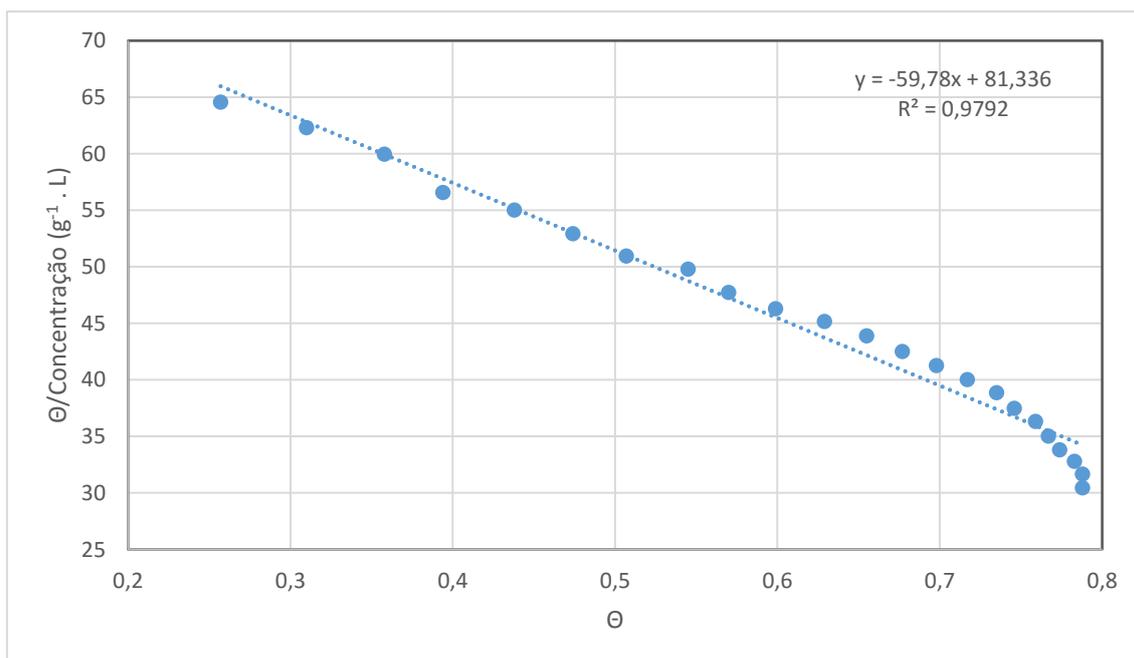
Fonte: Autor (2016).

**Figura G4C** – Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{tbpy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (terceira medida).



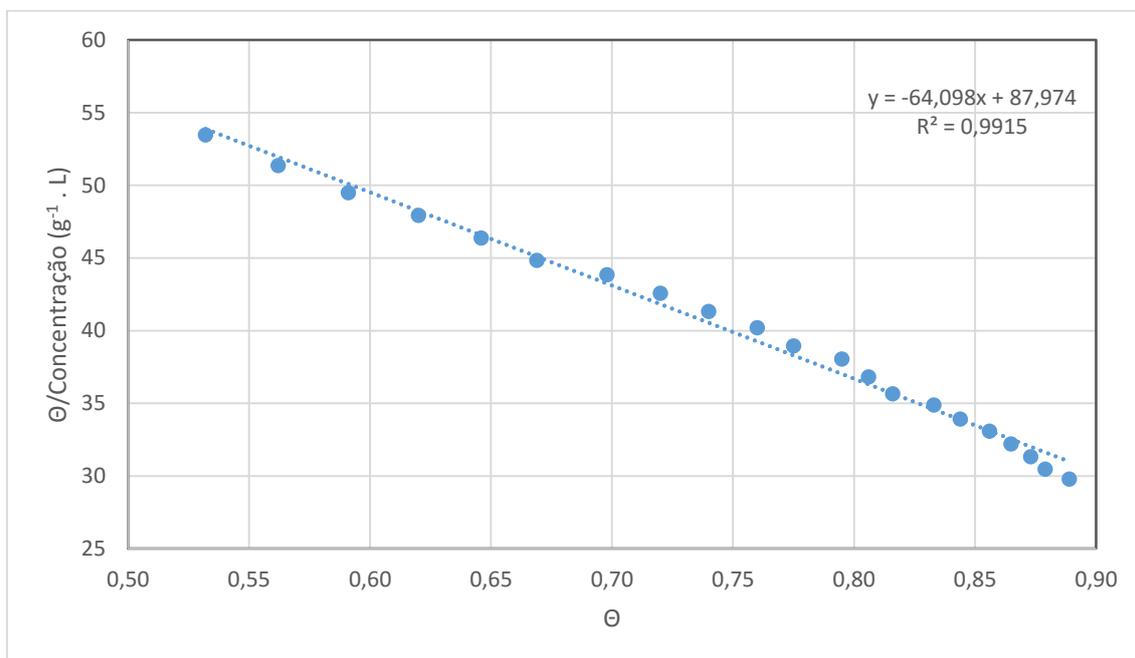
Fonte: Autor (2016).

**Figura G5A** – Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{mepy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (primeira medida).



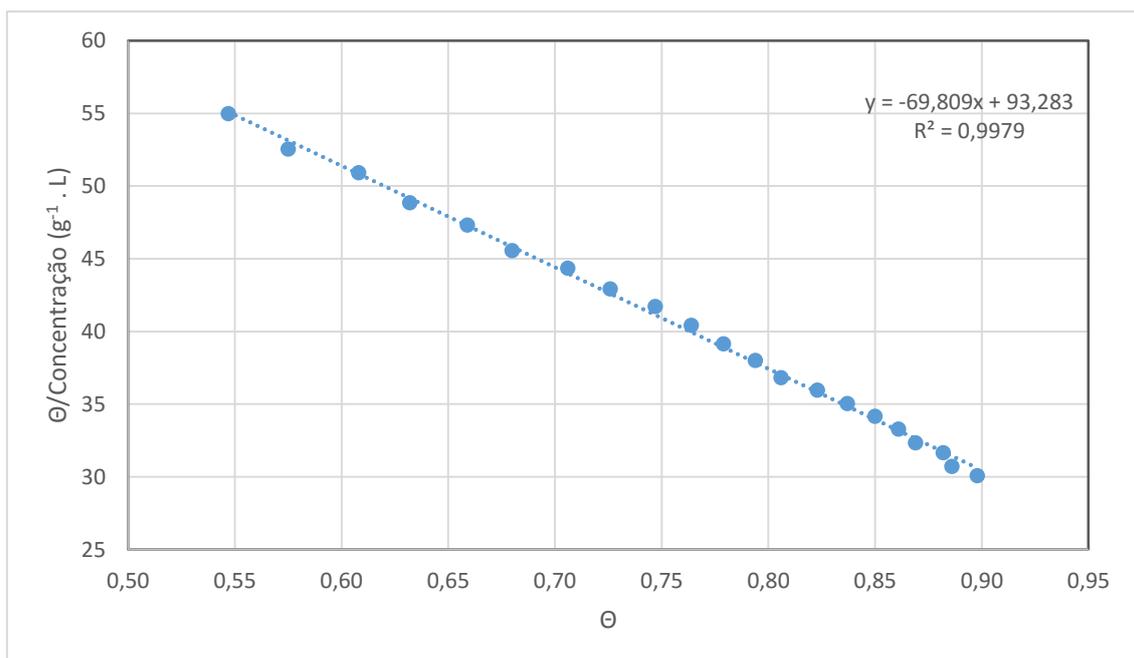
Fonte: Autor (2016).

**Figura G5B** – Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{mepy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (segunda medida).



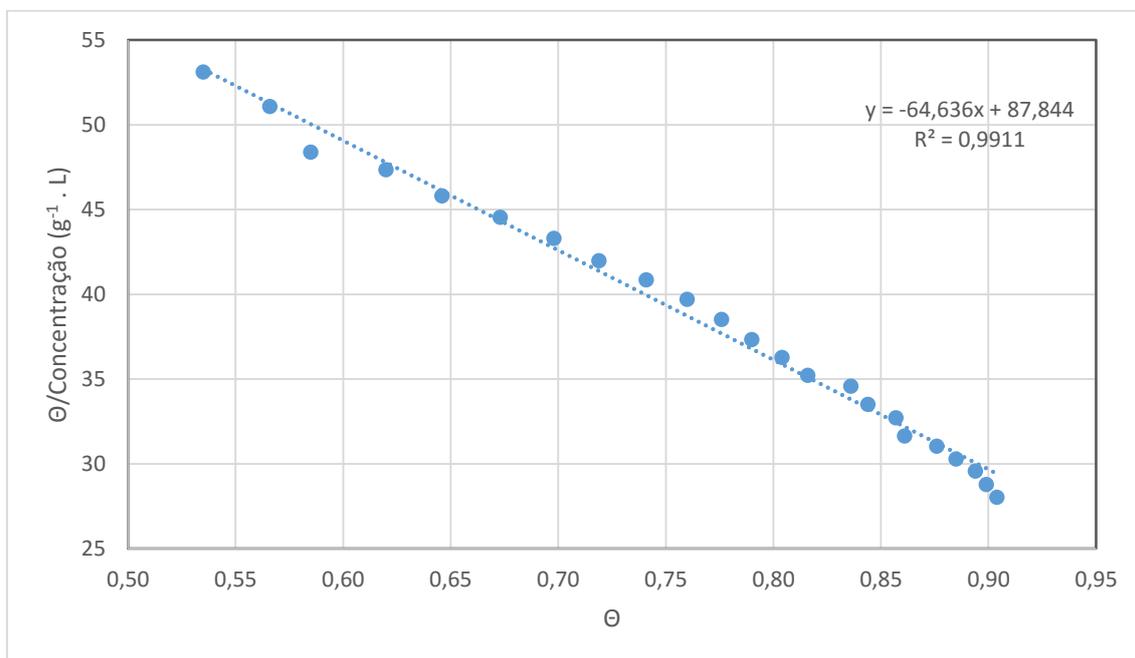
Fonte: Autor (2016).

**Figura G5C** – Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{mepy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (terceira medida).



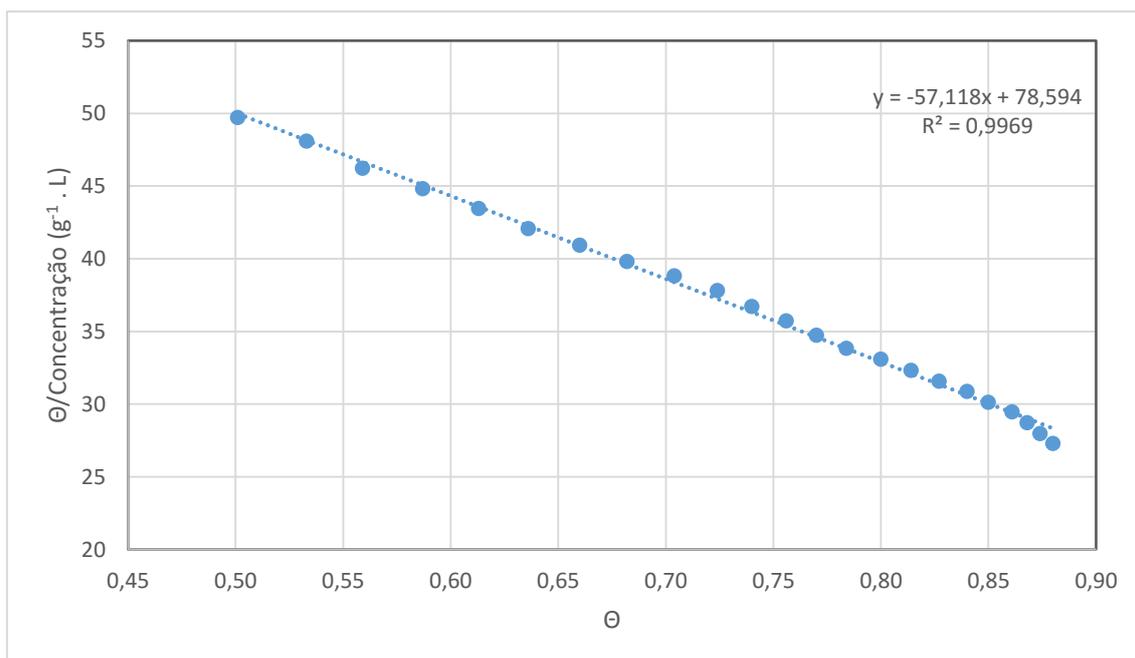
Fonte: Autor (2016).

**Figura G6A** – Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{vpy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (primeira medida).



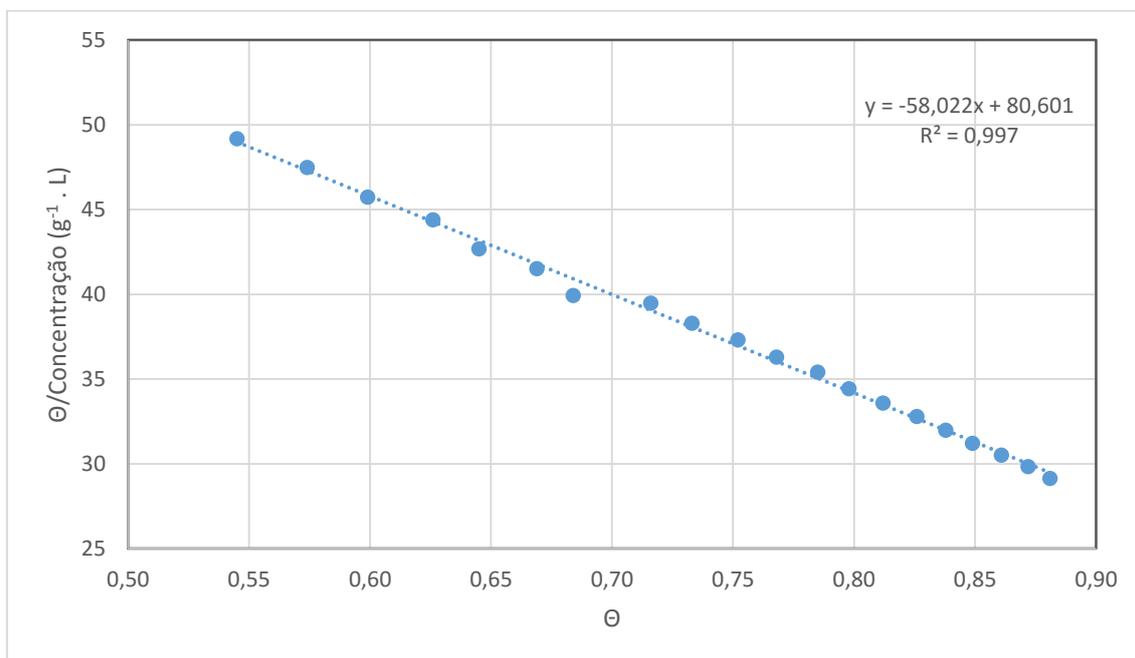
Fonte: Autor (2016).

**Figura G6B** – Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{vpy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (segunda medida).



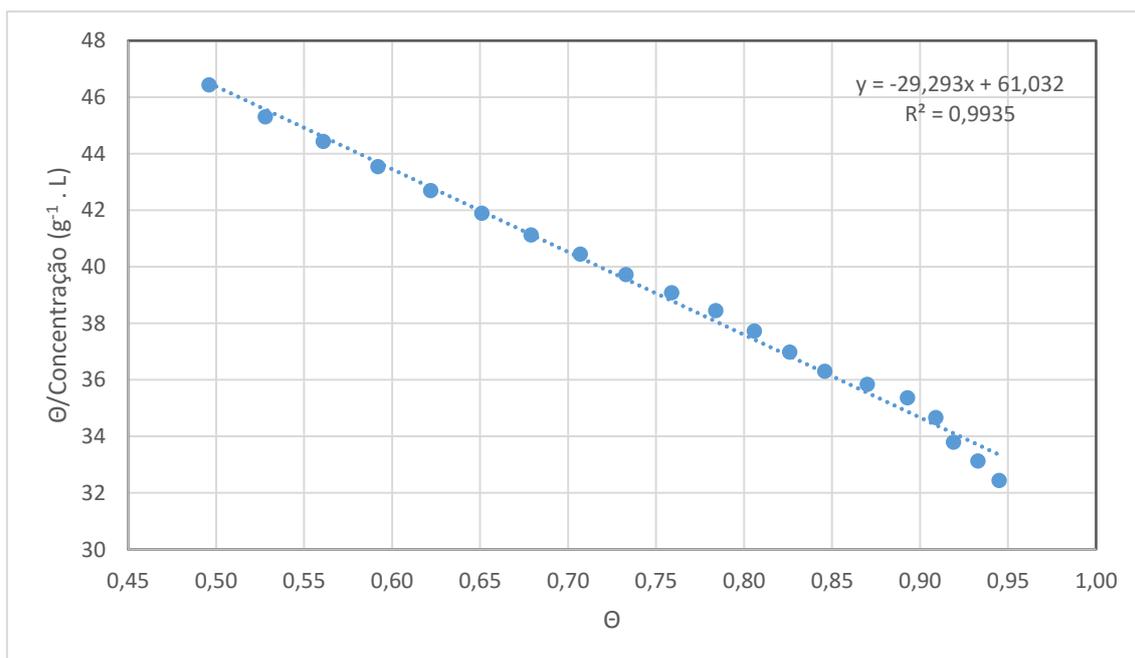
Fonte: Autor (2016).

**Figura G6C** – Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{vpy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n}^-}$  (terceira medida).



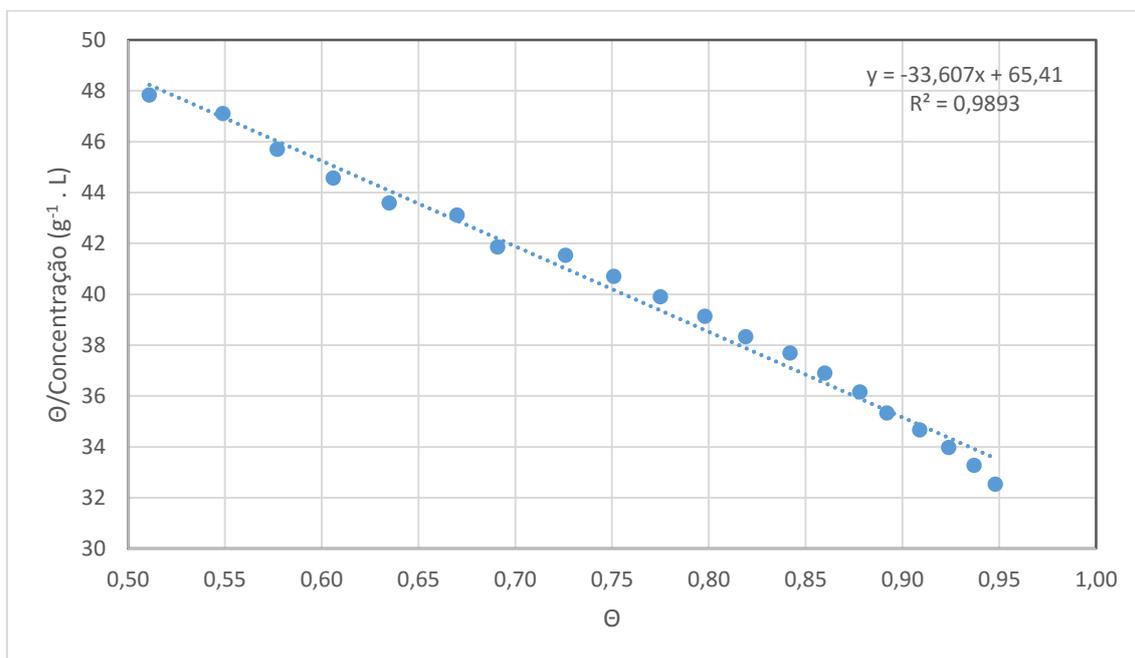
Fonte: Autor (2016).

**Figura G7A** – Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo  $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]\text{PF}_6$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n}^-}$  (primeira medida).



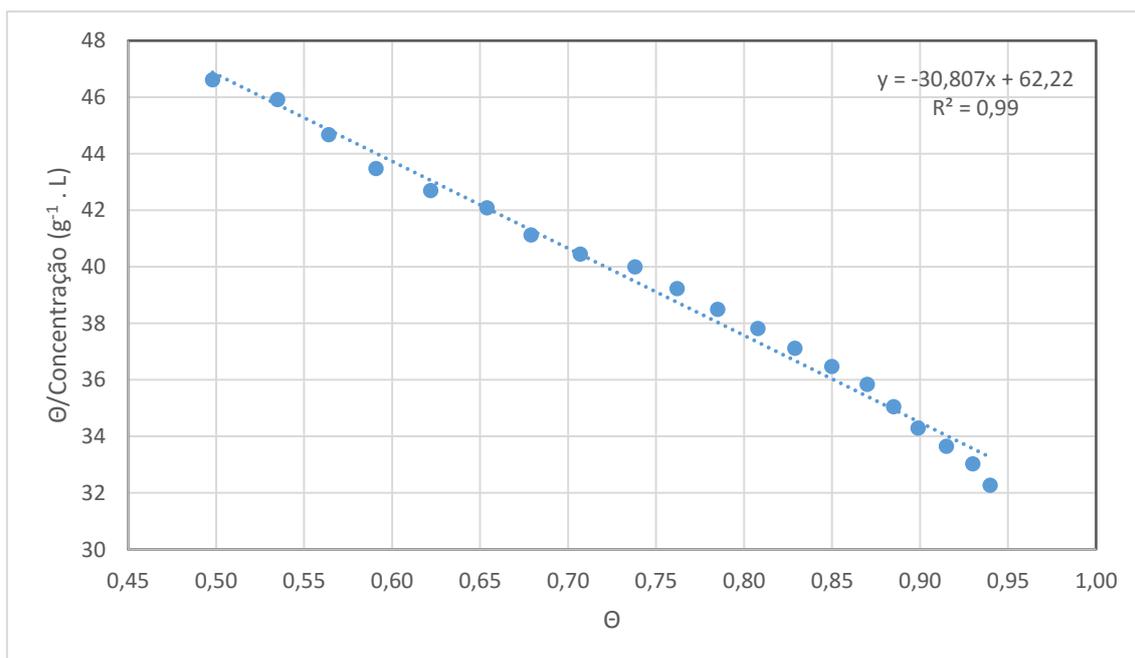
Fonte: Autor (2016).

