



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Rua Vinte, 1600. Bairro Tupã, CEP 38304-402, Ituiutaba / MG



MATHEUS HENRIQUE DE OLIVEIRA PESSOA

**O EFEITO DA PRESENÇA DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO NA CINÉTICA DE
REDUÇÃO DO 4-NITROFENOL UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE OURO
COMO CATALISADORES**

ITUIUTABA-MG

2018

MATHEUS HENRIQUE DE OLIVEIRA PESSOA

**O EFEITO DA PRESENÇA DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO NA CINÉTICA DE
REDUÇÃO DO 4-NITROFENOL UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE OURO
COMO CATALISADORES**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à
Comissão Avaliadora como parte das exigências do
Curso de Graduação em Química: Licenciatura, do
Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da
Universidade Federal de Uberlândia.

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Bogado

ITUIUTABA-MG

2018

MATHEUS HENRIQUE DE OLIVEIRA PESSOA

**O EFEITO DA PRESENÇA DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO NA
CINÉTICA DE REDUÇÃO DO 4-NITROFENOL UTILIZANDO
NANOPARTÍCULAS DE OURO COMO CATALISADORES**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Licenciatura, do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

14 de dezembro de 2018

COMISSÃO AVALIADORA

Prof. Dr. Gilberto Augusto de Oliveira Brito

Prof. Dr. Luís Rogério Dinelli

Prof. Dr. André Luiz Bogado (Orientador)

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus pais Lília e Antonio, à minha irmã Liandra e à minha avó Maria da Conceição, por todo o sacrifício para que eu pudesse chegar até aqui, pelo amor incondicional e apoio durante momentos difíceis.

À minha amada Nádia, pelo amor, carinho e por sempre estar ao meu lado, me dando força e alegria. Muito obrigado!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado saúde e força para superar todas as dificuldades.

Aos meus ídolos, meus pais Antonio e Lília, obrigado pelo amor incondicional e pelo exemplo de vida. Também sou grato à minha avó Maria da Conceição, que me ensinou valores importantes e contribuiu com a minha educação. Não posso deixar de agradecer à minha namorada Nádia, que esteve ao meu lado durante todos os meses de elaboração desse trabalho.

A todos os meus familiares, pelo incentivo e apoio incondicional.

Ao professor Dr. André Luiz Bogado pela sua orientação, pelo suporte científico, pela sua atenção, compreensão e paciência em todos momentos. Agradeço por tudo que me ensinou.

Aos amigos e colegas de pesquisa do Laboratório de Compostos Inorgânicos (LCI) que contribuíram para realização desse trabalho.

A todos os meus amigos e companheiros de curso que contribuíram no meu desenvolvimento acadêmico e pessoal durante toda a minha graduação.

A esta universidade, seu corpo docente, direção e administração por toda minha construção acadêmica.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

EPÍGRAFE

“Educação não transforma o mundo. Educação muda as pessoas. Pessoas transformam o mundo”. (Paulo Freire)

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar a reação de redução do 4-nitrofenol (4-NP) por borohidreto de sódio (NaBH_4) catalisada por nanopartículas de ouro (AuNPs^{n-}), para formação de 4-aminofenol (4-AP). O valor da constante de velocidade aparente (k_{obs}) e o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) da reação de redução foram determinados usando uma lei de velocidade de pseudo-primeira ordem em relação à concentração do 4-nitrofenolato. A influência da temperatura na constante de velocidade foi determinada pela equação de Arrhenius, que forneceu a energia de ativação ($E_a = 172 \text{ kJ mol}^{-1}$) e o fator pré-exponencial ($A = 6,6 \times 10^{26} \text{ s}^{-1}$). A equação de Eyring foi utilizada para fornecer a variação da entalpia de ativação ($\Delta H^\ddagger = 170 \text{ kJ mol}^{-1}$) e a variação da entropia de ativação ($\Delta S^\ddagger = 31,27 \text{ e.u.}$), mostrando que a reação de redução do 4-NP é um processo altamente entrópico na presença de NaBH_4 como agente redutor e AuNPs^{n-} como espécies catalíticas. Adicionalmente, foi estudado o processo de interação de complexos catiônicos de rutênio (Ru^+) com AuNPs^{n-} para a produção de agregados, aqui rotulados como $n\text{Ru}^+/\text{AuNPs}^{n-}$, utilizando três modelos diferentes: a isoterma de Langmuir (gráfico direto); modelo de Scatchard e modelo de Benesi-Hildebrand. Estes modelos fornecem parâmetros termodinâmicos, como a constante de dissociação (K_d), constante de formação (K_f), coeficiente de Hill (n). Esses agregados foram então aplicados como catalisadores na reação de redução de 4-NP, onde os k_{obs} foram determinados e comparados com os valores encontrados na reação catalítica para AuNPs^{n-} sem aditivos. Além disso, os AuNPs^{n-} foram sintetizadas pela redução de HAuCl_4 com citrato de sódio tribásico, o que lhes conferiu um caráter aniônico, e foram caracterizadas por espectrometria de ultravioleta/visível (UV/vis), devido à formação de uma típica banda plasmônica a 520 nm. Os complexos de rutênio foram sintetizados seguindo os protocolos descritos na literatura atual. Todas as reações catalíticas, medidas cinéticas e processos de agregação foram realizados num espectrofotômetro de UV/vis entre 200 e 800 nm, na faixa de temperaturas de $28,5 - 50^\circ\text{C} \pm 0,01^\circ\text{C}$, utilizando um controlador de temperatura para as cubetas de branco e de amostra. .