**Figura G7B** – Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)]PF<sub>6</sub> com AuNPs<sup>n-</sup> (segunda medida).



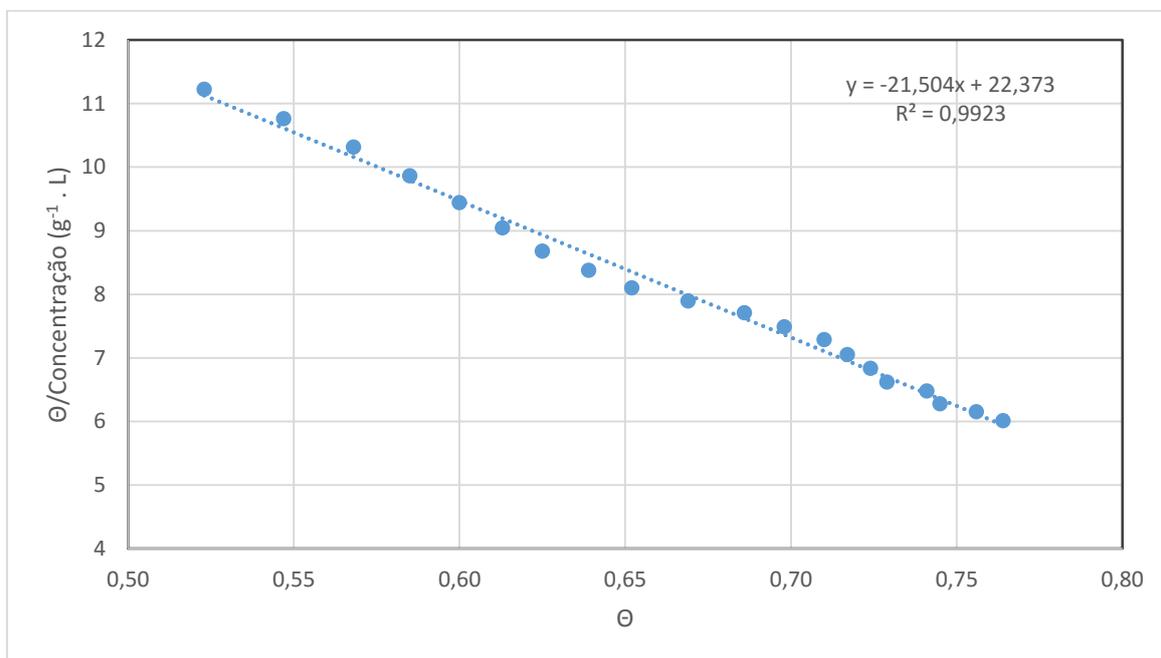
Fonte: Autor (2016).

**Figura G7C** – Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)]PF<sub>6</sub> com AuNPs<sup>n-</sup> (terceira medida).



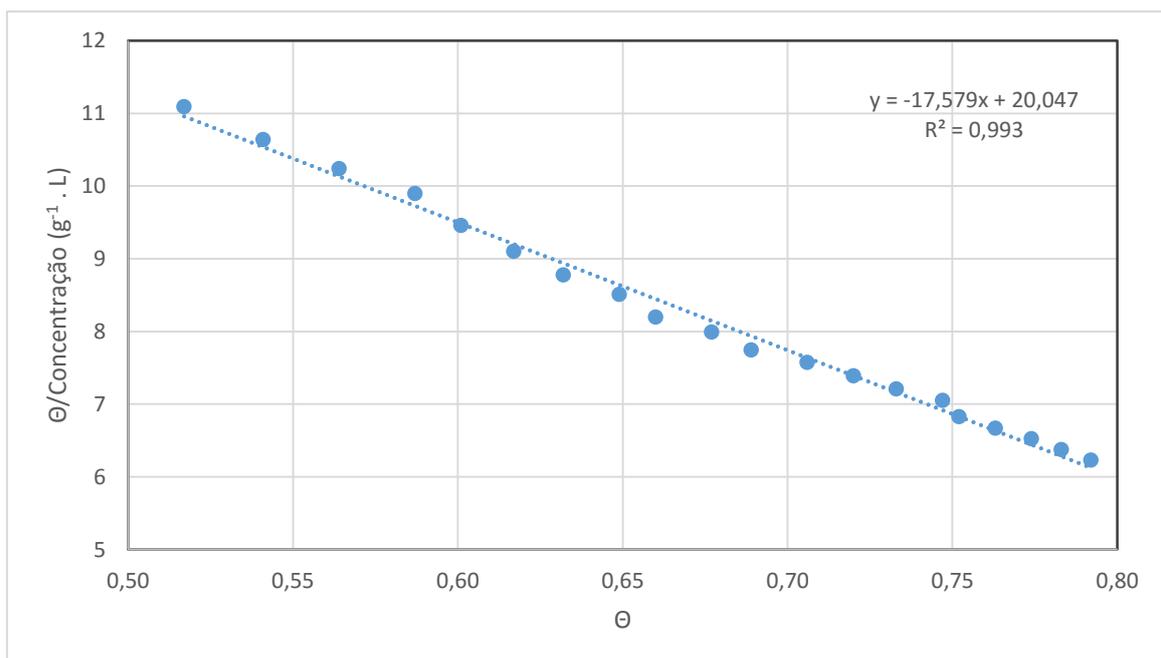
Fonte: Autor (2016).

**Figura G8A** – Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo  $\{\text{TPyP}[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})]_4\}(\text{PF}_6)_4$  com  $\text{AuNPs}^{n-}$  (primeira medida).

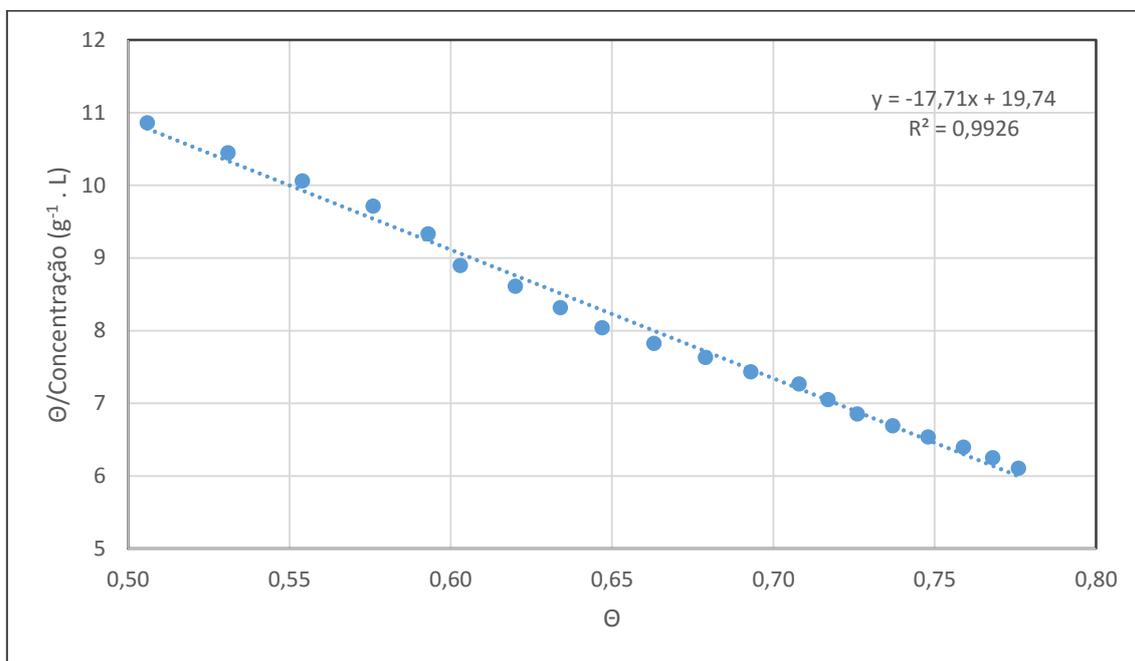


Fonte: Autor (2016).

**Figura G8B** – Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo  $\{\text{TPyP}[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})]_4\}(\text{PF}_6)_4$  com  $\text{AuNPs}^{n-}$  (segunda medida).



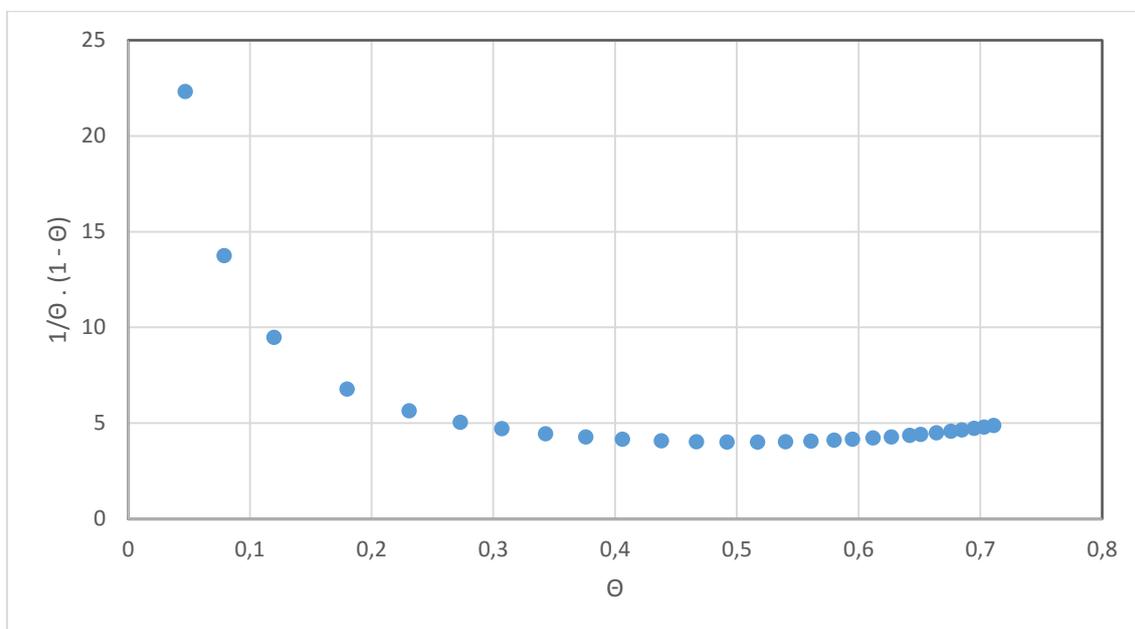
**Figura G8C** – Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo  $\{\text{TPyP}[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})]_4\}(\text{PF}_6)_4$  com  $\text{AuNPs}^{1-}$  (terceira medida).



Fonte: Autor (2016).

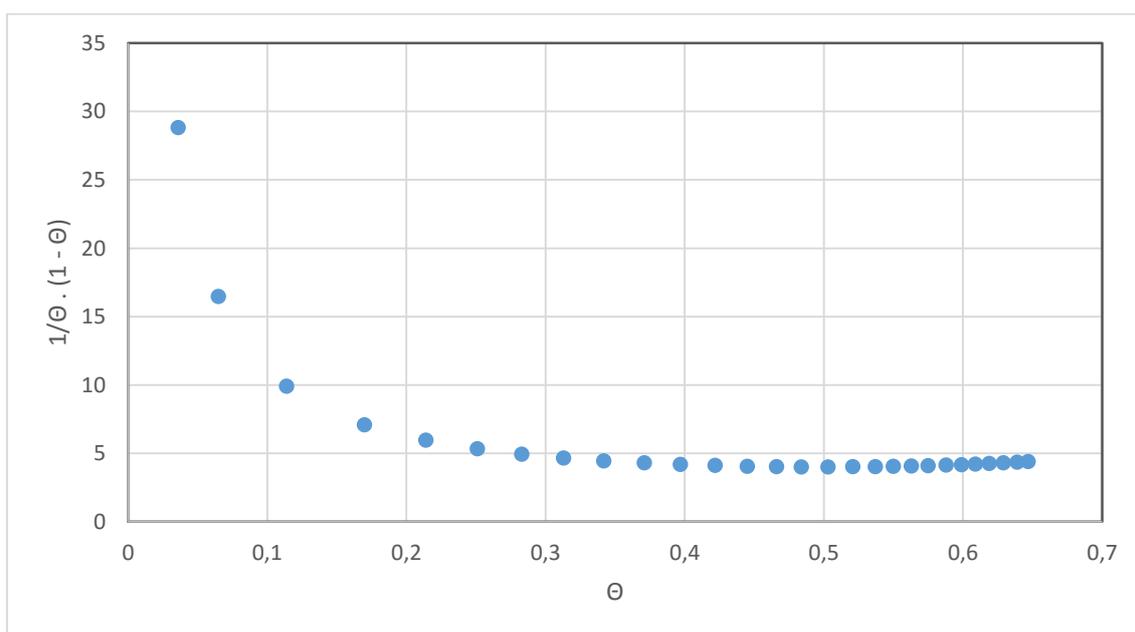
**Apêndice H – Erro relativo para as interações  $M^{n+}/AuNPs^{n-}$** 

**Figura H1A** – Erro relativo para a interação do complexo  $[Fe(bipy)_3]Cl_2$  com  $AuNPs^{n-}$  (primeira medida).



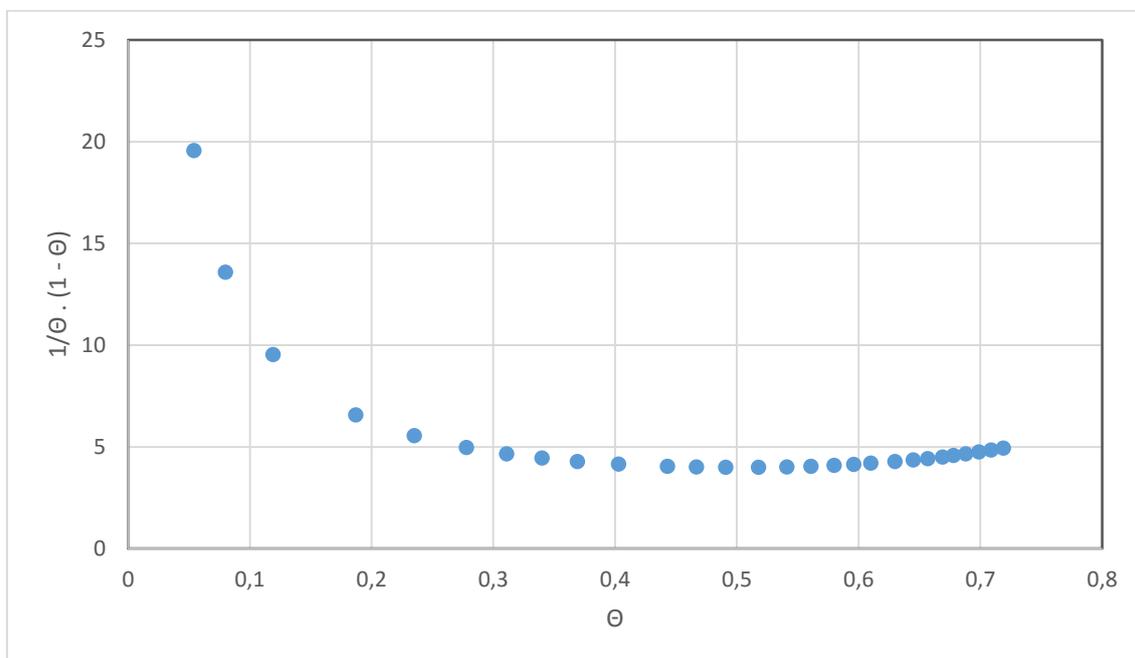
Fonte: Autor (2016).

**Figura H1B** – Erro relativo para a interação do complexo  $[Fe(bipy)_3]Cl_2$  com  $AuNPs^{n-}$  (segunda medida).



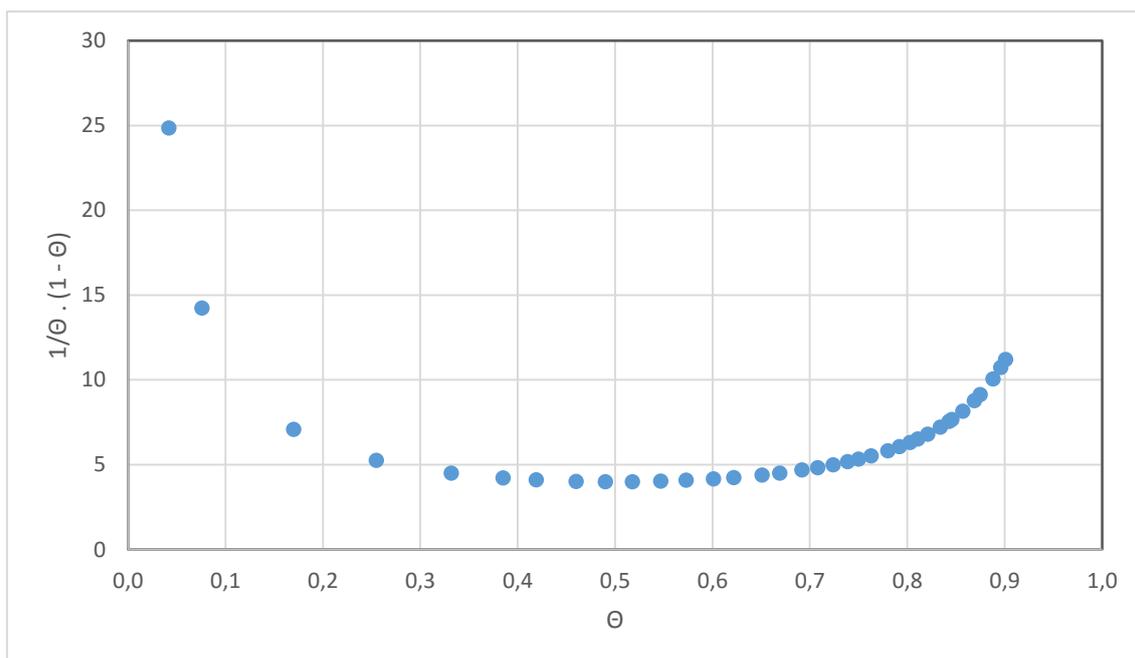
Fonte: Autor (2016).

**Figura H1C** – Erro relativo para a interação do complexo  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (terceira medida).



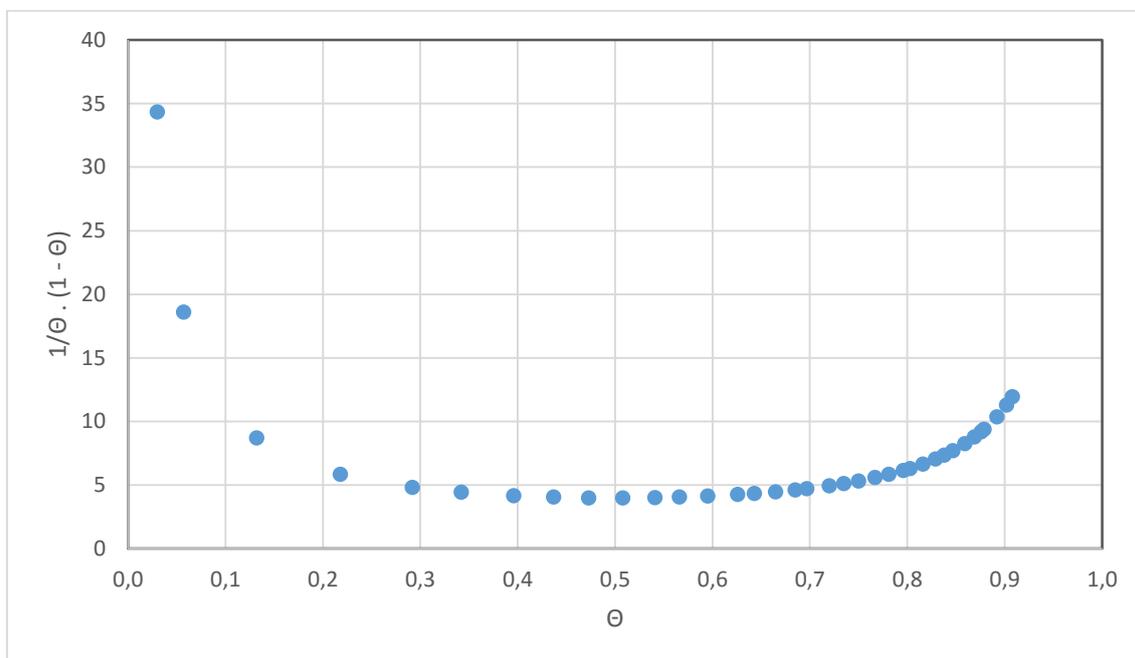
Fonte: Autor (2016).

**Figura H2A** – Erro relativo para a interação do complexo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (primeira medida).



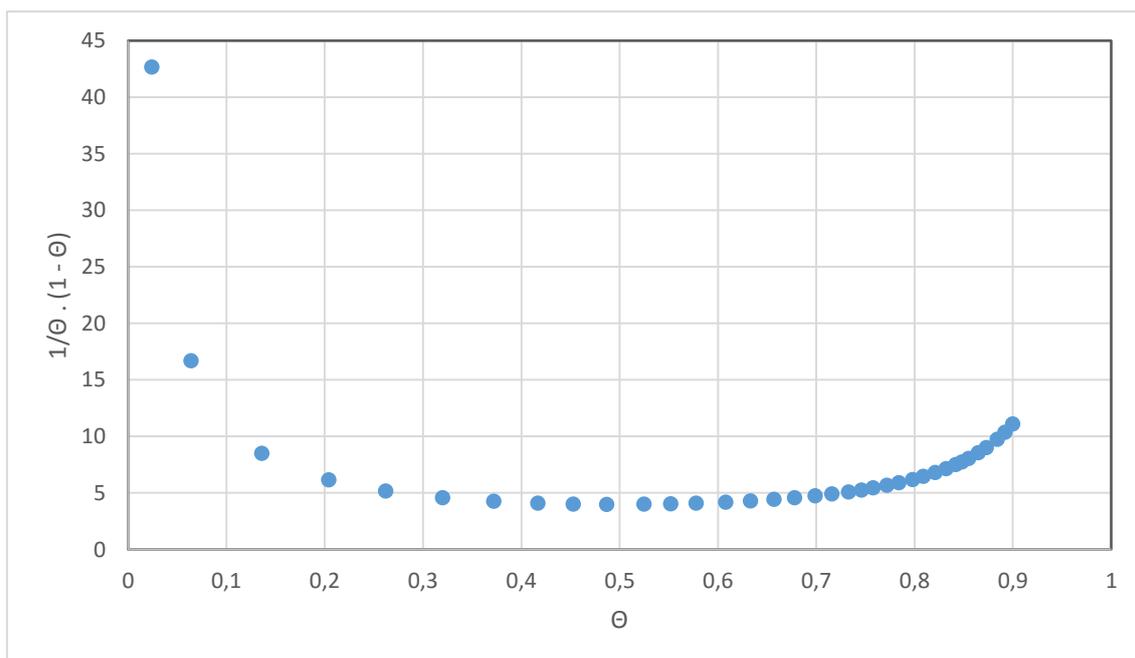
Fonte: Autor (2016).

**Figura H2B** – Erro relativo para a interação do complexo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (segunda medida).



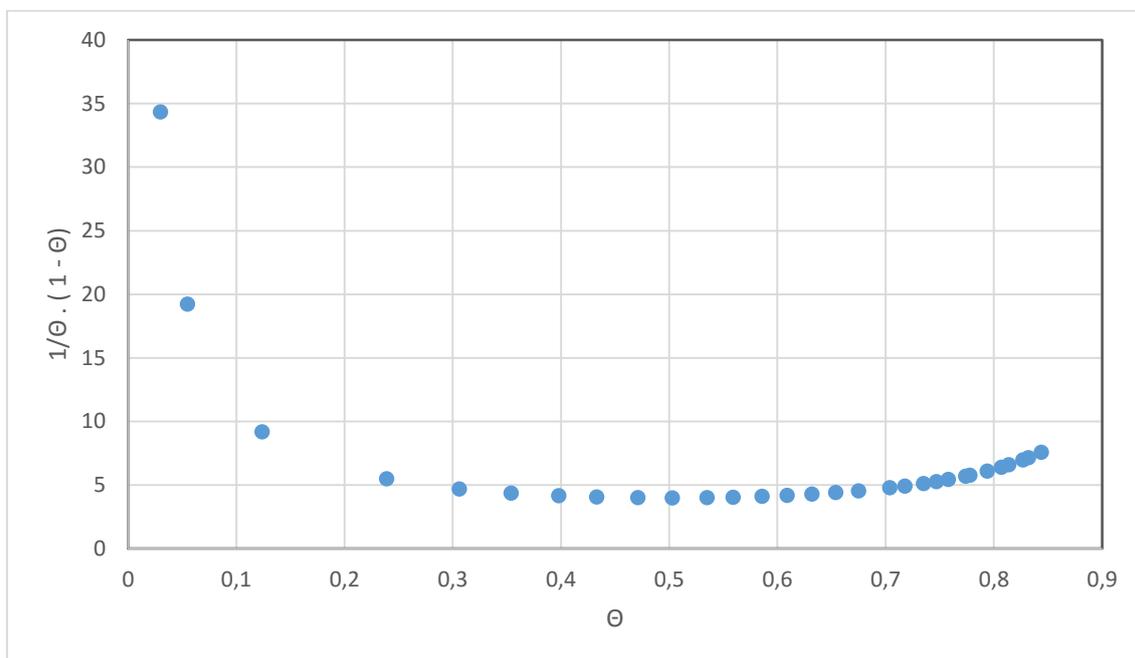
Fonte: Autor (2016).

**Figura H2C** – Erro relativo para a interação do complexo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (terceira medida).



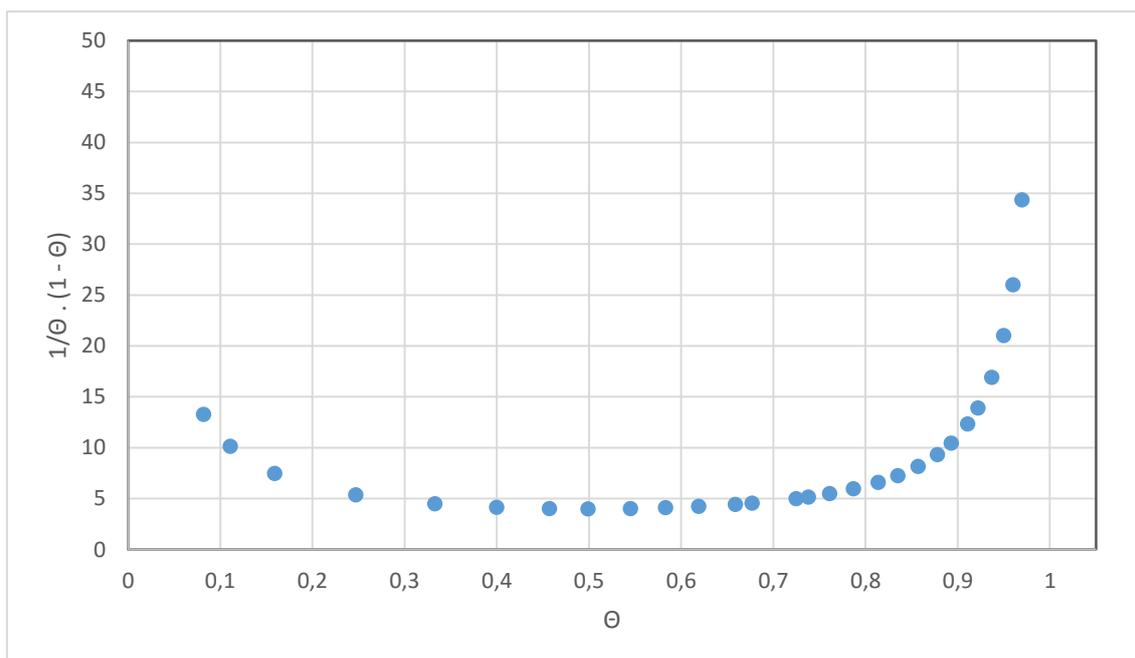
Fonte: Autor (2016).

**Figura H3A** – Erro relativo para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})](\text{PF}_6)$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (primeira medida).



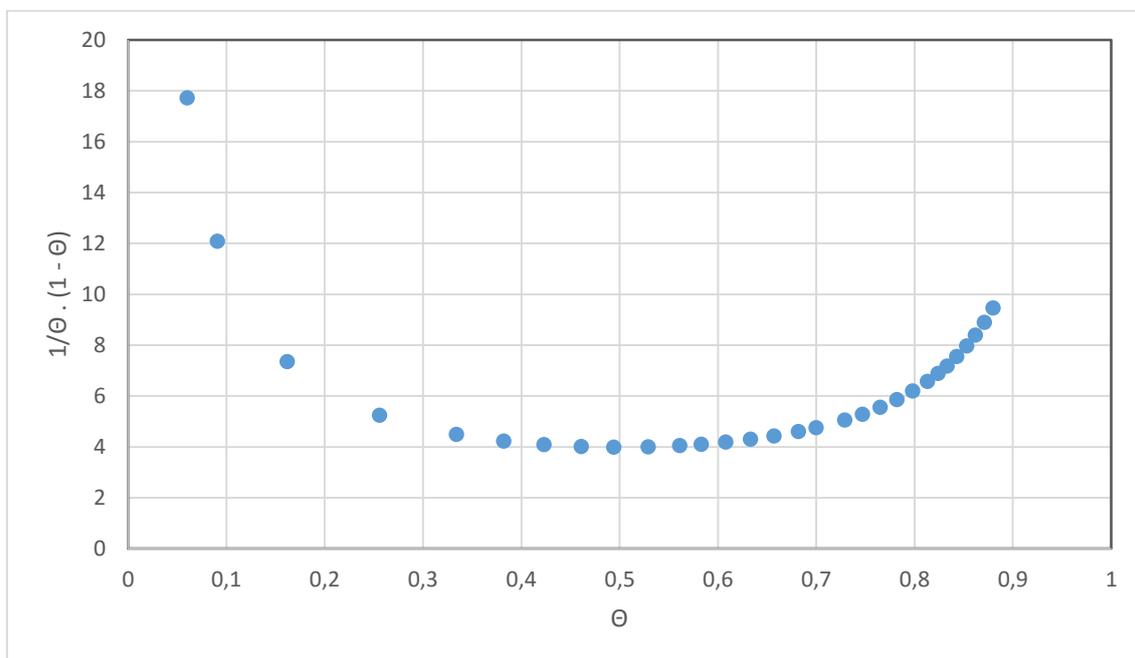
Fonte: Autor (2016).

**Figura H3B** – Erro relativo para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})](\text{PF}_6)$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (segunda medida).



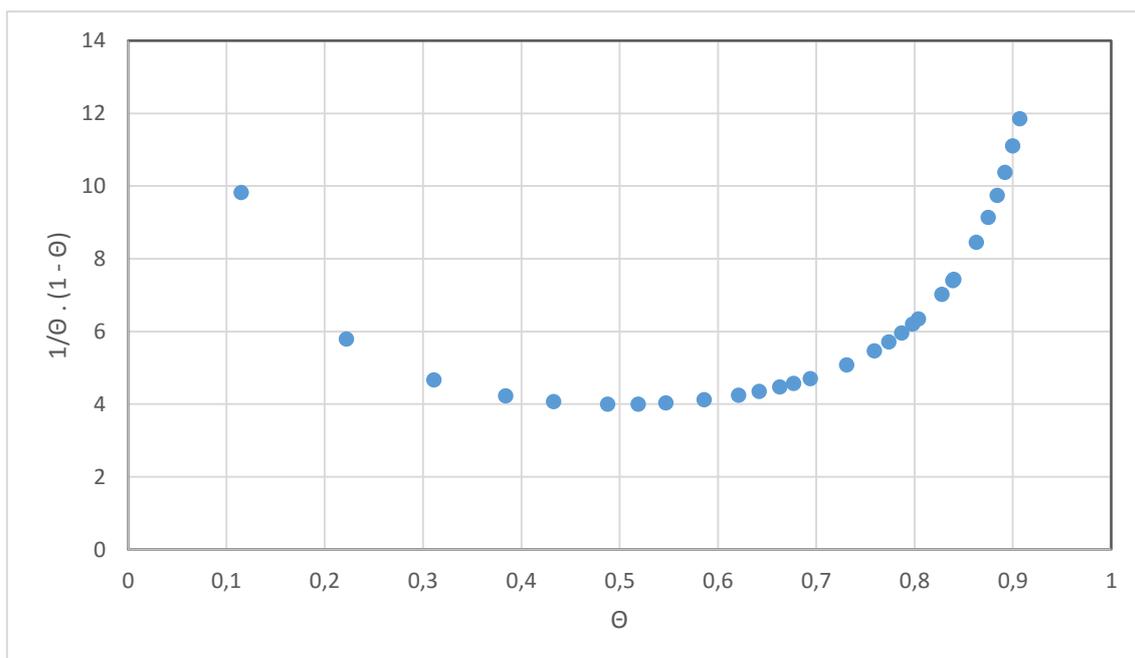
Fonte: Autor (2016).

**Figura H3C** – Erro relativo para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})](\text{PF}_6)$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (terceira medida).



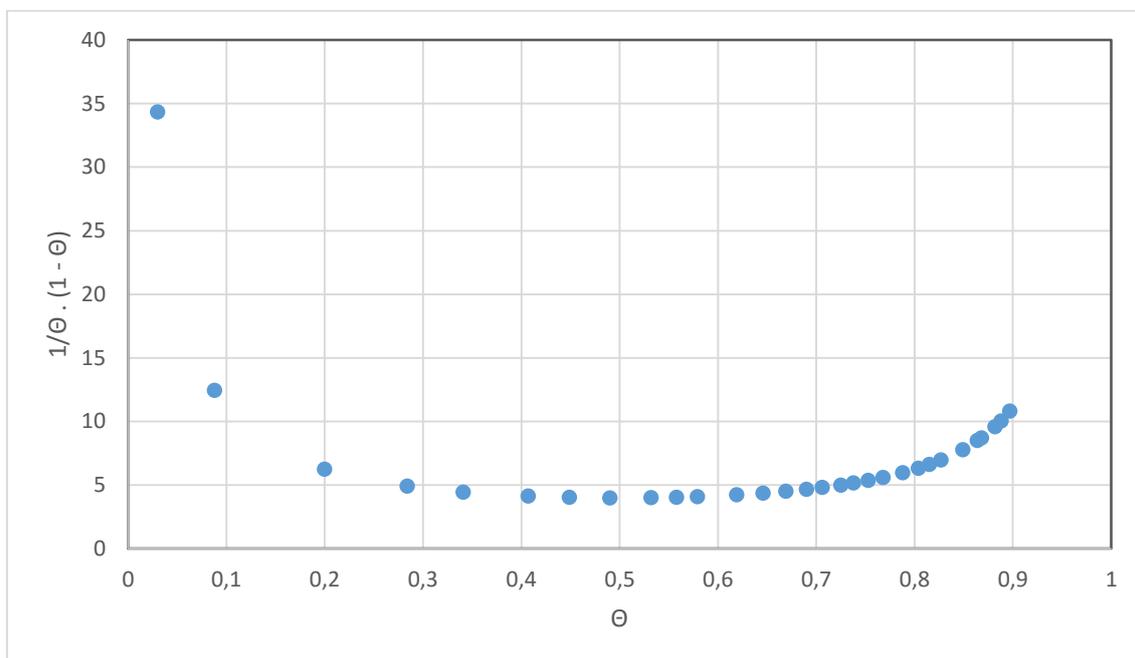
Fonte: Autor (2016).

**Figura H4A** – Erro relativo para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{tbpy})](\text{PF}_6)$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (primeira medida).



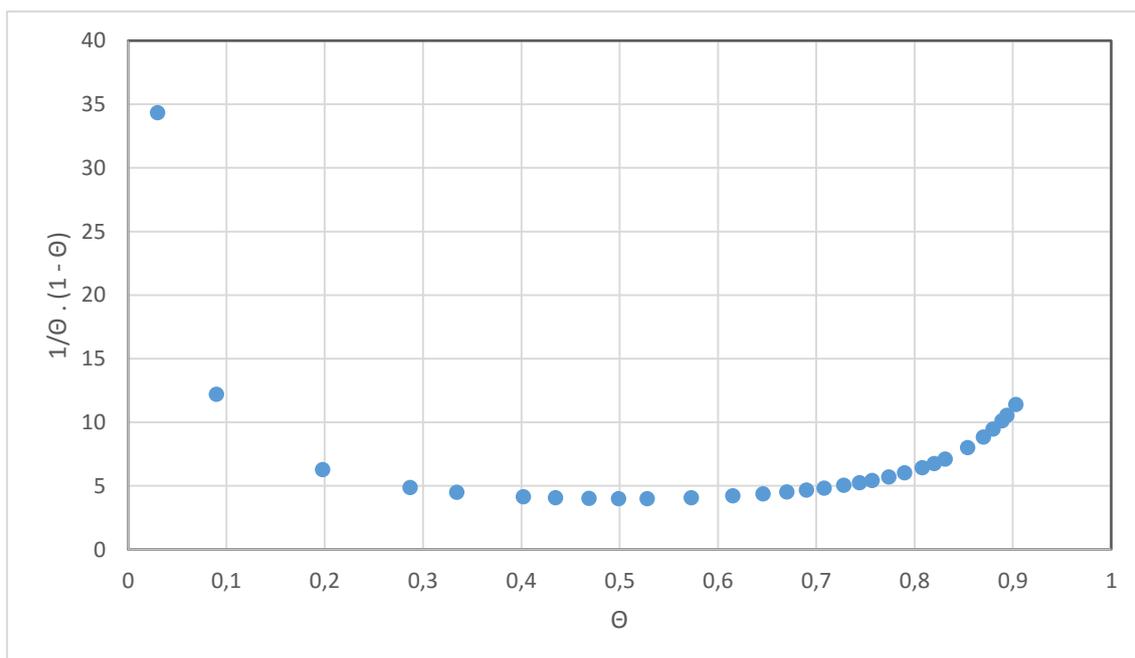
Fonte: Autor (2016).

**Figura H4B** – Erro relativo para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{tbpy})](\text{PF}_6)$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (segunda medida).



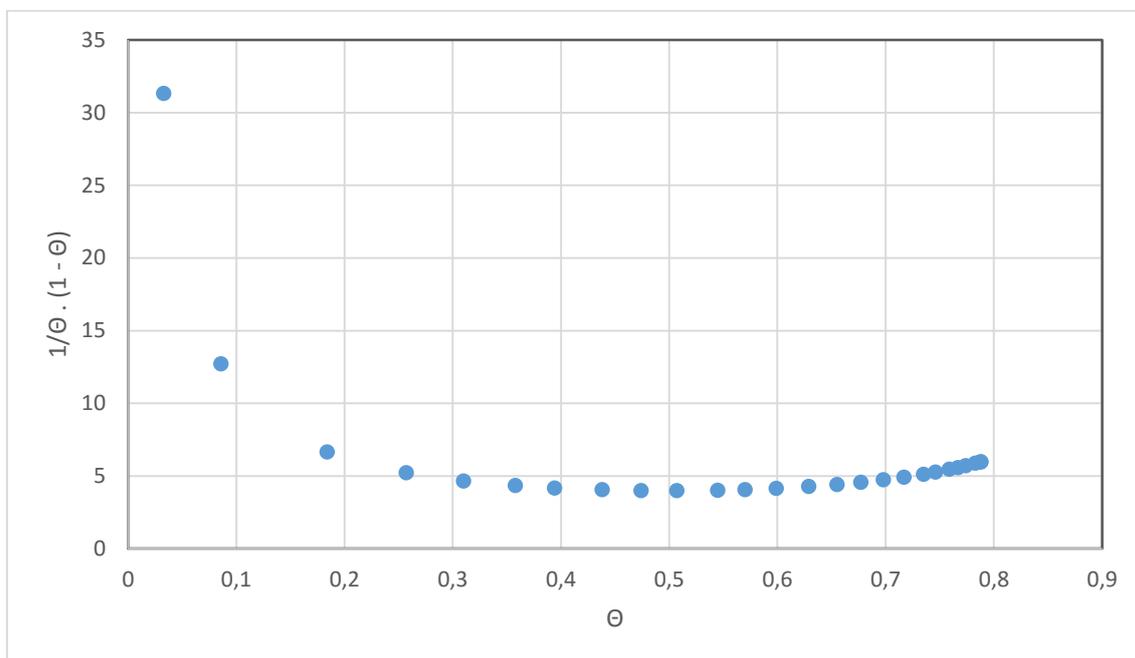
Fonte: Autor (2016).

**Figura H4C** – Erro relativo para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{tbpy})](\text{PF}_6)$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (terceira medida).



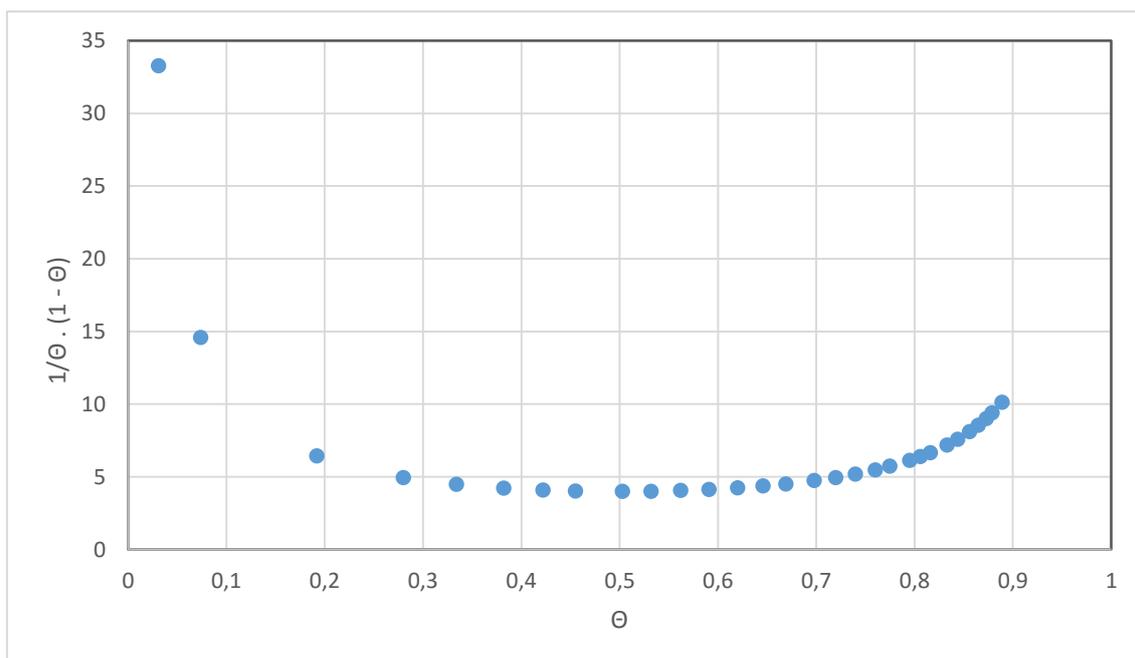
Fonte: Autor (2016).

**Figura H5A** – Erro relativo para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{mepy})](\text{PF}_6)$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (primeira medida).