Palavras-chave: Nanopartículas de ouro, complexos de rutênio, nitrofenol, catálise homogênea, cinética química.

ABSTRACT

The goal of this work was studying the reduction reaction of 4-nitrophenol (4-NP) by sodium borohydride (NaBH_4) catalyzed by gold nanoparticles (AuNPs^{n-}) to produce 4-aminophenol (4-AP). The value of observed rate constant (k_{obs}) and the half-life time ($t_{1/2}$) of the reduction reaction was determined using a pseudo-first order rate law in relation to the 4-nitrophenolate concentration. The influence of the temperature on the rate constant was determined using the Arrhenius equation, which provided the activation energy ($E_a = 172 \text{ kJ mol}^{-1}$) and the pre-exponential factor ($A = 6.6 \times 10^{26} \text{ s}^{-1}$). The Eyring equation was used to afford the activation enthalpy variation ($\Delta H^\ddagger = 170 \text{ kJ mol}^{-1}$) and activation entropy variation ($\Delta S^\ddagger = 31.27 \text{ e.u.}$), showing that the reduction reaction of the 4-NP is highly entropic process in the presence of NaBH_4 as reducing agent and AuNPs^{n-} as catalytic species. Additionally, the interaction process of ruthenium cationic complexes (Ru^+) with AuNPs^{n-} to produce aggregates, which was labeled herein such as $n\text{Ru}^+/\text{AuNPs}^{n-}$, was studied using three different models: the Langmuir isotherm (direct plot); Scatchard model and Benesi-Hildebrand model. These models provide thermodynamic parameters such as the dissociation constant (K_d), formation constant (K_f), Hill coefficient (n). These aggregates were then applied as catalysts in the 4-NP reduction reaction, where the k_{obs} were determined and compared to the values found in the catalytic reaction for AuNPs^{n-} without additives. Furthermore, the AuNPs^{n-} were synthesized by the reduction of HAuCl_4 with tribasic sodium citrate, which conferred them an anionic character, and they were characterized by ultraviolet/visible spectrometry (UV/vis), due to the formation of a typical plasmon band at 520 nm. The ruthenium complexes were synthesized following protocols described in the current literature. All catalytic reactions, kinetics measurements and aggregation processes were carried out in a spectrophotometer of UV/vis within 200 – 800 nm, in the temperature range of $28.5 - 50^\circ\text{C} \pm 0.01^\circ\text{C}$, using a temperature controller for the blank and sample cuvettes.

Keywords: Gold nanoparticles, ruthenium complexes, nitrophenol, homogeneous catalysis, chemical kinetics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Síntese de AuNPs ⁿ⁻ pelo método de Turkevich.....	13
Figura 2 – Variação das cores das AuNPs ⁿ⁻ em função dos diferentes tamanhos.....	14
Figura 3 – Redução do 4-nitrofenol para 4-aminofenol.....	16
Figura 4 – Síntese do di- μ -cloro-bis[cloro(η^6 -1-isopropil-4-metilbenzeno)rutênio(II)], [RuCl ₂ (<i>p</i> -cimenol)] ₂	19
Figura 5 – Síntese do complexo com fórmula geral [RuCl(<i>p</i> -cimenol)(Diipmp)] ⁺	20
Figura 6 – Espectros de UV-visível da redução do 4-nitrofenol por borohidreto medidos em intervalos de 1 minuto utilizando catalizadores AuNPs ⁿ⁻	23
Figura 7 – Absorbância (400 nm) medida em intervalos de 1 min.	24
Figura 8 – Lei de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de redução do 4-NP por NaBH ₄ catalisada por AuNPs ⁿ⁻ à 28,5°C.....	25
Figura 9 – Gráfico relacionando lnk pelo inverso da temperatura (K). Intervalo de temperatura 28,5°C à 36°C.....	28
Figura 10 – Gráfico de Eyring.....	29
Figura 11 – Esquema de Langmuir-Hinshelwood para o mecanismo de redução na superfície das nanopartículas metálicas.	30
Figura 12 – Esquema de coordenada de reação.	31
Figura 13 – Espectros de UV-visível da redução do 4-nitrofenol por borohidreto medidos em intervalos de 3 minutos utilizando como catalisador o agregado [RuCl(dppb)(bipy)(py)] ⁺ /AuNPs ⁿ⁻	32
Figura 14 – Absorbância (400 nm) medida em intervalos de 3 minutos.	33
Figura 15 – Lei de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de redução do 4-NP por NaBH ₄ catalisada pelo agregado [RuCl(dppb)(bipy)(py)] ⁺ /AuNPs ⁿ⁻ à 35°C.....	34
Figura 16 – Gráfico contendo os valores de <i>k</i> _{obs} à temperatura de 35,0°C, da reação de redução do 4-nitrofenol utilizando os complexos (1), (2) e (3) agregados às AuNPs ⁿ⁻ como catalisadores.	35
Figura 17 – Espectro na região Uv-vis para AuNPs ⁿ⁻	36
Figura 18 – Interação [RuCl(<i>p</i> -cimenol)(Diipmp)] ⁺ /AuNPs ⁿ⁻ monitorada por espectrometria no Uv-vis à 30°C.....	37
Figura 19 – Interação [RuCl(<i>p</i> -cimenol)(Diipmp)] ⁺ /AuNPs ⁿ⁻ . Onde: a = Indução; b = Floculação; c = Agregação.....	38