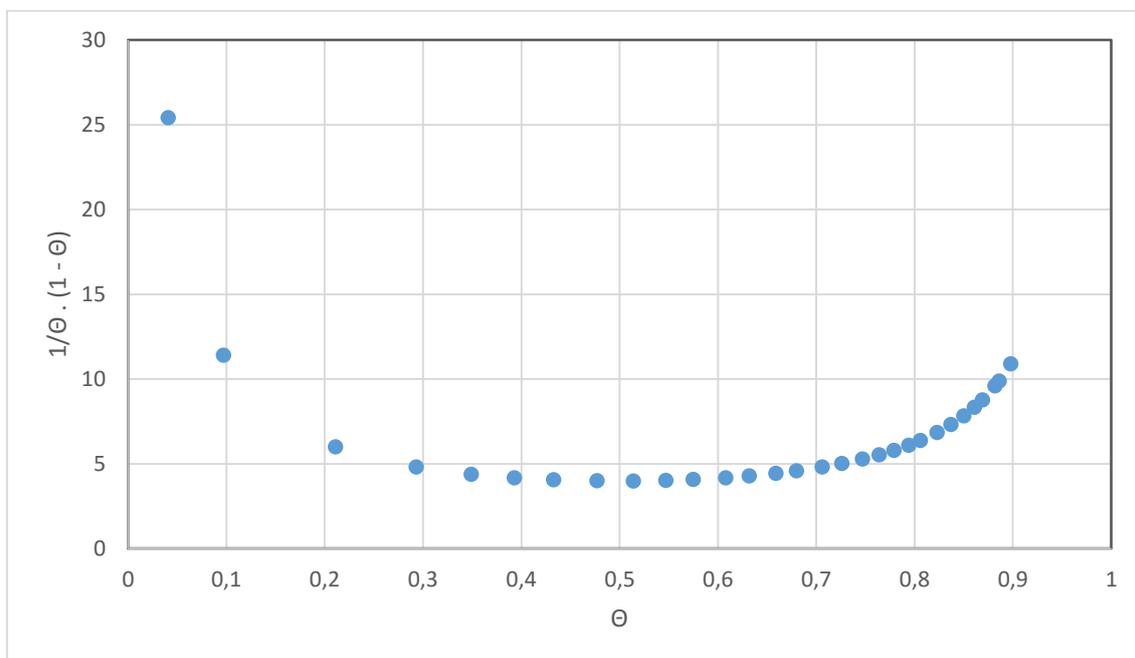
Fonte: Autor (2016).

**Figura H5B** – Erro relativo para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{mepy})](\text{PF}_6)$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (segunda medida).



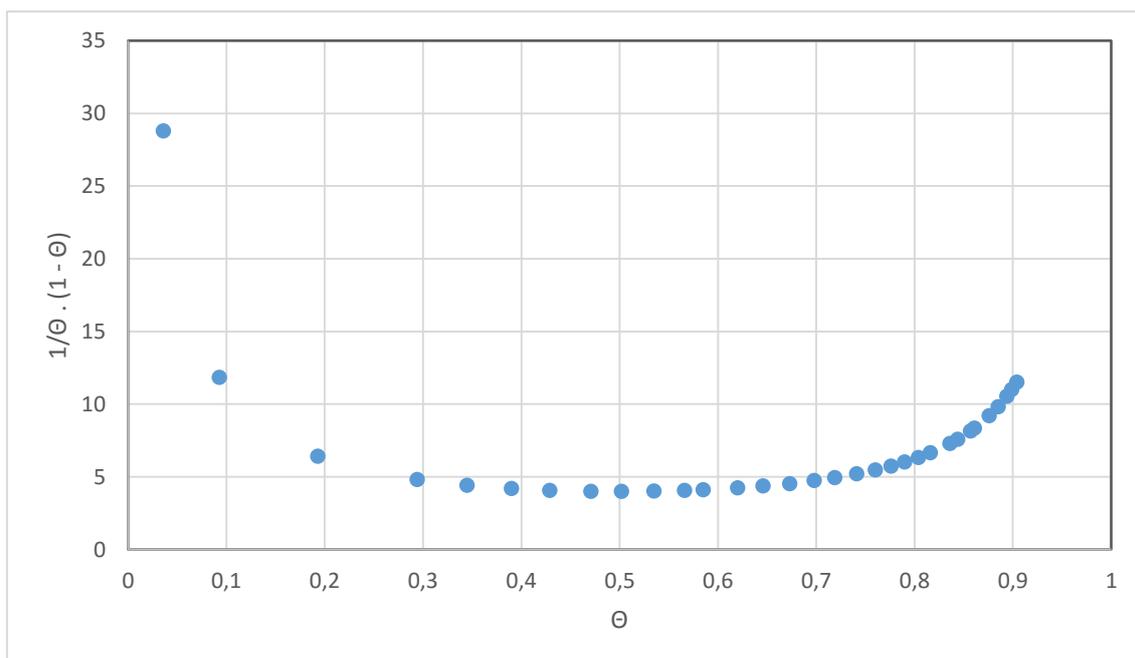
Fonte: Autor (2016).

**Figura H5C** – Erro relativo para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{mepy})](\text{PF}_6)$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (terceira medida).



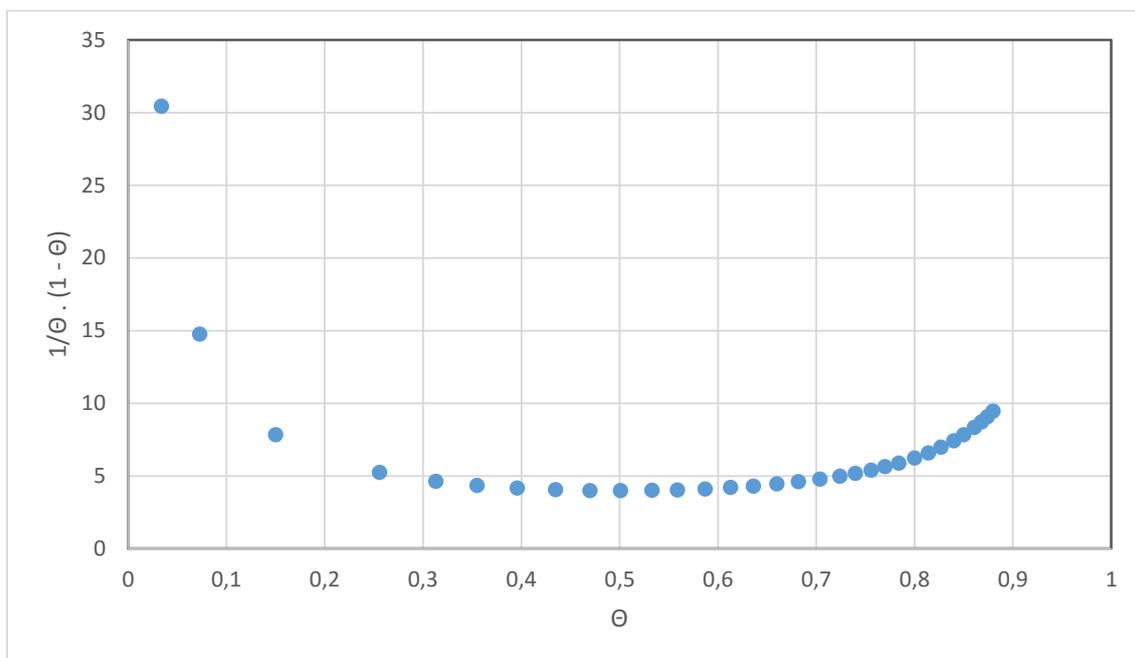
Fonte: Autor (2016).

**Figura H6A** – Erro relativo para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{vpy})](\text{PF}_6)$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (primeira medida).



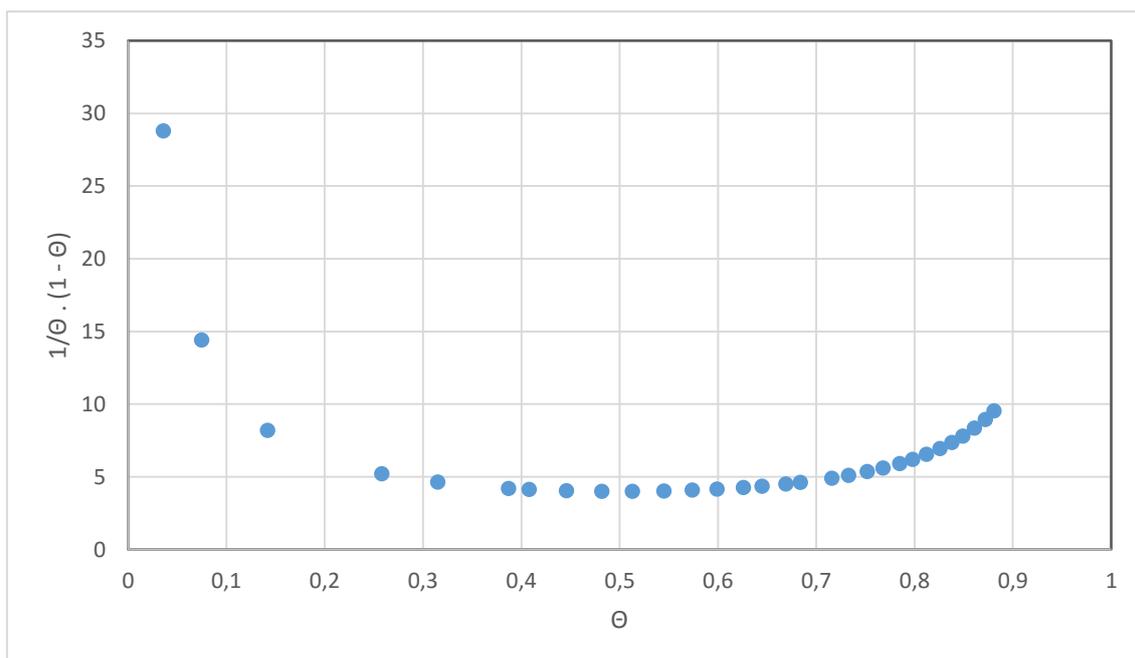
Fonte: Autor (2016).

**Figura H6B** – Erro relativo para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{vpy})](\text{PF}_6)$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (segunda medida).



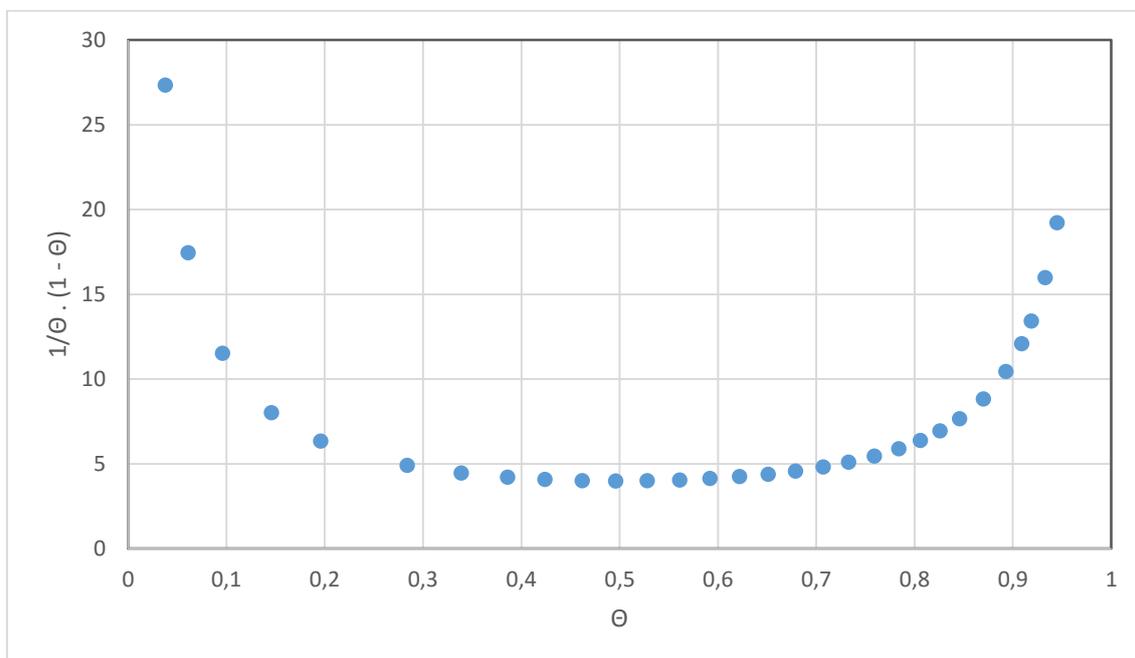
Fonte: Autor (2016).

**Figura H6C** – Erro relativo para a interação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{vpy})](\text{PF}_6)$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (terceira medida).



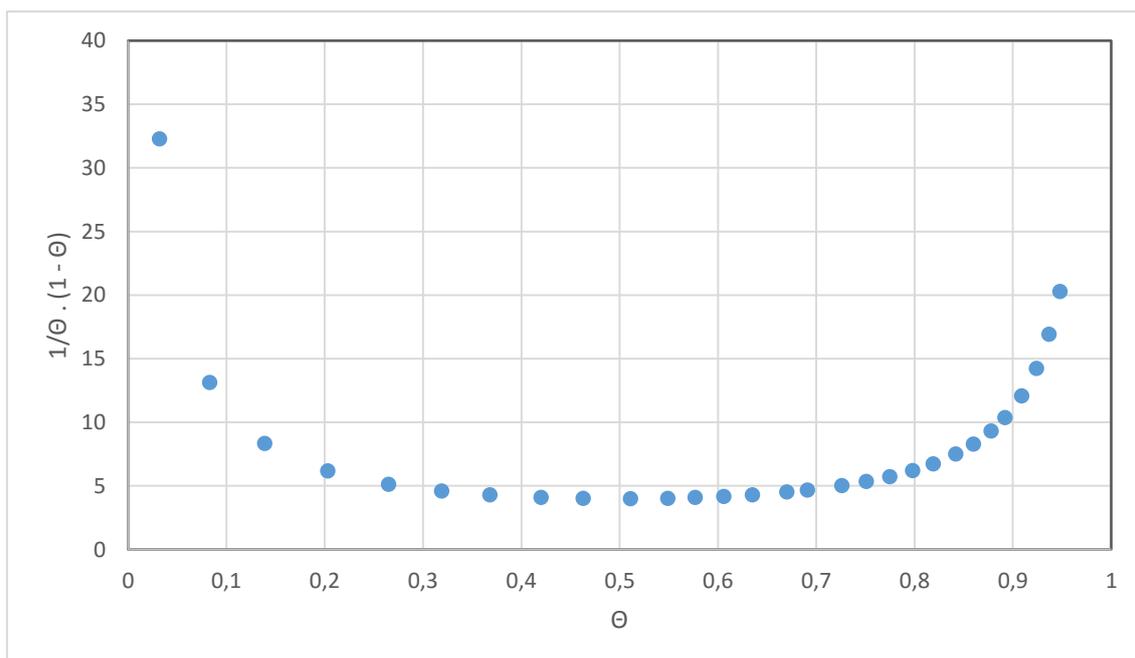
Fonte: Autor (2016).

**Figura H7A** – Erro relativo para a interação do complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)](PF<sub>6</sub>) com AuNPs<sup>n-</sup> (primeira medida).



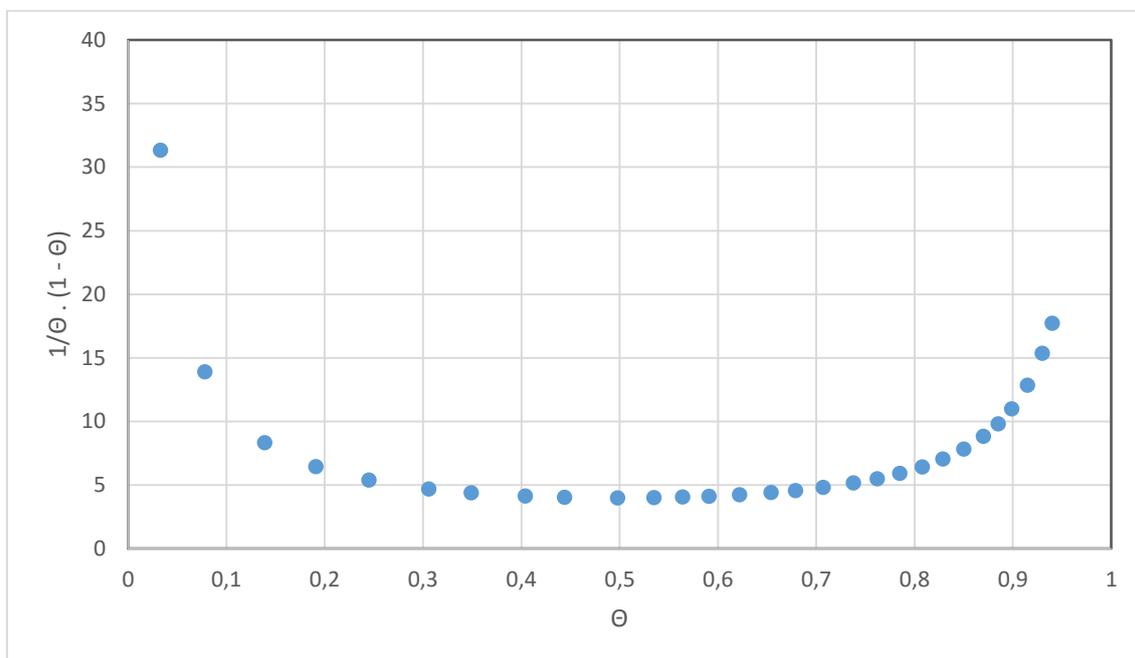
Fonte: Autor (2016).

**Figura H7B** – Erro relativo para a interação do complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)](PF<sub>6</sub>) com AuNPs<sup>n-</sup> (segunda medida).



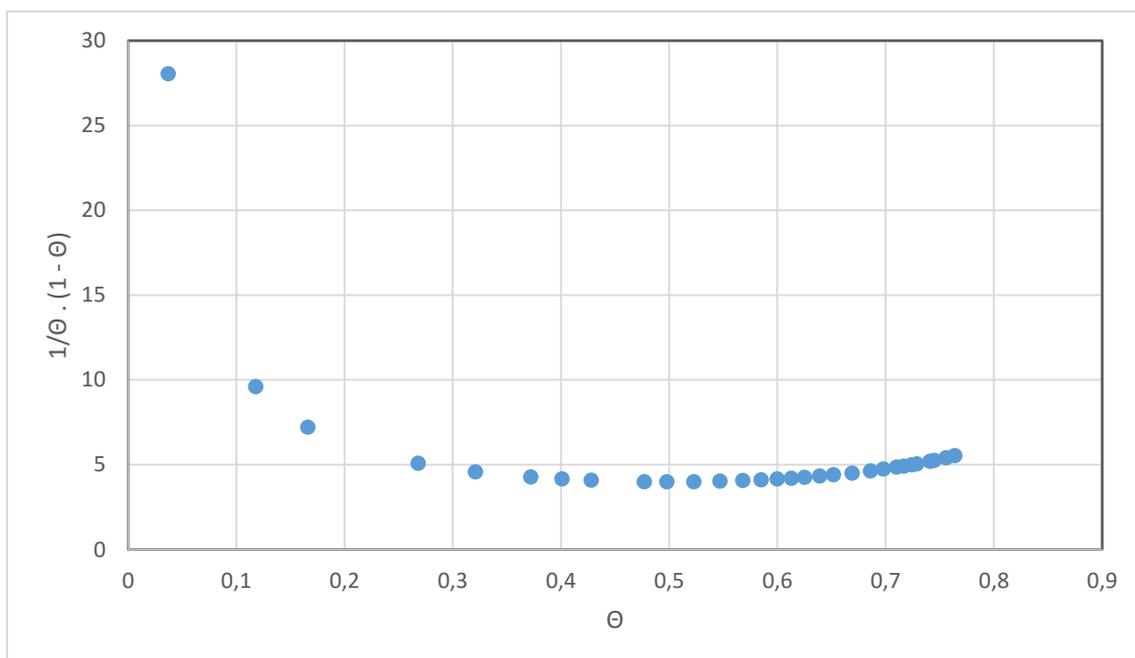
Fonte: Autor (2016).

**Figura H7C** – Erro relativo para a interação do complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)](PF<sub>6</sub>) com AuNPs<sup>n-</sup> (terceira medida).



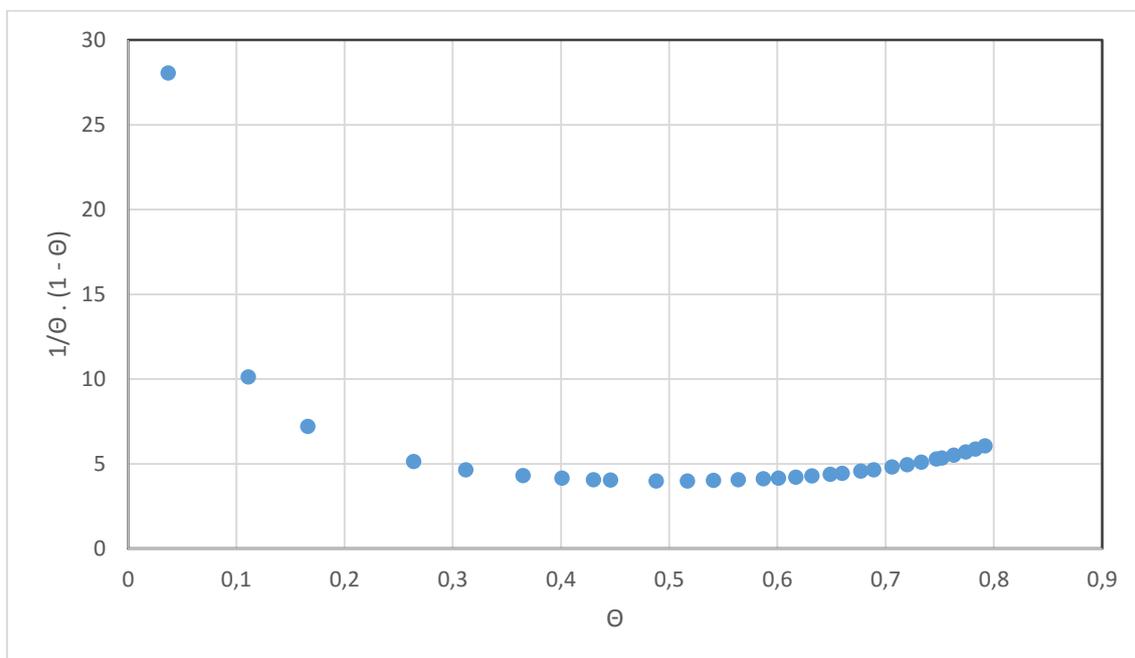
Fonte: Autor (2016).