Figura 20 – Extrapolação dos modelos para sistemas supramoleculares de múltiplas interações não covalentes.	39
Figura 21 – Gráfico direto para a interação do complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{Diipmp})]^+$ com AuNPs^{n-} à 30 °C.	40
Figura 22 – Gráfico direto para a interação do complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$ com AuNPs^{n-} à 25°C.	40
Figura 23 – Modelo de Benesi-Hildebrand para interação do complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{Diipmp})]^+$ com AuNPs^{n-}	42
Figura 24 – Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$ com AuNPs^{n-}	43
Figura 25 – Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{Diipmp})]^+$ e AuNPs^{n-}	44
Figura 26 – Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$ com AuNPs^{n-}	45
Figura 27 – Erro relativo para a interação do complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{Diipmp})]^+$ com AuNPs^{n-} considerando um sítio único de interação.	47
Figura 28 – Erro relativo para a interação do complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$ com AuNPs^{n-}	47
Figura 29 – Influência da temperatura no valor do erro relativo para interação de sítio único. .	49
Figura 30 – Gráfico contendo os valores de k_{obs} à temperatura de 35,0°C, da reação de redução do 4-nitrofenol utilizando os complexos (1) e (3) agregados às AuNPs^{n-} como catalisadores.	50
Figura 31 – Absorbância (400 nm) medida e intervalos de 1 minuto.	51
Figura 32 – Gráfico contendo os valores de k_{obs} à temperatura de 35,0°C, da reação de redução do 4-nitrofenol utilizando o complexo (3) agregado às AuNPs^{n-} como catalisadores.	52
Figura 33 – Gráfico comparando os valores de k_{obs} à temperatura de 35,0°C, da reação de redução do 4-nitrofenol utilizando o complexo (3) agregado às AuNPs^{n-} como catalisadores.	53
Figura 34 – Gráfico relacionando k_{obs} vs θ	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Constantes de velocidade aparente (k_{obs}) às temperaturas de 25 a 50 °C das reações utilizando AuNPs ⁿ⁻	26
Tabela 2 – Constante de velocidade aparente (k_{obs}) às temperaturas de 28,5 a 36 °C das reações utilizando AuNPs ⁿ⁻	27
Tabela 3 – Constante de velocidade observável (k_{obs}) à 35°C para a reação de redução do 4-NP por borohidreto utilizando AuNPs ⁿ⁻ e agregados M ⁿ⁺ /AuNPs ⁿ⁻ como catalisadores.	35
Tabela 4 – Parâmetros calculados utilizando o modelo de Benesi-Hildebrand.	43
Tabela 5 – Parâmetros calculados utilizando o método de Scatchard linearizado.....	45
Tabela 6 – Parâmetros calculados utilizando os modelos de Benesi-Hildebrand e Scartchard para o complexo [RuCl(<i>p</i> -cimen)(Diipmp)] ⁺	49
Tabela 7 – Constante de velocidade observável e tempo de meia-vida para as reações com diferentes recobrimentos das AuNPs ⁿ⁻ por [Ru(dppb)(bipy)(py)] ⁺	53

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

4-NP	4-nitrofenol
4-AP	4-aminofenol
AuNPs ⁿ⁻	Nanopartículas de ouro aniônicas
dppb	1,4-bis(difenilfosfina)butano
bipy	2,2'-bipiridina
py	Piridina
(N-N')	Diipmp
Diipmp	2,6-diisopropil- <i>N</i> -(piridina-2-metileno)
M ⁿ⁺ /AuNPs ⁿ⁻	Interação entre os complexos metálicos e as nanopartículas de ouro
Uv-vis	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

nm	Nanômetro
λ	Comprimento de onda
K_d	Constante de dissociação aparente
K_f	Constante de formação aparente
n	Coeficiente de Hill
[G]	Guest (“Hóspede” em tradução literal)
[H]	Host (“Hospedeiro” em tradução literal)
R^2	Coeficiente de determinação
mg	Miligrama
M^{n+}	Íon metálico positivo
θ	Varição da absorbância entre um determinado ponto e o inicial
R	Constante dos gases ideais
t	Tempo
A	Fator pré-exponencial
k_{obs}	Constante de velocidade observável
$\Delta H^\ddagger$	Entalpia de ativação
$\Delta S^\ddagger$	Entropia de ativação
E_a	Energia de ativação
kJ	Quilojoule
K	Kelvin

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Nanopartículas de Ouro.....	12
1.2 Rutênio	14
1.3 Nitrofenol	15
1.4 Catálise com nanopartículas de ouro.....	16
1.5 Complexos de rutênio agregados à AuNPs ⁿ⁻	17
2 OBJETIVOS.....	18
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	19
3.1 Síntese de nanopartículas de ouro AuNPs ⁿ⁻	19
3.2 Síntese dos complexos catiônicos de rutênio	19
3.2.1 [RuCl(Diipmp)(<i>p</i> -cimeno)] ⁺ (1)	19
3.2.2 <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(H ₂ O)] (2).....	20
3.2.3 [RuCl(dppb)(bipy)(py)] ⁺ (3)	20
3.3 Estudo da catálise de redução do 4-nitrofenol	21
3.4 Estudo da formação dos agregados M ⁿ⁺ /AuNPs ⁿ⁻	21
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1 Redução do 4-nitrofenol com AuNPs ⁿ⁻	23
4.1.1 Cálculo da constante de velocidade observável	24
4.1.2 Cálculo do tempo de meia-vida.....	25
4.2 Efeito da temperatura sobre as constantes de velocidade e determinação de parâmetros termodinâmicos	26
4.2.1 Arrhenius.....	27
4.2.2 Eyring	28
4.3 Catálise da reação de redução do 4-NP na presença de complexos de rutênio	31
4.4 Formação de agregados M ⁿ⁺ /AuNPs ⁿ⁻	36
4.4.1 Isoterma de Langmuir	39
4.4.2 Benesi-Hildebrand.....	41
4.4.3 Scatchard	43
4.4.4 Erro relativo.....	45