**Figura H8A** – Erro relativo para a interação do complexo {TPyP[RuCl(dppb)(bipy)]<sub>4</sub>}(PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub> com AuNPs<sup>n-</sup> (primeira medida).



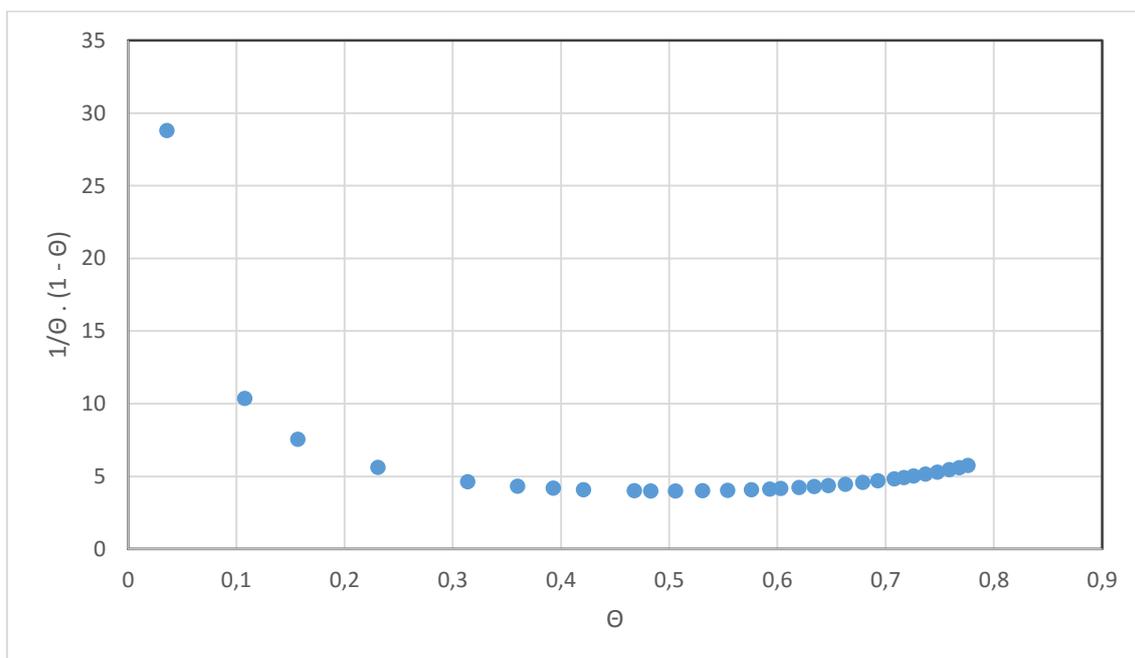
Fonte: Autor (2016).

**Figura H8B** – Erro relativo para a interação do complexo  $\{\text{TPyP}[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})]_4\}(\text{PF}_6)_4$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (segunda medida).



Fonte: Autor (2016).

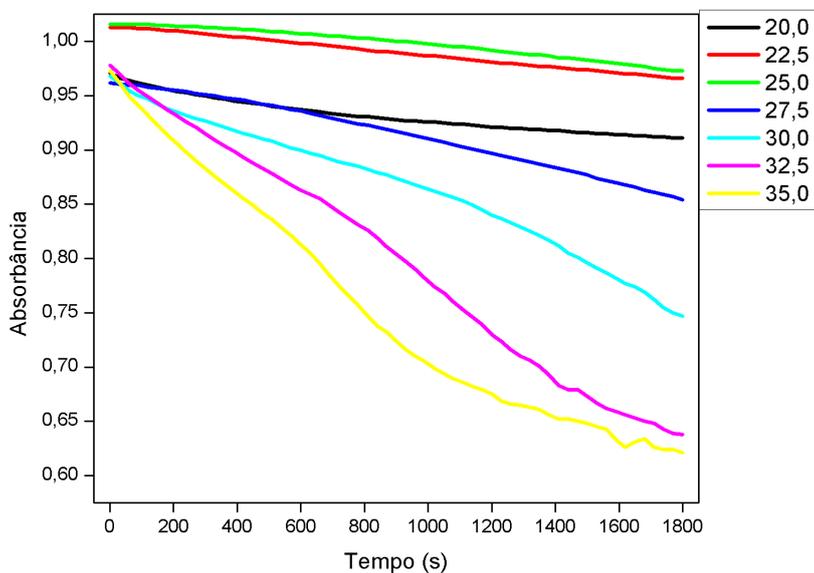
**Figura H8C** – Erro relativo para a interação do complexo  $\{\text{TPyP}[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})]_4\}(\text{PF}_6)_4$  com  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  (terceira medida).



Fonte: Autor (2016).

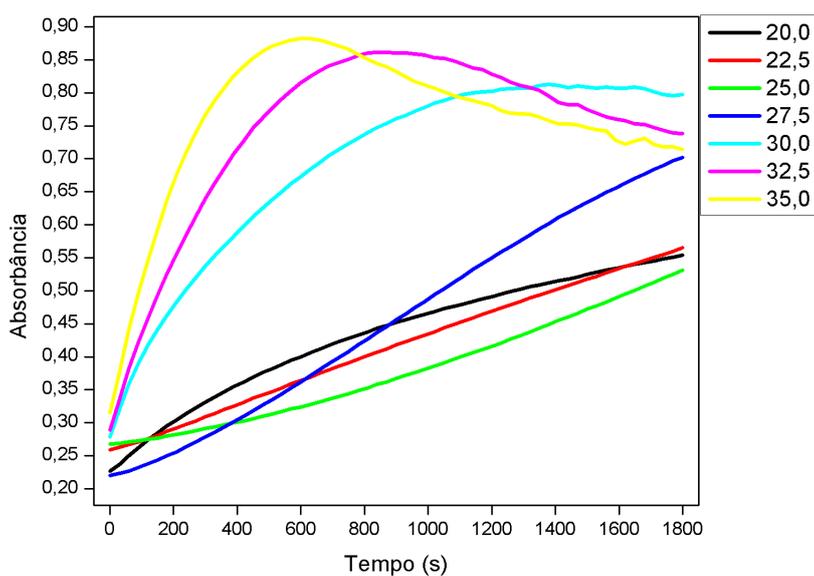
### Apêndice I – Cinética de Interação para os agregados $M^{n+}/AuNPs^{n-}$

**Figura 11A:** Cinética de interação entre o complexo  $[Fe(bipy)_3]Cl_2$  e as  $AuNPs^{n-}$  via Uv-vis para a banda de 520 nm com variação de temperatura ( $^{\circ}C$ ). (Concentração:  $10^{-5} mol L^{-1}$ ).



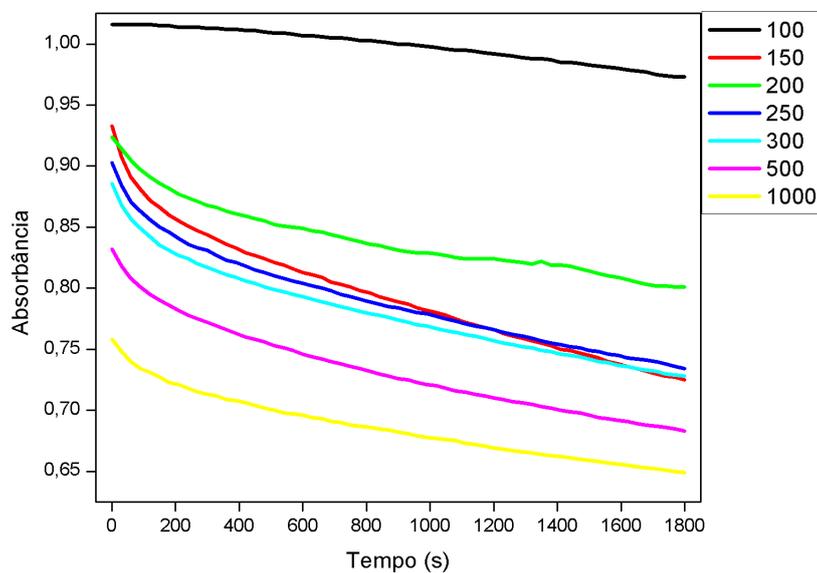
Fonte: Autor (2016).

**Figura 11B:** Cinética de interação entre o complexo  $[Fe(bipy)_3]Cl_2$  e as  $AuNPs^{n-}$  via Uv-vis para a banda de 625 nm com variação de temperatura ( $^{\circ}C$ ). (Concentração:  $10^{-5} mol L^{-1}$ ).



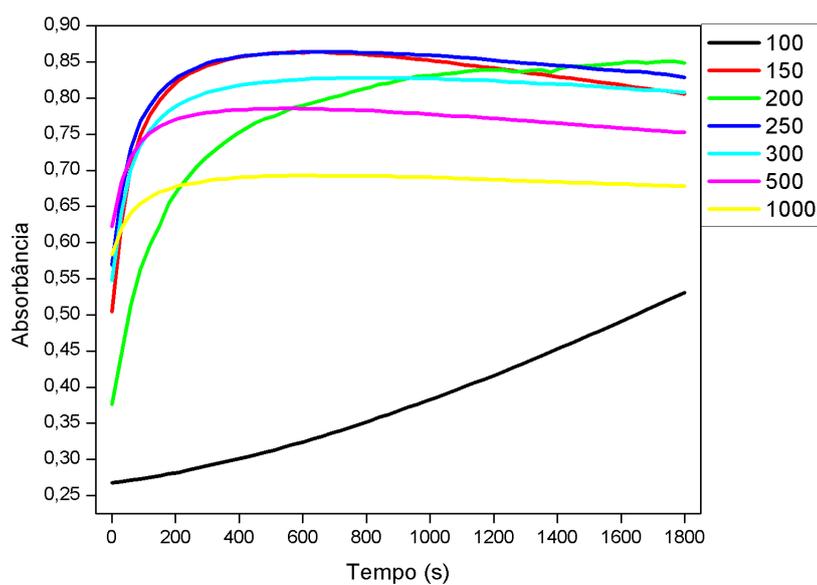
Fonte: Autor (2016).

**Figura 11C:** Cinética de interação entre o complexo  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$  e as  $\text{AuNPs}^{\text{n}^-}$  via Uv-vis para a banda de 520 nm com variação de concentração ( $\mu\text{L}$ ). (Temperatura:  $25,0\text{ }^\circ\text{C}$ ).



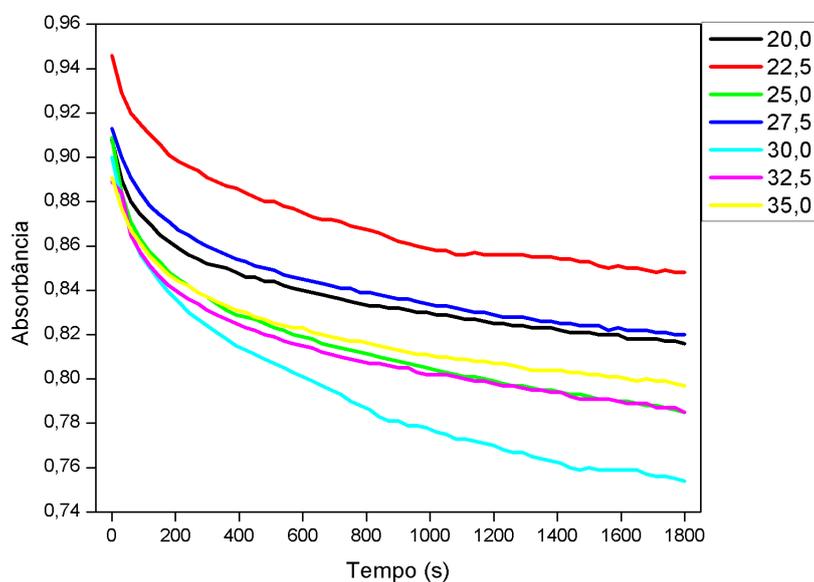
Fonte: Autor (2016).

**Figura 11D:** Cinética de interação entre o complexo  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$  e as  $\text{AuNPs}^{\text{n}^-}$  via Uv-vis para a banda de 625 nm com variação de concentração ( $\mu\text{L}$ ). (Temperatura:  $25,0\text{ }^\circ\text{C}$ ).



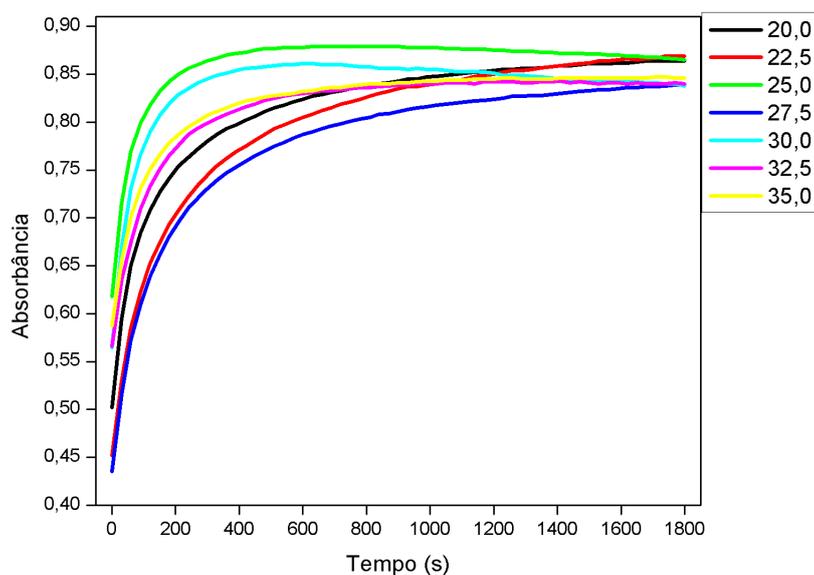
Fonte: Autor (2016).

**Figura I2A:** Cinética de interação entre o complexo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$  e as  $\text{AuNPs}^{\text{D}^-}$  via Uv-vis para a banda de 520 nm com variação de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ). (Concentração:  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ).



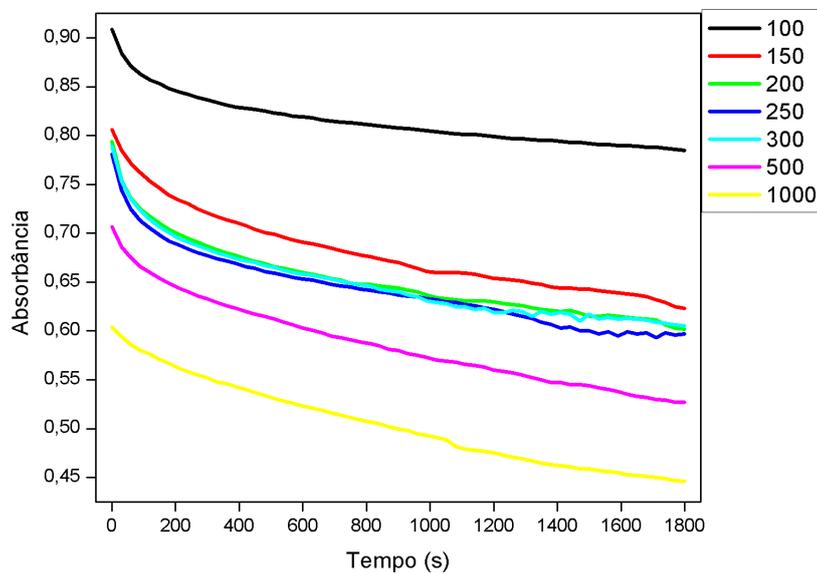
Fonte: Autor (2016).

**Figura I2B:** Cinética de interação entre o complexo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$  e as  $\text{AuNPs}^{\text{D}^-}$  via Uv-vis para a banda de 625 nm com variação de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ). (Concentração:  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ).



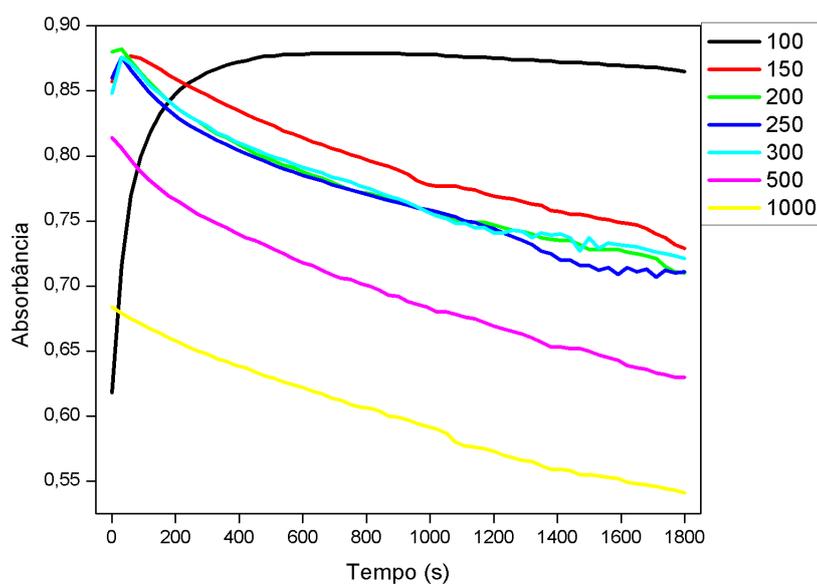
Fonte: Autor (2016).

**Figura I2C:** Cinética de interação entre o complexo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$  e as  $\text{AuNPs}^{\text{D-}}$  via Uv-vis para a banda de 520 nm com variação de concentração ( $\mu\text{L}$ ). (Temperatura:  $25,0\text{ }^\circ\text{C}$ ).



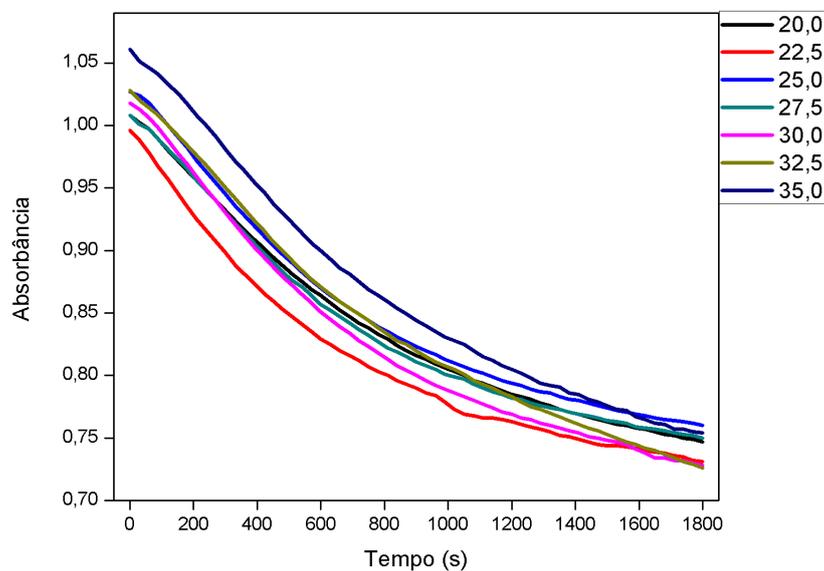
Fonte: Autor (2016).

**Figura I2D:** Cinética de interação entre o complexo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$  e as  $\text{AuNPs}^{\text{D-}}$  via Uv-vis para a banda de 625 nm com variação de concentração ( $\mu\text{L}$ ). (Temperatura:  $25,0\text{ }^\circ\text{C}$ ).



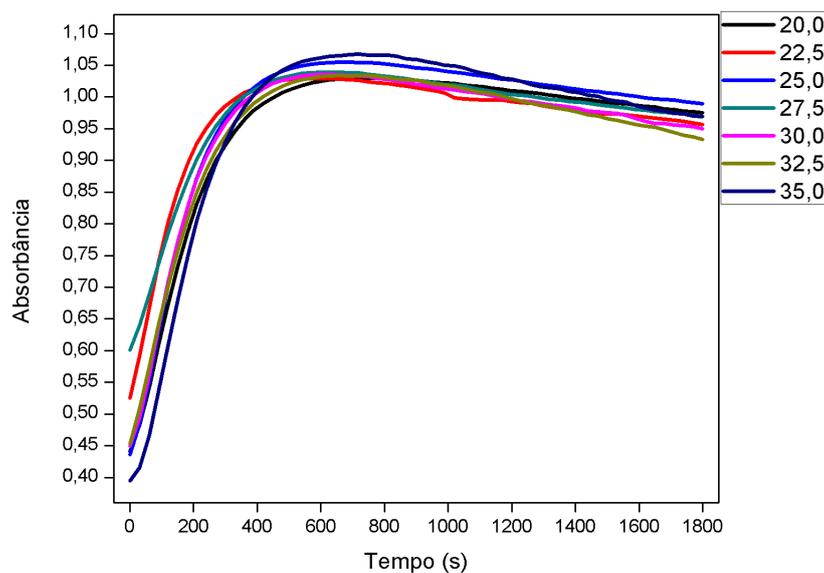
Fonte: Autor (2016).

**Figura I3A:** Cinética de interação entre o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$  e as  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  via Uv-vis para a banda de 520 nm com variação de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ). (Concentração:  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ).



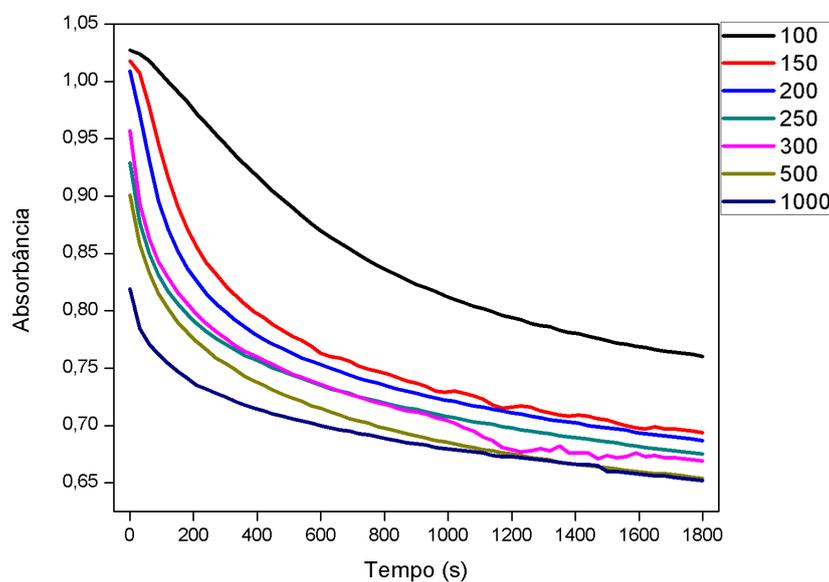
Fonte: Autor (2016).