4.4.5 Influencia da temperatura sobre o erro relativo	48
4.5 Efeito da presença de complexos catiônicos de rutênio na cinética de redução do 4-nitrofenol catalisada por nanopartículas de ouro.....	49
4.6 Cinética utilizando AuNPs ⁿ⁻ com adição do complexo [Ru(dppb)(bipy)(py)] ⁺	50
5 CONCLUSÕES.....	55
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

1 INTRODUÇÃO

1.1 Nanopartículas de Ouro

Os primeiros metais a serem manuseados e aproveitados pelo homem foram aqueles que podiam ser encontrados na natureza na forma de substância pura como, por exemplo, o ouro. Este, do latim *aurum* (aurora reluzente), de número atômico 79 e massa atômica 196,966 g mol⁻¹ é um metal de coloração dourada, de aspecto brilhante, dúctil e maleável. Sua rara beleza fez desse elemento um metal atrativo aos povos antigos¹.

O ouro é considerado o mais inerte dentre todos os elementos metálicos, isso garante a ele uma maior resistência perante às agressões de natureza corrosiva. Todavia, ao contrário de sua forma metálica, o ouro preparado através de técnicas específicas que possibilitem a obtenção de partículas com dimensões miniaturizadas pode apresentar uma excelente atividade catalítica conferindo-o uma ampla faixa de aplicação²⁻⁵.

Faraday foi um dos primeiros a se interessar pelas propriedades ópticas das nanopartículas de ouro, isso fez com que ele desenvolvesse o estudo acerca dessas soluções. Em 1857, Faraday relatou a síntese de soluções coloidais que exibem cores que variam do vermelho ao violeta. Ele começou a listar os fatores que impactam na cor dessas soluções e evidenciou que “a mera variação no tamanho das partículas dava origem a uma grande variedade de cores resultantes”⁶.

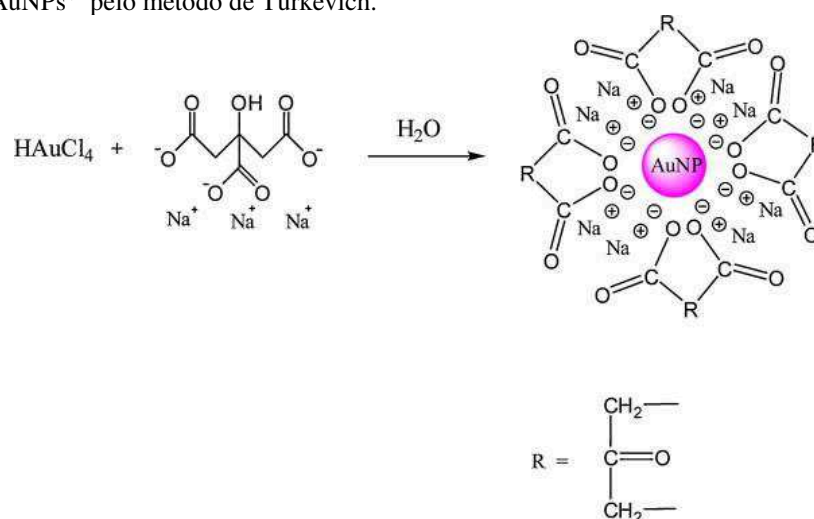
As AuNPsⁿ⁻ apresentam uma grande estabilidade devido ao ouro não exibir tendência a formar óxidos, como acontece na maioria dos demais metais. Além do mais, estas apresentam diversas propriedades que condizem com a grande variedade de ligantes que podem ser empregados na sua síntese, como propriedades relacionadas ao tamanho, propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas. Diante disso, há considerável interesse voltado para o emprego de AuNPsⁿ⁻ em sistemas biológicos, eletrônicos, catalíticos, dentre outros. Deste modo, dependendo da técnica empregada na síntese das AuNPsⁿ⁻, é possível controlar o tamanho, o grau de dispersão e, principalmente, a funcionalização das partículas. Embora a solução de AuCl₄⁻ apresente uma coloração amarelada, quando em escala nanométrica e em solução, as nanopartículas de ouro podem exibir diferentes cores dependendo do diâmetro das partículas^{6, 7, 8}.

As partículas que contém escala nanométrica (~ 1-100 nm de diâmetro) têm atraído uma maior atenção devido às propriedades físicas e químicas observadas que foram originadas pela sua alta relação superfície/volume. A principal propriedade que está diretamente relacionada com

a diminuição do tamanho de partículas é a área superficial, seu aumento pode melhorar a sua eficiência em aplicações que sejam dependentes de sítios superficiais. Nesse sentido, estudos estão sendo desenvolvidos no intuito de melhorar a eficiência em aplicações que estão diretamente ligadas a quantidade de sítios superficiais, intensificando assim a atividade catalítica ou de absorção, por exemplo⁹.

Em 1951, foi publicada uma nova técnica de síntese das AuNPsⁿ⁻, esta constituía-se na redução de AuCl_4^- através de íons citrato (Figura 1). O citrato age como um agente passivante encapsulando as partículas, isso evita a ocorrência do processo de agregação devido a repulsão eletrostática das cargas superficiais negativas das nanopartículas^{7, 8}. Para uma maior estabilidade e dispersão das AuNPsⁿ⁻ em uma suspensão, é imprescindível a presença de uma camada de estabilizante para impedir a ocorrência de processos de aglomeração¹⁰.

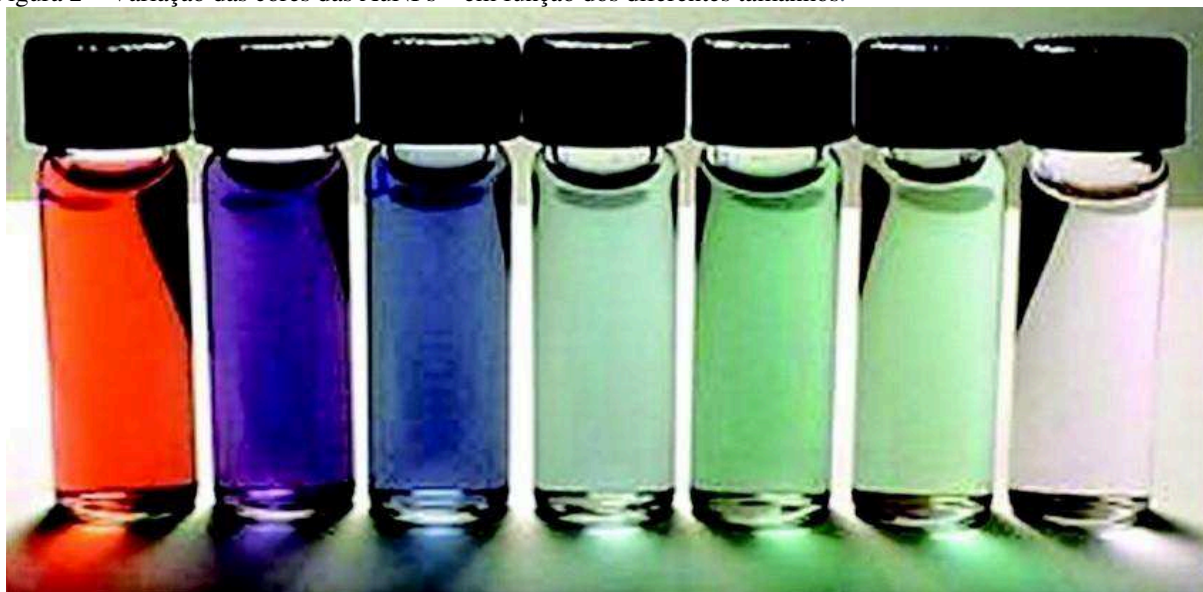
Figura 1 – Síntese de AuNPsⁿ⁻ pelo método de Turkevich.



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

Em 1973, descobriu-se que é possível controlar o tamanho médio das partículas através da variação da proporção entre AuCl_4^- e citrato. Essa variação implica em uma vasta gama de cores, indo do vermelho até o verde claro (Figura 2). Quando estas têm o diâmetro de aproximadamente 20 nm, possuem uma intensa coloração vermelha, que se modifica com a variação do seu diâmetro¹².

Figura 2 – Variação das cores das AuNPsⁿ⁻ em função dos diferentes tamanhos.



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

As aplicações das AuNPsⁿ⁻ têm se expandido atualmente graças à geração de novos dispositivos ópticos e eletrônicos, assim como vem possibilitando a produção de sondas com capacidade para detecção e/ou reconhecimento de biomoléculas de interesse da medicina¹⁴.

As características das AuNPsⁿ⁻ têm estimulado diferentes áreas de pesquisas, nos últimos anos. A exploração das propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas destes materiais tem permitido sua utilização em diferentes campos de aplicação. Exemplos bem-sucedidos têm comprovado a atividade catalítica das AuNPsⁿ⁻ para acelerar um largo número de reações, como na oxidação do CO, redução de NO_x, dissociação do SO₂, na epoxidação do propeno, redução de R-NO₂ e na oxidação de álcoois^{2, 15}.

De acordo com a literatura, poucos procedimentos têm sido primordiais para a agregação de AuNPsⁿ⁻ ^{16, 17, 18}. Dentre os mais relevantes destacam-se aqueles que utilizam a redução do HAuCl₄ com borohidreto ou silicatos¹⁵⁻²².

Outras metodologias mostraram a viabilidade na utilização de radiação a laser²³ ou processos sono-químicos²⁴ a partir de uma superfície do metal; a redução eletroquímica de íons de Au, diretamente nos poros de matrizes à base de filmes de alumina anodizada, também vem sendo utilizada²⁵.

1.2 Rutênio

Pertencente ao grupo da platina, o metal rutênio foi isolado e identificado como novo elemento em 1844 pelo químico russo Karl Karlovitch Klaus enquanto ele analisava resíduos da platina, e em homenagem a sua terra natal ele deu o nome de ruthenia (do latim Rússia) ao metal²⁶.