**Figura I3B:** Cinética de interação entre o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$  e as  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  via Uv-vis para a banda de 625 nm com variação de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ). (Concentração:  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ).



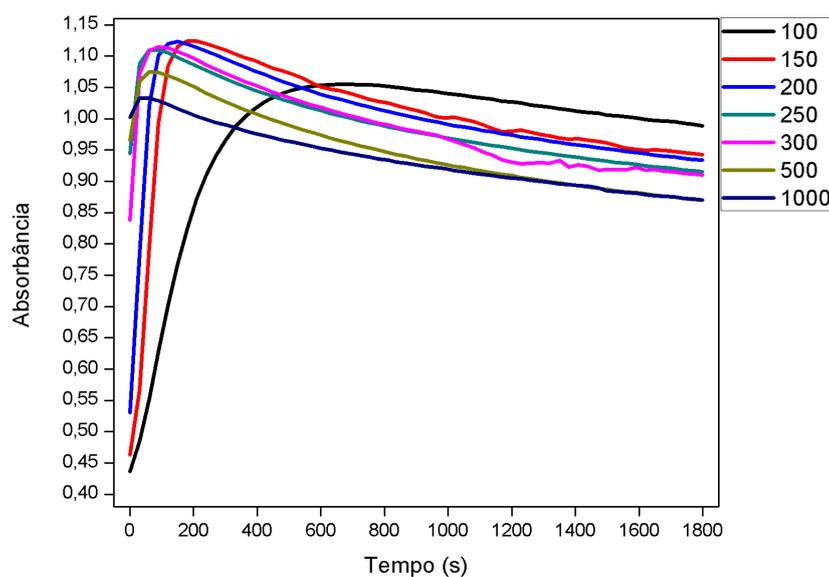
Fonte: Autor (2016).

**Figura I3C:** Cinética de interação entre o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$  e as  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  via Uv-vis para a banda de 520 nm com variação de concentração ( $\mu\text{L}$ ). (Temperatura:  $25,0\text{ }^\circ\text{C}$ ).



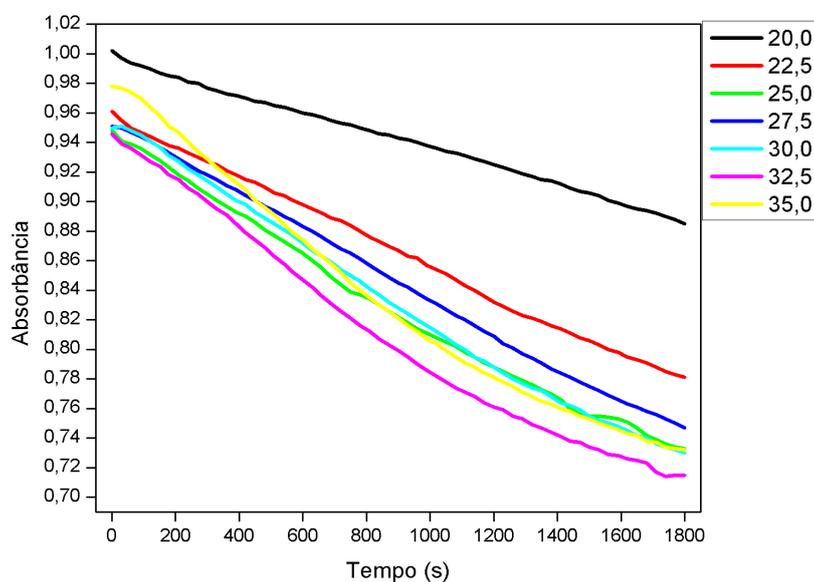
Fonte: Autor (2016).

**Figura I3D:** Cinética de interação entre o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$  e as  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  via Uv-vis para a banda de 625 nm com variação de concentração ( $\mu\text{L}$ ). (Temperatura:  $25,0\text{ }^\circ\text{C}$ ).



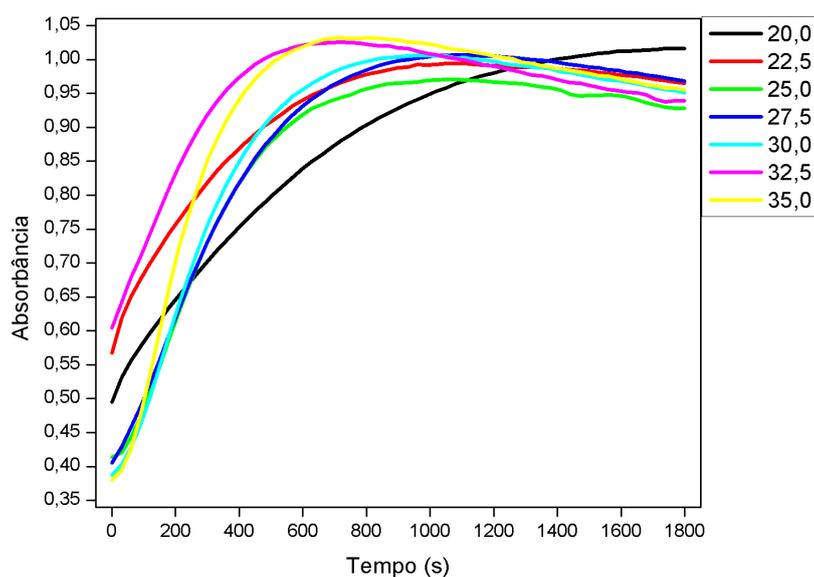
Fonte: Autor (2016).

**Figura I4A:** Cinética de interação entre o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{tbpy})]\text{PF}_6$  e as  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  via Uv-vis para a banda de 520 nm com variação de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ). (Concentração:  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ).



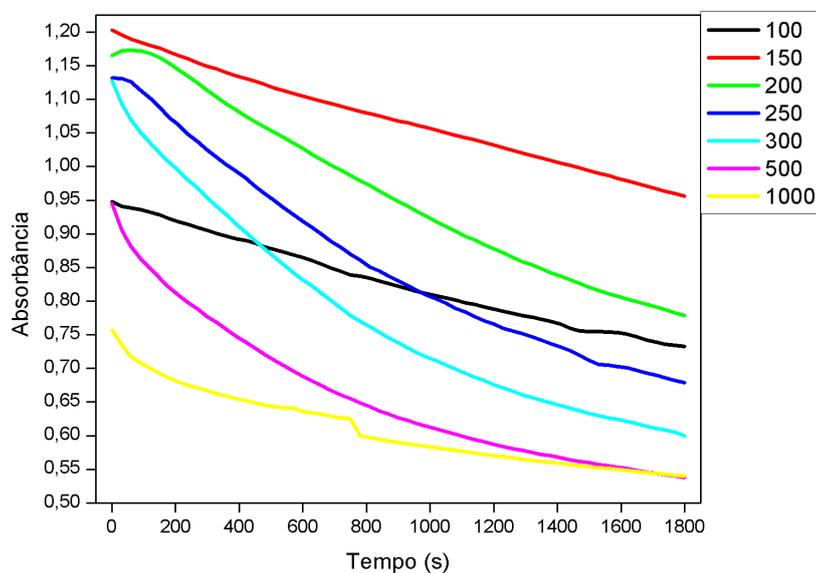
Fonte: Autor (2016).

**Figura I4B:** Cinética de interação entre o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{tbpy})]\text{PF}_6$  e as  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  via Uv-vis para a banda de 625 nm com variação de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ). (Concentração:  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ).



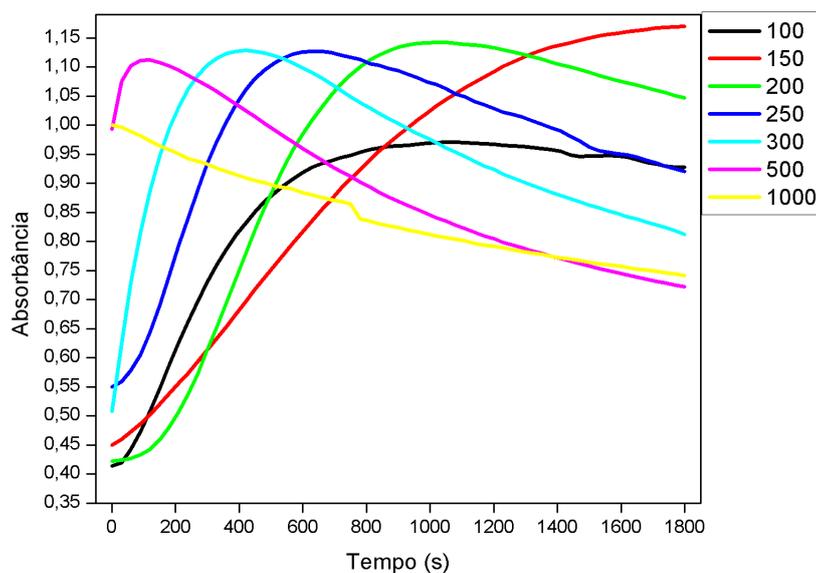
Fonte: Autor (2016).

**Figura I4C:** Cinética de interação entre o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{tbpy})]\text{PF}_6$  e as  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  via Uv-vis para a banda de 520 nm com variação de concentração ( $\mu\text{L}$ ). (Temperatura:  $25,0\text{ }^\circ\text{C}$ ).



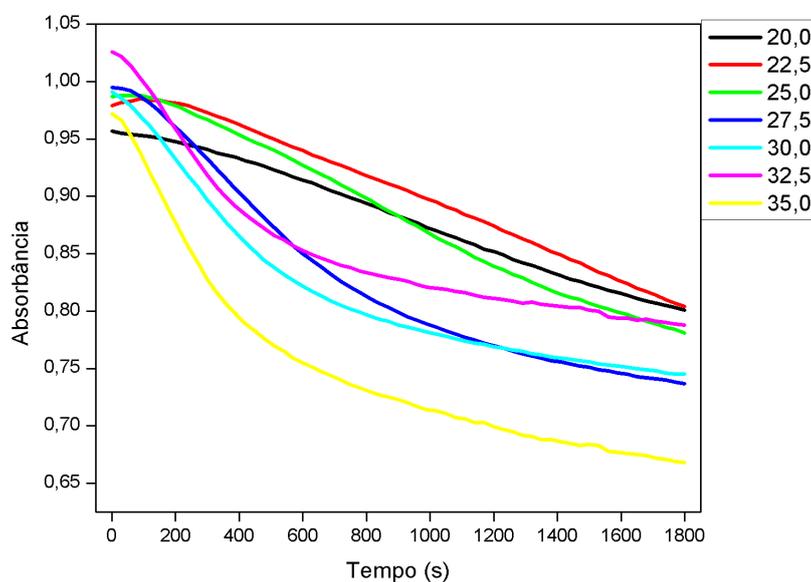
Fonte: Autor (2016).

**Figura I4D:** Cinética de interação entre o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{tbpy})]\text{PF}_6$  e as  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  via Uv-vis para a banda de 625 nm com variação de concentração ( $\mu\text{L}$ ). (Temperatura:  $25,0\text{ }^\circ\text{C}$ ).



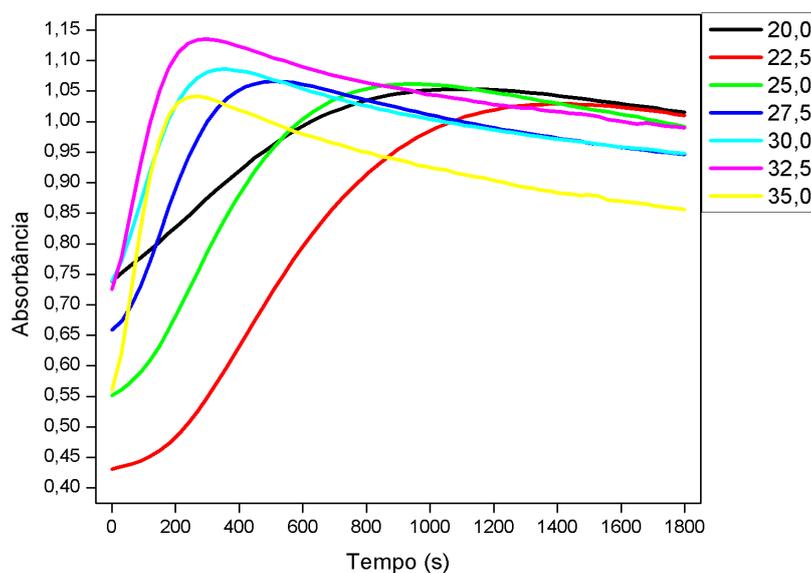
Fonte: Autor (2016).

**Figura I5A:** Cinética de interação entre o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{mepy})]\text{PF}_6$  e as  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  via Uv-vis para a banda de 520 nm com variação de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ). (Concentração:  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ).



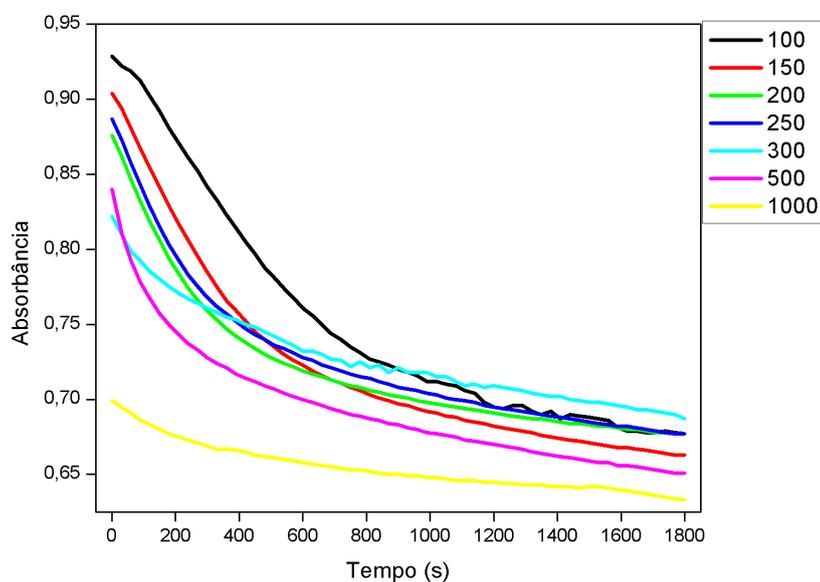
Fonte: Autor (2016).

**Figura I5B:** Cinética de interação entre o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{mepy})]\text{PF}_6$  e as  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  via Uv-vis para a banda de 625 nm com variação de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ). (Concentração:  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ).



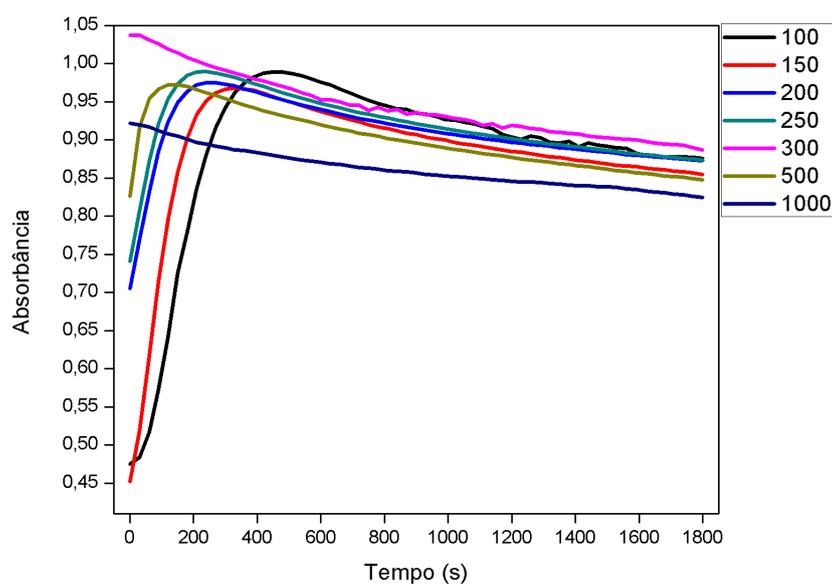
Fonte: Autor (2016).

**Figura I5C:** Cinética de interação entre o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{mepy})]\text{PF}_6$  e as  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  via Uv-vis para a banda de 520 nm com variação de concentração ( $\mu\text{L}$ ). (Temperatura:  $25,0\text{ }^\circ\text{C}$ ).



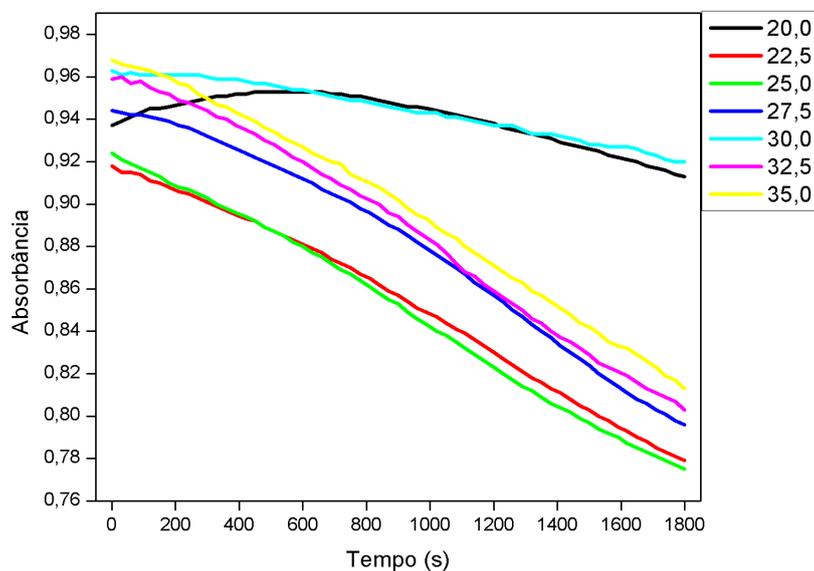
Fonte: Autor (2016).

**Figura I5D:** Cinética de interação entre o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{mepy})]\text{PF}_6$  e as  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  via Uv-vis para a banda de 625 nm com variação de concentração ( $\mu\text{L}$ ). (Temperatura:  $25,0\text{ }^\circ\text{C}$ ).



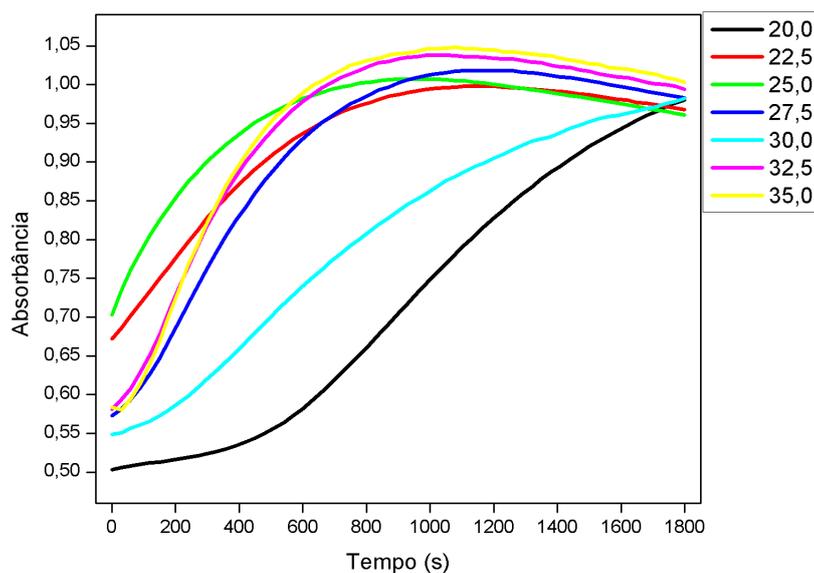
Fonte: Autor (2016).

**Figura I6A:** Cinética de interação entre o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{vpy})]\text{PF}_6$  e as  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  via Uv-vis para a banda de 520 nm com variação de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ). (Concentração:  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ).



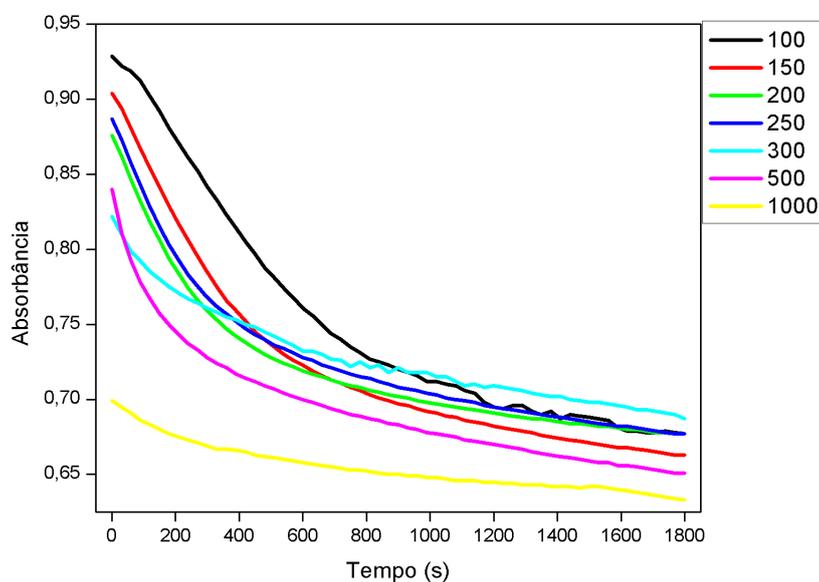
Fonte: Autor (2016).

**Figura I6B:** Cinética de interação entre o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{vpy})]\text{PF}_6$  e as  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  via Uv-vis para a banda de 625 nm com variação de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ). (Concentração:  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ).