Este metal possui características particulares, o estado de oxidação varia entre $-II$ e $+VIII$, sendo os mais comuns $+II$ e $+III$, estes são os estados que possuem maior atenção. Ru (III) possui configuração t_2g^5 , e em geral comportam-se como π -receptor, normalmente os complexos formados são inertes em relação a troca de ligantes. Na forma de Ru (II) com configuração t_2g^6 comporta-se como σ -receptor²⁷. Este elemento destaca-se em função de sua aplicação em ensaios catalíticos, ainda que grande parte das aplicações dos compostos de rutênio seja em sistemas heterogêneos, os processos homogêneos avançaram significativamente, principalmente devido a algumas vantagens deste tipo de catálise, tais como: alta atividade; uso de condições reacionais mais brandas; alta seletividade, estereoespecificidade e reprodutibilidade; modelagem dos ligantes para alteração de propriedades e estudos sobre mecanismos que ocorrem durante a catálise²⁸.

1.3 Nitrofenol

Os compostos nitrofenólicos são amplamente utilizados em vários processos industriais como na produção de medicamentos, pesticidas, tintas e materiais explosivos. Eles também são formados por reações fotoquímicas na atmosfera, devido à presença de óxidos de nitrogênio nos gases emitidos pelas indústrias e por veículos automotores. No entanto, compostos fenólicos tais como o nitrofenol estão classificados entre os contaminantes ambientais mais graves devido aos seus efeitos nocivos sobre a fauna, flora e à saúde humana²⁹.

Dentre estes compostos, o para-nitrofenol é classificado como um dos principais poluentes pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos pois é um dos mais tóxicos e amplamente encontrados na natureza, o limite permitido em águas potáveis é de 60 ppb ($\sim 0,43 \mu\text{mol L}^{-1}$). Esse composto em particular, vem chamando atenção de pesquisadores pois este é um produto da hidrólise de diversos pesticidas organofosforados, como o Paration, Fenitrothion e Paraoxon, e também existe nas águas residuais de indústrias, tais como refinarias de petróleo³⁰.

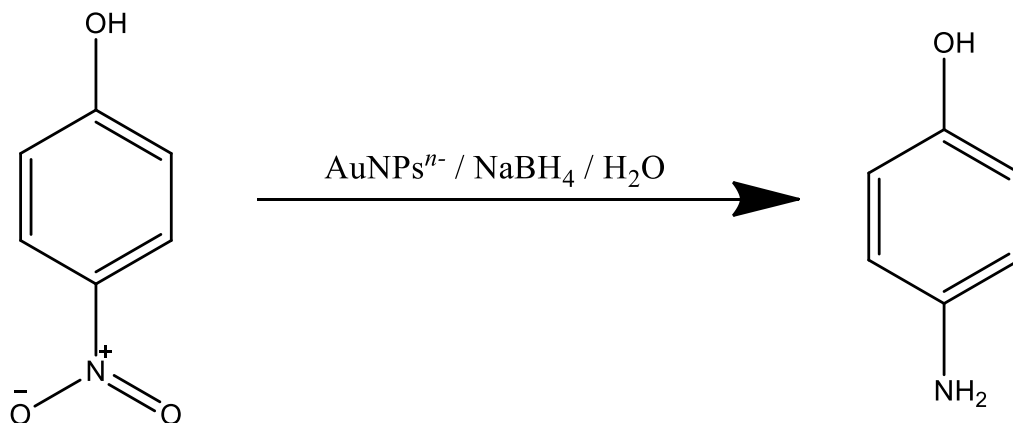
A desintoxicação de água contaminada com compostos nitroaromáticos é, geralmente, um processo muito difícil, uma vez que a presença de um grupo nitro ligado ao anel aromático confere uma forte estabilidade química e resistência à degradação microbiana²⁹.

Nos últimos anos, observou-se que nanopartículas de ouro tem efeito catalítico sobre esta reação, podendo ser aplicadas na construção de dispositivos que permitam a conversão do para-nitrofenol em outros compostos de menor toxicidade, maior biodegradabilidade e, em alguns

casos, de maior aplicabilidade, como o 4-aminofenol, intermediário importante da síntese de Paracetamol³¹.

A redução do 4-nitrofenol foi analisada por espectrofotometria UV-Visível, através da reação com borohidreto de sódio como agente redutor, como representado na Figura 3.

Figura 3 – Redução do 4-nitrofenol para 4-aminofenol.



Fonte: Autor (2017).

1.4 Catálise com nanopartículas de ouro

As indústrias de forma geral vêm buscando alternativas para diminuir o tempo e os gastos de produção, tornando o processo mais eficaz, barato e rápido. Pensando nisso, nota-se que a catálise tem papel fundamental no desenvolvimento industrial e econômico, apresentando novas tendências quanto ao desenvolvimento de catalisadores³².

Nos últimos anos, as prioridades econômicas e ecológicas têm pressionado a comunidade científica para desenvolver sistemas catalíticos altamente ativos em água para diferentes tipos de reações. Sabe-se que as nanopartículas de ouro têm recebido atenção generalizada devido às suas propriedades físicas e químicas peculiares, como propriedades ópticas, elétricas, magnéticas, especialmente catalíticas^{33, 34}.

As aplicações das nanopartículas de ouro em catálise são amplamente utilizadas em reações de redução, devido a elevada atividade catalítica, propiciando para o substrato estabilidade relativa e seletividade³⁵.

Dentre as reações de redução catalisadas por nanopartículas de ouro, a redução química de nitrocompostos aromáticos e suas aminas correspondentes é uma das mais importantes. A literatura relata que as nanopartículas de ouro são catalisadores muito eficientes para a redução seletiva do grupo nitro, mesmo na presença de outros grupos redutíveis^{36, 37}.

A redução química do *p*-nitrofenol à *p*-aminofenol por borohidreto de sódio na presença de nanopartículas de ouro é um sistema muito utilizado para se estudar a atividade catalítica das mesmas. A conversão desse substrato é um importante processo químico, largamente utilizado^{38, 39}, e destaca-se por oferecer grande aplicabilidade e simplicidade experimental. O *p*-nitrofenol oferece uma toxicidade não somente ao meio ambiente, mas também ao homem, gerando problemas de saúde, por exemplo, inflamação dos olhos, pele e vias respiratórias, é outro motivo que impulsiona a realização da sua redução⁴⁰.

1.5 Complexos de rutênio agregados à AuNPsⁿ⁻

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 reações⁴¹.

Um grande número de complexos de rutênio com ligantes N-heterocíclicos é extensivamente estudado. 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 excitado⁴². O interesse maior nesta classe de compostos é pela perspectiva de seus usos em conversão de energia solar, biotecnologia, sensores luminescentes e dispositivos moleculares fotoquímicos⁴³.

Compostos de rutênio também são aplicados na catálise e principalmente como potenciais agentes antitumorais, já que alguns dos compostos são bem menos tóxicos quando comparados aos de platina⁴⁴. Recentemente, estudos mostram 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 catálise⁴⁵⁻⁴⁸.

2 OBJETIVOS

Os objetivos do presente projeto são:

- Promover a redução do 4-nitrofenol com borohidreto de sódio catalisada por nanopartículas de ouro;
- Estudar a cinética da redução do 4-nitrofenol utilizando método de integração para determinação da ordem de reação e constante de velocidade, além de calcular o tempo de meia-vida;
- Estudar o efeito da temperatura sobre a constante de velocidade utilizando a equação de Arrhenius;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos do complexo ativado através da equação de Eyring;
- Estudar o processo de interação de complexos catiônicos de rutênio com nanopartículas de ouro aniônicas para formar agregados ($M^{n+}/AuNPs^{n-}$), através dos modelos de isoterma de Langmuir, Scatchard e Benesi-Hildebrand;
- Estudar o efeito da presença de complexos catiônicos de rutênio na cinética de redução do 4-nitrofenol catalisada por nanopartículas de ouro.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Síntese de nanopartículas de ouro AuNPs²⁻

As nanopartículas de ouro foram sintetizadas através da redução do HAuCl_4 com citrato segundo método descrito por Frens¹². Adicionou-se 20 μL de uma solução aquosa de HAuCl_4 (Au 58% m/v) em 100 mL de água Milli-Q e 0,1000 g de citrato de sódio tribásico. Todo o procedimento foi mantido em constante agitação. A solução final foi mantida em refluxo durante 30 minutos. A reação foi evidenciada pela mudança de coloração da solução que passou de amarela para azul e, finalmente vermelha, em seguida, foi resfriada a temperatura ambiente e estocada a 4 °C para posterior utilização.

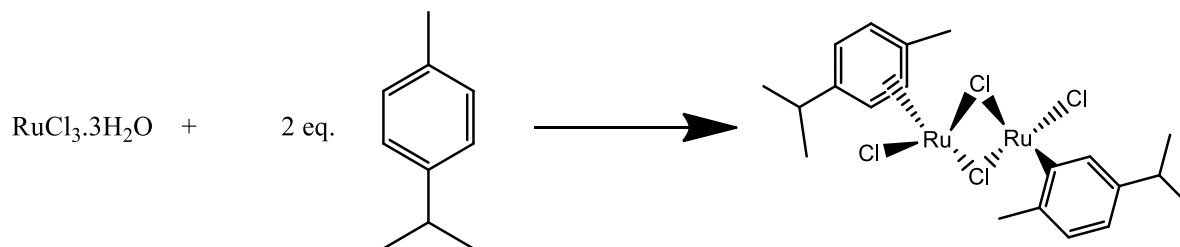
3.2 Síntese dos complexos catiônicos de rutênio

3.2.1 $[\text{RuCl}(\text{Diipmp})(p\text{-cimen})]^+$ (1)

Para a síntese das espécies catiônicas de rutênio $[\text{Ru}^{\text{II}}]^+$ contendo *p*-cimen, o complexo di- μ -cloro-bis[cloro(η^6 -1-isopropil-4-metilbenzeno)rutênio(II)] foi utilizado como precursor.

A síntese deste consiste no tratamento com 10 mL de α -felandreno que é aquecido sobre refluxo por 4 horas, na presença de uma solução etanólica e tricloreto de rutênio hidratada ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2,0 g; 7,7 mmol) contendo 38-39% de Ru. Em seguida a solução é resfriada e o produto cristalino marrom-avermelhado é posteriormente filtrado e lavado com etanol gelado.

Figura 4 – Síntese do di- μ -cloro-bis[cloro(η^6 -1-isopropil-4-metilbenzeno)rutênio(II)], $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})]_2$.