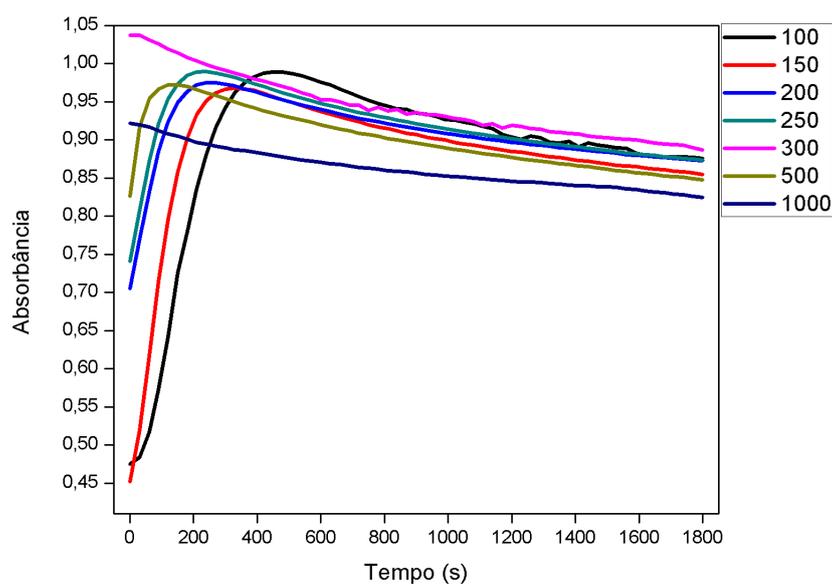
Fonte: Autor (2016).

**Figura I6C:** Cinética de interação entre o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{mepy})]\text{PF}_6$  e as  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  via Uv-vis para a banda de 520 nm com variação de concentração ( $\mu\text{L}$ ). (Temperatura:  $25,0\text{ }^\circ\text{C}$ ).



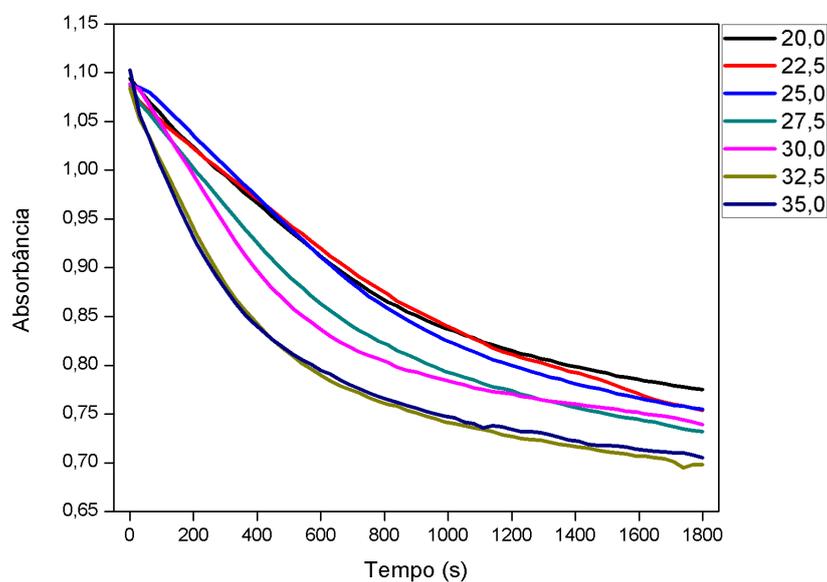
Fonte: Autor (2016).

**Figura I6D:** Cinética de interação entre o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{mepy})]\text{PF}_6$  e as  $\text{AuNPs}^{\text{n-}}$  via Uv-vis para a banda de 625 nm com variação de concentração ( $\mu\text{L}$ ). (Temperatura:  $25,0\text{ }^\circ\text{C}$ ).



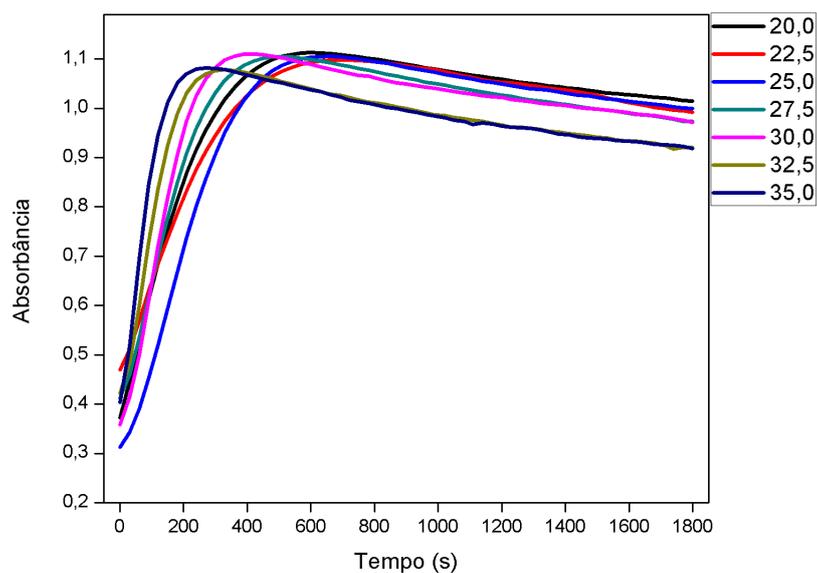
Fonte: Autor (2016).

**Figura I7A:** Cinética de interação entre o complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)]PF<sub>6</sub> e as AuNPs<sup>n-</sup> via Uv-vis para a banda de 520 nm com variação de temperatura (°C). (Concentração: 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>).



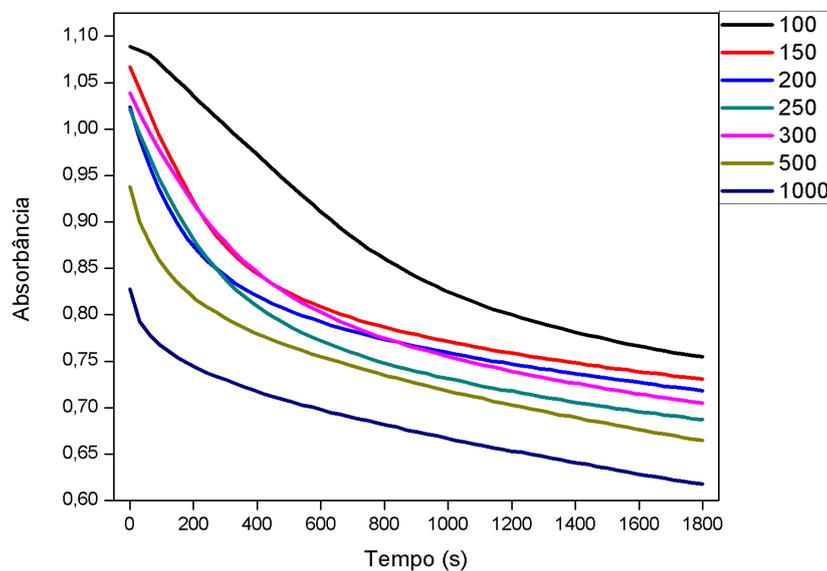
Fonte: Autor (2016).

**Figura I7B:** Cinética de interação entre o complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)]PF<sub>6</sub> e as AuNPs<sup>n-</sup> via Uv-vis para a banda de 625 nm com variação de temperatura (°C). (Concentração: 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>).



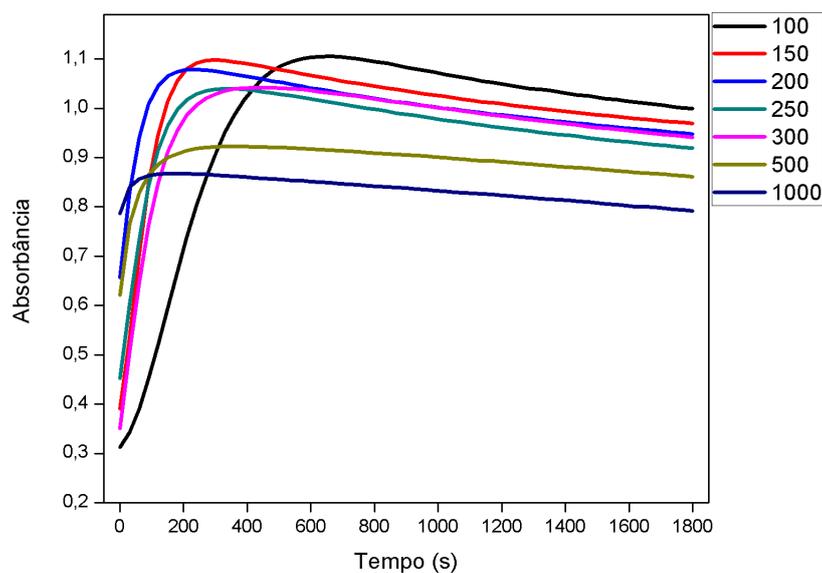
Fonte: Autor (2016).

**Figura I7C:** Cinética de interação entre o complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)]PF<sub>6</sub> e as AuNPs<sup>n-</sup> via Uv-vis para a banda de 520 nm com variação de concentração (μL). (Temperatura: 25,0 °C).



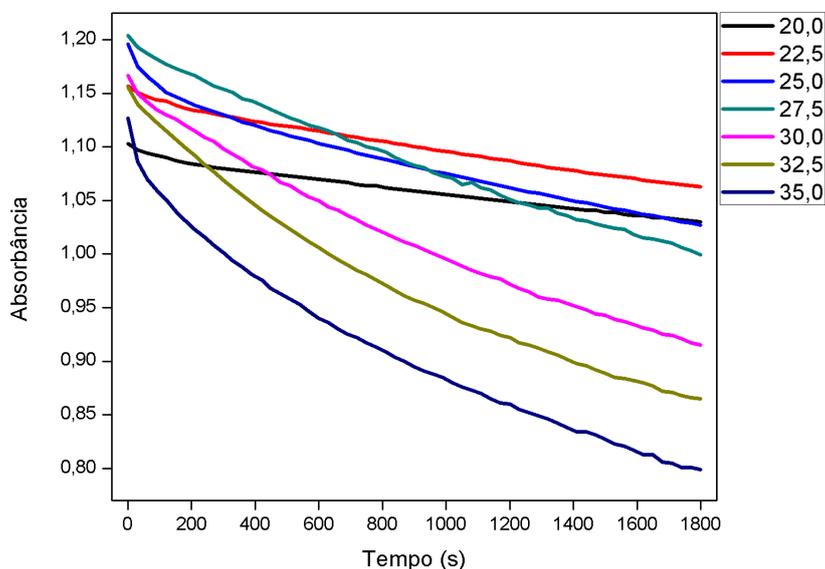
Fonte: Autor (2016).

**Figura I7D:** Cinética de interação entre o complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)]PF<sub>6</sub> e as AuNPs<sup>n-</sup> via Uv-vis para a banda de 625 nm com variação de concentração (μL). (Temperatura: 25,0 °C).



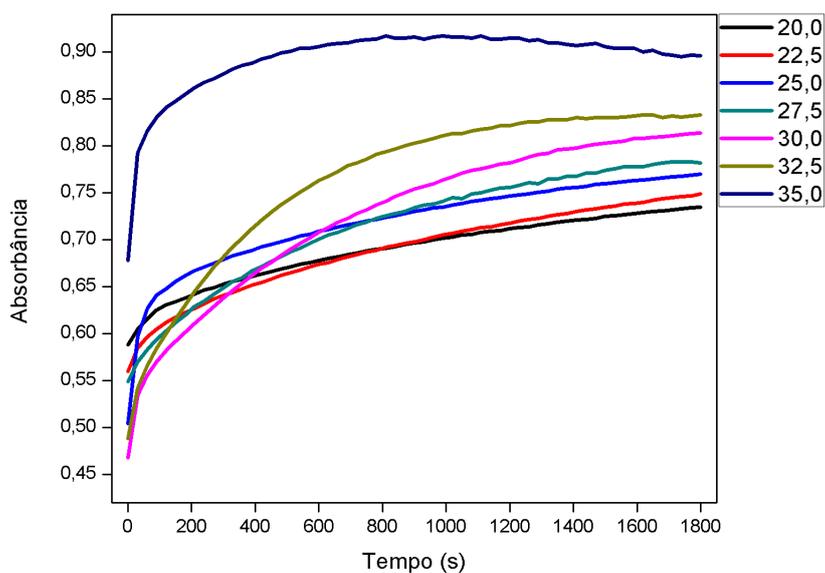
Fonte: Autor (2016).

**Figura 18A:** Cinética de interação entre o complexo  $\{TPyP[RuCl(dppb)(bipy)]_4\}(PF_6)_4$  e as AuNPs<sup>n-</sup> via Uv-vis para a banda de 520 nm com variação de temperatura (°C). (Concentração:  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>).



Fonte: Autor (2016).

**Figura 18B:** Cinética de interação entre o complexo  $\{TPyP[RuCl(dppb)(bipy)]_4\}(PF_6)_4$  e as AuNPs<sup>n-</sup> via Uv-vis para a banda de 625 nm com variação de temperatura (°C). (Concentração:  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>).



Fonte: Autor (2016).

### Apêndice J – Parâmetros Físico-Químicos Calculados

**Tabela J1:**  $k$  de velocidade calculados no comprimento de onda de 520 nm com adição de alíquotas constante. Unidade de  $k$ :  $s^{-1}$ .

T (°C)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
	( $10^{-4}$ )	( $10^{-4}$ )	( $10^{-4}$ )	( $10^{-4}$ )	( $10^{-4}$ )	( $10^{-4}$ )	( $10^{-4}$ )	( $10^{-4}$ )
20,0	3,15	0,95	1,08	0,67	2,75	0,16	4,56	0,31
22,5	3,73	1,09	1,21	1,06	2,78	0,33	4,78	0,44
25,0	3,96	1,36	1,37	1,45	3,14	0,52	5,28	0,74
27,5	4,04	1,61	2,98	1,60	3,82	0,69	6,04	0,99
30,0	4,88	2,35	3,68	1,68	4,91	1,07	6,67	1,48
32,5	5,98	3,21	4,25	1,83	6,58	2,11	7,49	2,20
35,0	6,47	3,52	5,87	2,07	7,06	3,19	9,30	2,44

Fonte: Dados de Pesquisa (2016).

**Tabela J2:**  $k$  de velocidade calculados no comprimento de onda de 625 nm com adição de alíquotas constante para o período de floculação. Unidade de  $k$ :  $s^{-1}$ .

T (°C)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
	( $10^{-3}$ )	( $10^{-3}$ )	( $10^{-3}$ )	( $10^{-3}$ )	( $10^{-3}$ )	( $10^{-3}$ )	( $10^{-3}$ )	
20,0	1,67	0,54	5,36	1,09	2,86	0,42	3,65	-
22,5	2,00	1,25	1,25	1,24	4,32	0,60	3,83	-
25,0	2,54	1,37	1,37	1,98	4,56	0,89	4,91	-
27,5	2,90	1,68	1,68	2,03	5,57	1,44	5,31	-
30,0	3,39	1,80	1,80	2,15	5,84	4,69	5,63	-
32,5	3,89	2,71	2,71	2,70	6,05	5,02	5,67	-
35,0	4,20	3,45	3,45	3,87	8,22	6,08	5,69	-

Fonte: Dados de Pesquisa (2016).

**Tabela J3:**  $k$  de velocidade calculados no comprimento de onda de 625 nm com adição de alíquotas constante para o período de agregação. Unidade de  $k$ :  $s^{-1}$ .

T (°C)	(3) ( $10^{-4}$ )	(4) ( $10^{-5}$ )	(5) ( $10^{-4}$ )	(6) ( $10^{-5}$ )	(7) ( $10^{-4}$ )	(8) ( $10^{-4}$ )	(9) ( $10^{-4}$ )	(10)
20,0	0,64	4,36	0,64	-	0,91	-	-	-
22,5	0,78	5,36	0,65	-	0,93	-	-	-
25,0	0,83	6,69	0,79	-	1,07	-	-	-
27,5	0,87	6,78	1,13	6,69	1,22	-	-	-
30,0	1,02	7,54	1,44	8,29	1,37	-	-	-
32,5	1,23	8,13	1,52	8,36	1,40	1,98	-	-
35,0	1,43	8,79	1,81	9,96	1,56	2,51	-	-

Fonte: Dados de Pesquisa (2016).

**Tabela J4:**  $k$  de velocidade calculados no comprimento de onda de 520 nm a temperatura constante. Unidade de  $k$ :  $s^{-1}$ .

[ ] ( $\mu$ L)	(3) ( $10^{-3}$ )	(4) ( $10^{-4}$ )	(5) ( $10^{-4}$ )	(6) ( $10^{-4}$ )	(7) ( $10^{-3}$ )	(8) ( $10^{-4}$ )	(9) ( $10^{-3}$ )
150	1,00	2,39	4,55	1,27	0,61	3,63	0,56
200	1,25	3,10	5,37	2,60	0,73	4,43	0,88
250	1,92	3,70	5,54	3,59	0,80	5,66	1,01
300	2,27	4,15	4,90	4,30	0,84	6,01	1,56
500	1,63	5,84	1,17	5,70	1,10	6,84	1,62
1000	1,41	7,17	1,33	6,24	1,44	7,68	1,72

Fonte: Dados de Pesquisa (2016).

**Tabela J5:**  $k$  de velocidade calculados no comprimento de onda de 625 nm a temperatura constante para o período de floculação. Unidade de  $k$ :  $s^{-1}$ .

$[\ ]$ ( $\mu\text{L}$ )	(3) ( $10^{-3}$ )	(4) ( $10^{-3}$ )	(5) ( $10^{-3}$ )	(6) ( $10^{-3}$ )	(7)	(8) ( $10^{-5}$ )	(9)
150	6,81	2,57	4,67	1,08	-	-	-
200	-	3,09	2,93	1,90	-	2,02	-
250	-	3,31	2,89	2,19	-	2,41	-
300	-	3,09	-	6,85	-	3,87	-
500	-	-	-	-	-	4,26	-
1000	-	-	-	-	-	5,84	-

Fonte: Dados de Pesquisa (2016).

**Tabela J6:**  $k$  de velocidade calculados no comprimento de onda de 625 nm a temperatura constante para o período de agregação. Unidade de  $k$ :  $s^{-1}$ .

$[\ ]$ ( $\mu\text{L}$ )	(3) ( $10^{-4}$ )	(4) ( $10^{-4}$ )	(5) ( $10^{-4}$ )	(6) ( $10^{-4}$ )	(7) ( $10^{-4}$ )	(8) ( $10^{-3}$ )	(9) ( $10^{-4}$ )
150	1,51	1,20	1,24	-	0,36	2,05	1,53
200	1,81	1,22	1,21	1,35	0,58	3,22	1,77
250	1,90	1,43	1,19	2,00	0,81	5,38	2,92
300	1,97	1,54	1,78	2,93	0,98	5,45	3,14
500	2,04	3,95	1,38	2,91	1,08	5,77	3,29
1000	2,13	2,52	1,29	3,50	1,09	7,39	3,52

Fonte: Dados de Pesquisa (2016).

**Tabela J7:** Parâmetros Físico-Químicos calculados no comprimento de onda de 520 nm. (T = 25 °C).

Complexo	<i>A</i>	<i>E<sub>a</sub></i> (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (J mol <sup>-1</sup> )	<i>K<sub>eq</sub></i>
(3)	712,4	35,684	19,401	33,385	46,9	3,99 x 10 <sup>-4</sup>
(4)	3,98 x 10 <sup>8</sup>	71,039	21,951	68,560	156,3	1,42 x 10 <sup>-4</sup>
(5)	7,24 x 10 <sup>10</sup>	83,075	21,086	80,596	199,6	2,02 x 10 <sup>-4</sup>
(6)	4,66	25,836	21,920	23,357	4,8	1,44 x 10 <sup>-4</sup>
(7)	5,6 x 10 <sup>6</sup>	58,451	19,905	55,972	121,0	3,27 x 10 <sup>-4</sup>
(8)	4,7 x 10 <sup>20</sup>	142,651	24,672	140,172	395,7	1,29 x 10 <sup>-4</sup>
(9)	132,38	30,746	18,634	28,267	32,3	5,44 x 10 <sup>-4</sup>
(10)	6,6 x 10 <sup>14</sup>	108,371	23,779	105,892	275,4	6,82 x 10 <sup>-5</sup>

Fonte: Dados de Pesquisa (2016).

**Tabela J8:** Parâmetros Físico-Químicos calculados no comprimento de onda de 625 nm para o período de floculação. (T = 25 °C).

Complexo	<i>A</i>	<i>E<sub>a</sub></i> (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (J mol <sup>-1</sup> )	<i>K<sub>eq</sub></i>
(3)	4,4 x 10 <sup>5</sup>	47,147	14,395	44,668	99,7	2,4 x 10 <sup>-3</sup>
(4)	2,3 x 10 <sup>8</sup>	63,936	16,219	61,457	151,7	1,4 x 10 <sup>-3</sup>
(5)	2,3 x 10 <sup>8</sup>	63,967	16,220	63,967	151,8	1,4 x 10 <sup>-3</sup>
(6)	1,1 x 10 <sup>8</sup>	61,871	15,954	59,392	145,7	5,9 x 10 <sup>-4</sup>
(7)	4,4 x 10 <sup>6</sup>	51,398	13,492	48,919	118,8	4,3 x 10 <sup>-3</sup>
(8)	1,0 x 10 <sup>22</sup>	142,768	17,124	140,289	413,1	1,0 x 10 <sup>-3</sup>
(9)	82,5	24,469	13,529	21,990	28,4	4,3 x 10 <sup>-3</sup>
(10)	-	-	-	-	-	-

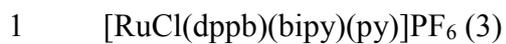
Fonte: Dados de Pesquisa (2016).

**Tabela J9:** Parâmetros Físico-Químicos calculados no comprimento de onda de 625 nm para o período de agregação. (T = 25 °C).

Complexo	<i>A</i>	<i>E<sub>a</sub></i> (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (J mol <sup>-1</sup> )	<i>K<sub>eq</sub></i>
(3)	467,17	38,462	23,224	35,983	42,8	8,53 x 10 <sup>-5</sup>
(4)	60,5	34,341	24,171	31,862	25,8	5,83 x 10 <sup>-5</sup>
(5)	8,32 x 10 <sup>6</sup>	62,877	23,378	60,398	124,2	8,02 x 10 <sup>-3</sup>
(6)	-	-	-	-	-	-
(7)	5,8	26,981	22,622	24,502	6,3	2,44 x 10 <sup>-4</sup>
(8)	-	-	-	-	-	-
(9)	-	-	-	-	-	-
(10)	-	-	-	-	-	-

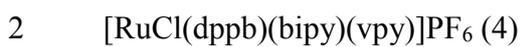
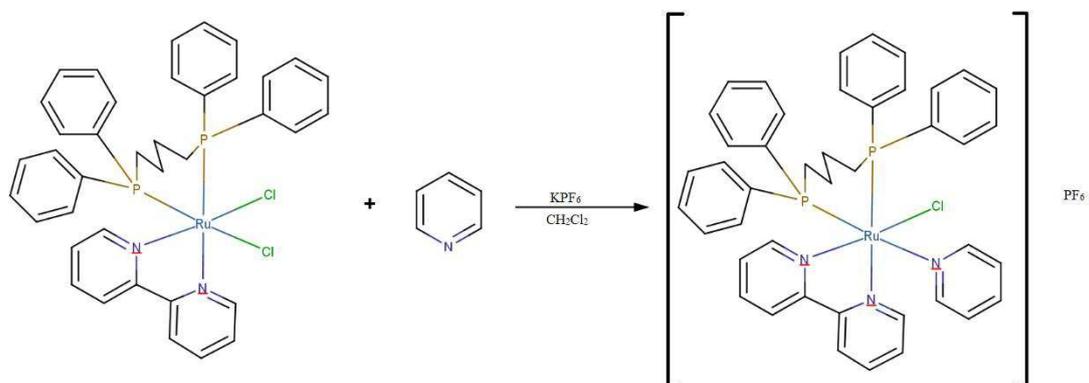
Fonte: Dados de Pesquisa (2016).

## Apêndice K – Características dos complexos metálicos utilizados



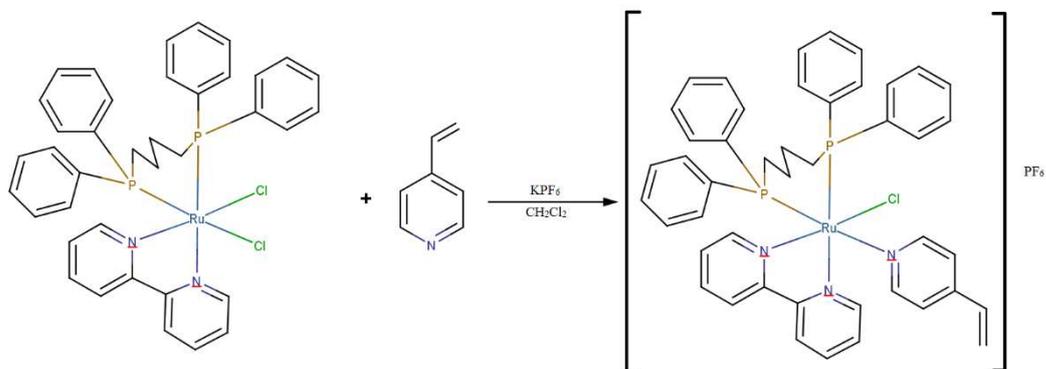
Massa Molar:  $943,23 \text{ g mol}^{-1}$

Esquema de Reação:



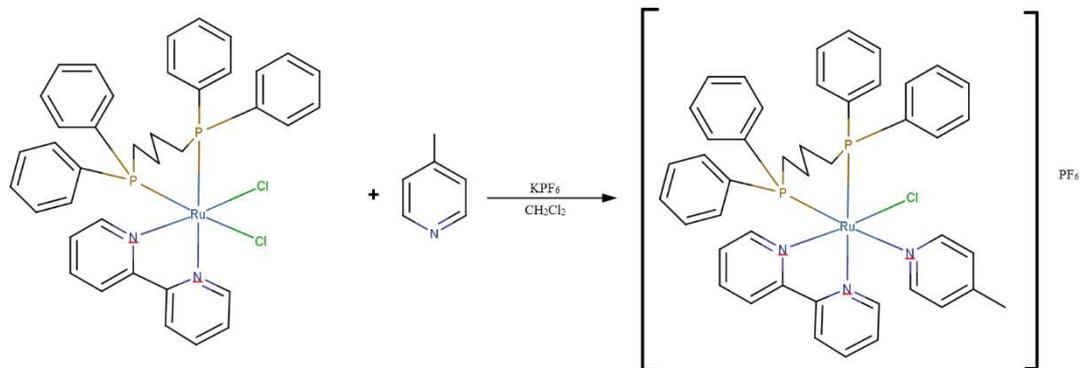
Massa Molar:  $969,27 \text{ g mol}^{-1}$

Esquema de Reação:

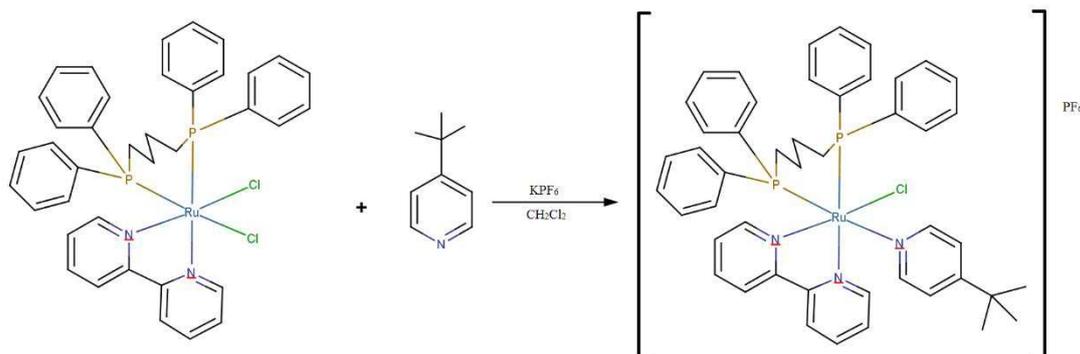


3  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{mepy})]\text{PF}_6$  (5)Massa Molar:  $957,26 \text{ g mol}^{-1}$ 

Esquema de Reação:

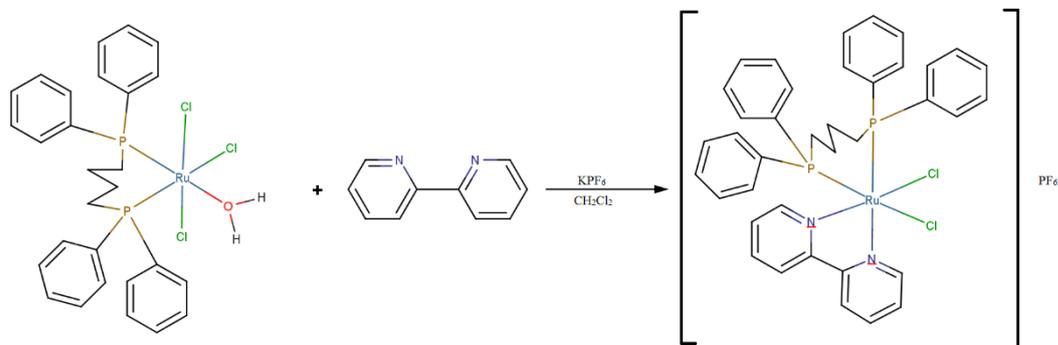
4  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{tbpy})]\text{PF}_6$  (6)Massa Molar:  $999,34 \text{ g mol}^{-1}$ 

Esquema de Reação:

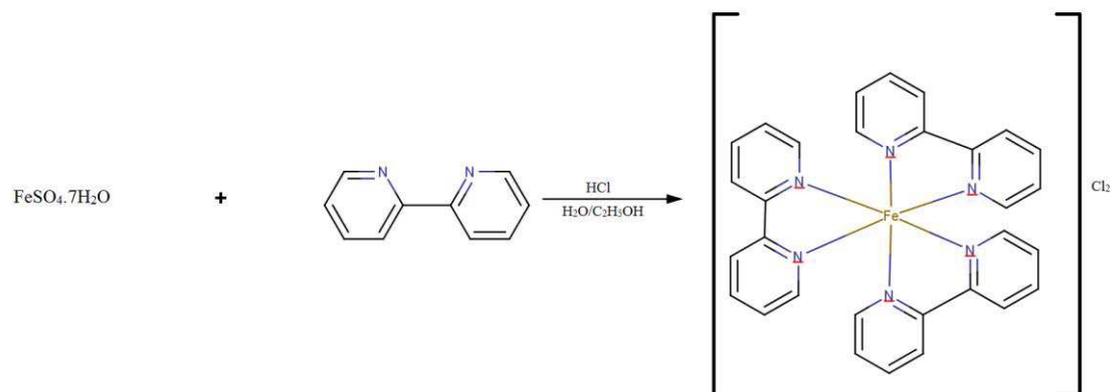


5 *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)]PF<sub>6</sub> (7)Massa Molar: 899,59 g mol<sup>-1</sup>

Esquema de Reação:

6 [Fe(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> (8)Massa Molar: 595,29 g mol<sup>-1</sup>

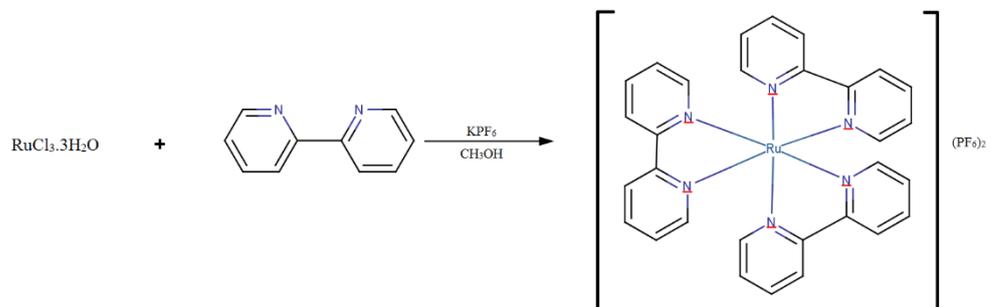
Esquema de Reação:



7  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$  (9)

Massa Molar:  $859,53 \text{ g mol}^{-1}$

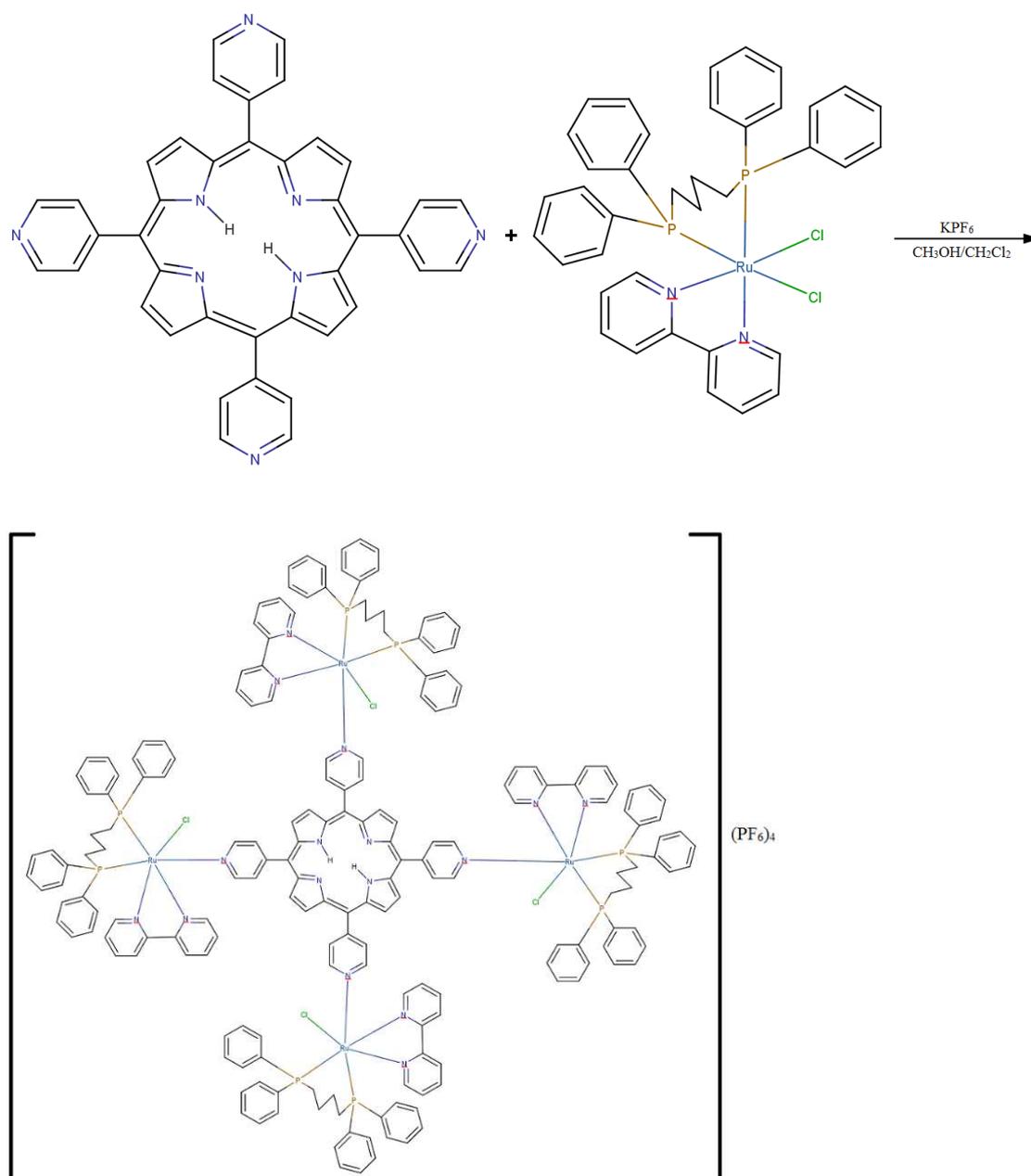
Esquema de Reação:



8 {TPyP[RuCl(dppb)(bipy)]<sub>4</sub>}(PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub> (10)

Massa Molar: 4075,23 g mol<sup>-1</sup>

Esquema de Reação:



### **Anexo: Descrição das técnicas e dos modelos utilizados.**

#### *Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (Uv-vis):*

Quando uma radiação contínua atravessa um material transparente, uma porcentagem dessa radiação pode ser absorvida e, se isso acontece, a radiação residual, que ainda passará por um prisma, produzirá um espectro com intervalos transparentes, chamado de espectro de absorção. Como resultado da absorção de energia, átomos ou moléculas passam de um estado de energia mais baixa (estado fundamental ou inicial) para um estado de energia maior (estado excitado). A radiação eletromagnética absorvida terá energia exatamente igual à diferença de energia entre os estados excitado e fundamental. Na espectroscopia de ultravioleta-visível, as transições que resultam em absorção de radiação eletromagnética que compreende essa região do espectro ocorrem entre níveis de energia eletrônicos. Quando uma molécula ou átomo absorve essa energia, um elétron será promovido de um orbital ocupado para um orbital desocupado de maior energia potencial. Geralmente, a transição mais provável acontece entre o orbital ocupado de maior energia (HOMO) e o orbital desocupado de menor energia (LUMO). A transição entre níveis ocupados necessita de uma energia maior, mesmo que o orbital ocupado que receberá o elétron tenha menor energia que o orbital desocupado, sendo assim a transição que envolve a menor quantidade de energia será mais importante (PAVIA, 2010).

#### *Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR):*

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) é uma técnica que tem o mesmo conceito que a Uv-vis, diferenciando dela pelo fato da absorção da radiação ser apenas na região do infravermelho. A radiação nessa faixa de energia corresponde à faixa que engloba frequências vibracionais de estiramento e deformação das ligações nas moléculas. No processo de absorção, serão absorvidas as frequências que equivalem às frequências vibracionais naturais da molécula que irá ser analisada. Porém, nem todas as ligações de uma molécula serão capazes de absorver essa energia no infravermelho, mesmo que a frequência da radiação seja igual à do movimento vibracional. Apenas as ligações que têm um momento de dipolo que muda como uma função do tempo serão capazes de absorver a radiação no infravermelho. Para que ocorra a transferência de energia, uma ligação deverá ter um dipolo elétrico que mude na mesma frequência da radiação que será emitida. Assim ligações simétricas, como o  $\text{Cl}_2$ , não irão absorver radiação na região do infravermelho (PAVIA, 2010). Resumindo, a espectroscopia no infravermelho baseia-se no fato de que as

ligações de uma espécie química possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem aos níveis vibracionais da molécula. Essas frequências dependem das características das moléculas, como geometria molecular e massa, por exemplo. Então quando uma substância absorve radiação eletromagnética suficiente, ela poderá apresentar modos vibracionais de estiramento (aumento ou diminuição do comprimento de ligação entre os átomos, simétrica ou assimétrica) e/ou de deformação (oscilações dos átomos) das ligações.

#### *Voltametria cíclica e de onda quadrada:*

A voltametria é uma técnica eletroquímica que se baseia na medida de uma corrente em função de um potencial aplicado em uma célula eletroquímica sob condições de completa polarização de concentração, na qual a velocidade de oxidação ou redução do analito é limitada pela velocidade de transferência de massa do analito para a superfície do eletrodo. Na voltametria cíclica, primeiramente a varredura de potencial é realizada em uma direção e, em seguida, na outra, enquanto a corrente é medida durante o processo. Em uma análise, pode-se empregar um ciclo completo, parcial ou até mesmo mais de um ciclo. Já na voltametria de onda quadrada, que se encaixa nas técnicas de pulsos, a medida de corrente será realizada amostrando a mesma duas vezes durante cada ciclo, uma vez no final do pulso direto e do pulso reverso. A técnica irá diferenciar a corrente capacitiva em razão de sua diminuição ser mais rápida que a corrente faradáica, fazendo-se assim a amostragem da corrente próximo do final da duração do pulso (SKOOG, *et. al.*, 2014).

#### *Condutometria:*

A condutometria é uma técnica que tem a finalidade de aferir a condução da eletricidade em soluções iônicas através da migração dos íons positivos e negativos pela aplicação de um campo eletrostático. A condutividade de uma solução iônica será dependente da natureza dos íons e de seu comportamento em um determinado solvente. Propriedades como tamanho, carga, mobilidade e concentração são características essenciais para a movimentação dos íons, também dependentes de outros fatores, como temperatura e viscosidade do solvente. Por exemplo, um aumento na temperatura acarretará em um aumento da movimentação dos íons, resultando em um aumento da condutividade, enquanto que o aumento da viscosidade produzirá um efeito contrário ao da temperatura, pois reduzirá a velocidade dos íons, diminuindo assim a condutividade da solução (OHLWELLER, 1981).

*Microscopia eletrônica de transmissão (MET):*

Na microscopia eletrônica de transmissão, um feixe de elétrons será produzido e acelerado no canhão eletrônico, que assim irá sofrer uma primeira focalização na sua saída. Posteriormente, o feixe passará por duas lentes magnéticas, que serão ajustadas para iluminar a amostra com um feixe de elétrons, geralmente paralelos e divididos por alguns micrometros. Ainda neste trecho existe uma abertura que irá controlar a coerência, intensidade e paralelismo do feixe. Então, um conjunto de lentes magnéticas objetivas capturará o feixe espalhado que irá passar na amostra, em especial na direção direta, para então conseguir a formação de uma imagem nítida e ampliada sob uma tela fosforescente. Geralmente, o objetivo principal é observar o padrão de difração. Entres estas lentes, outras aberturas serão posicionadas para o controle da intensidade e do contraste (WILLIAMS, 1996).

*Determinação das leis de velocidade integradas:*

As leis de velocidade resumem informações importantes a respeito do andamento de uma reação, permitindo a previsão da composição de uma mistura de uma reação a qualquer momento. Então, uma lei de velocidade integrada é uma expressão que fornecerá a concentração de uma espécie em função do tempo. Essa lei pode ser utilizada na previsão da concentração de uma espécie em qualquer instante após o início da reação ou na tentativa de se encontrar a ordem da reação e a constante de velocidade (ATKINS e de PAULA, 2008).

Considerando que nos agregados  $M^{n+}/AuNPs^{n-}$ , a reação que ocorrerá será de primeira ordem, ou pseudo-primeira ordem, tem-se que:

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Como os termos  $d[A]$  e  $dt$  podem ser manipulados algebricamente, é possível reescrever a equação acima como

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

Na integração de ambos os lados, a integração de  $t = 0$ , quando a concentração de A é  $[A]_0$  até o tempo  $t$ , quando a concentração de A é  $[A]$ , é escrita como

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

A integral acima é tabelada, tendo como resultado

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x + \text{constante}$$

Que resulta na seguinte expressão

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$$

A expressão acima é uma equação de reta, onde o gráfico de  $\ln [A]$  vs  $t$  tem como coeficiente angular a constante de velocidade do sistema, caso os dados utilizados resultem em uma reta, indicando uma reação de primeira ordem (ATKINS e de PAULA, 2008).

*A equação de Arrhenius:*

A equação de Arrhenius pode ser descrita da seguinte forma:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Reorganizando a equação acima, tem-se uma expressão do tipo equação de reta, onde o gráfico de  $\ln k$  versus  $1/T$  poderá resultar em uma reta, onde o coeficiente linear é igual a  $\ln A$  e o coeficiente angular é igual a  $-E_a/R$ , possibilitando a determinação destes parâmetros. A partir destes parâmetros, pode-se calcular outros como a energia livre de Gibbs de ativação ( $\Delta G^\ddagger$ ), a entalpia de ativação ( $\Delta H^\ddagger$ ), a entropia de ativação ( $\Delta S^\ddagger$ ) e a constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ) dos agregados, utilizando a temperatura de 25,0 °C (298,15 K) como temperatura de referência. As equações envolvidas estão listadas abaixo:

$$\Delta G^\ddagger = E_a - RT \ln A$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT$$

$$\Delta S^\ddagger = \frac{-\Delta G^\ddagger + \Delta H^\ddagger}{T}$$

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