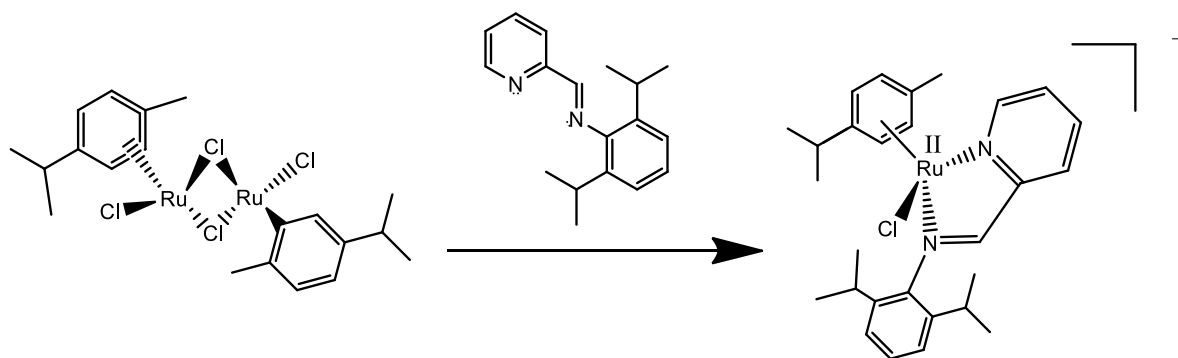
Fonte: Adaptado de (RAMOS, 2017).

O complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cimen})]_2\text{-}\mu\text{-(Cl)}_2$ quando na presença de ligantes bidentados N-N doadores ou P-P doadores gera complexos catiônicos mononucleares de rutênio^{50, 51}.

A obtenção de cloro complexos de rutênio com fórmula geral $[\text{RuCl}(\text{N-N}')(\text{p-cimeno})]^+$ ($\text{N-N}' = \text{Diipmp} = 2,6\text{-diisopropil-}N\text{-(piridina-2-metileno)}$) pode ser preparada utilizando 2 equivalentes do ligante $\text{N-N}'$ (0,30 mmol) em uma solução do complexo $[\text{RuCl}(\text{p-cimeno})]_2\text{-}\mu\text{-(Cl)}_2$ (0,15 mmol) em diclorometano como solvente (30 mL).

O sistema a seguir (Figura 5) ilustra a rota sintética para obtenção do complexo com fórmula $[\text{RuCl}(\text{Diipmp})(\text{p-cimeno})]^+$.

Figura 5 – Síntese do complexo com fórmula geral $[\text{RuCl}(\text{p-cimeno})(\text{Diipmp})]^+$.



Fonte: Adaptado de (RAMOS, 2017).

3.2.2 *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ (2)

O complexo foi preparado pelo método descrito por Dinelli *et al.*: Em um balão contendo 10 mL de metanol, foi adicionado 1,0000 g (0,6100 mmol) do $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})_2(\mu\text{-dppb})]$ ⁷ 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)⁵².

3.2.3 $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]^+$ (3)

Nesta síntese foi utilizado o complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ como precursor, segundo a síntese descrita por Barbosa *et al.* Foram adicionados 50,0 mg ($6,63 \times 10^{-2}$ mmol) do complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ com cerca de 20 mL de diclorometano desaerado e 16 μL (0,33 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) ⁵³.

3.3 Estudo da catálise de redução do 4-nitrofenol

Os experimentos de catálise foram acompanhados por um espectrofotômetro 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 branco) Shimadzu, modelo TCC-100. Em uma cubeta de quartzo adicionou-se 1,85 mL de água deionizada e soluções de 4-nitrofenol (100 μL ; $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e de borohidreto de sódio (50 μL ; $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Rapidamente houve a formação do 4-nitrofenolato, que apresenta uma banda característica em $\lambda = 400 \text{ nm}$. Logo após foi adicionado as AuNPsⁿ⁻ (48 μL ; $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) em quantidades catalíticas (1 mol %) e imediatamente iniciou-se o registro dos espectros na faixa de 200 a 800 nm em função do tempo.

Com os dados de absorbância e tempo obtidos, pôde-se realizar-se o estudo cinético e termodinâmico da reação catalisada. Inicialmente calculou-se a constante de velocidade observável (k_{obs}) através da lei de integração de pseudo-primeira ordem [Equação (1)]. Logo após, fez-se o estudo do efeito da temperatura sobre os k_{obs} utilizando as equações do tempo de meia-vida [Equação (3)] e Arrhenius [Equação (4)] além de determinar os parâmetros termodinâmicos do complexo ativado através da equação de Eyring [Equação (5)].

As reações de redução também foram feitas na presença dos complexos (1), (2) e (3) nas quantidades equimolares (1 mol %) onde estes foram dissolvidos em solvente orgânico (metanol) e diluídos posteriormente em água; 1,2 μL de solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dos complexos foram adicionados à cubeta na presença da AuNPsⁿ⁻ para preparação do agregado.

3.4 Estudo da formação dos agregados Mⁿ⁺/AuNPsⁿ⁻

Em uma cubeta de quartzo, foram adicionados 2,5 mL de AuNPsⁿ⁻ ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) e, logo após, fez-se sucessivas adições de 50 μL de uma solução $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do complexo [RuCl(*p*-cimeno)(Diipmp)]⁺ (em metanol), todo processo foi feito em triplicata. Este procedimento foi realizado em um espectrômetro Uv-vis em um comprimento de onda fixo (520 nm), sendo registrada a absorbância neste ponto a cada 3 minutos. O término da análise caracteriza-se de duas maneiras: pela estabilização do valor da absorbância ou pelo completo preenchimento do volume da cubeta de quartzo. A fim de se realizar também o estudo do efeito

da temperatura na cinética da reação, realizou-se o mesmo procedimento descrito anteriormente variando-se a temperatura em uma taxa de 5,0 °C entre 20,0 e 35,0 °C.

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.

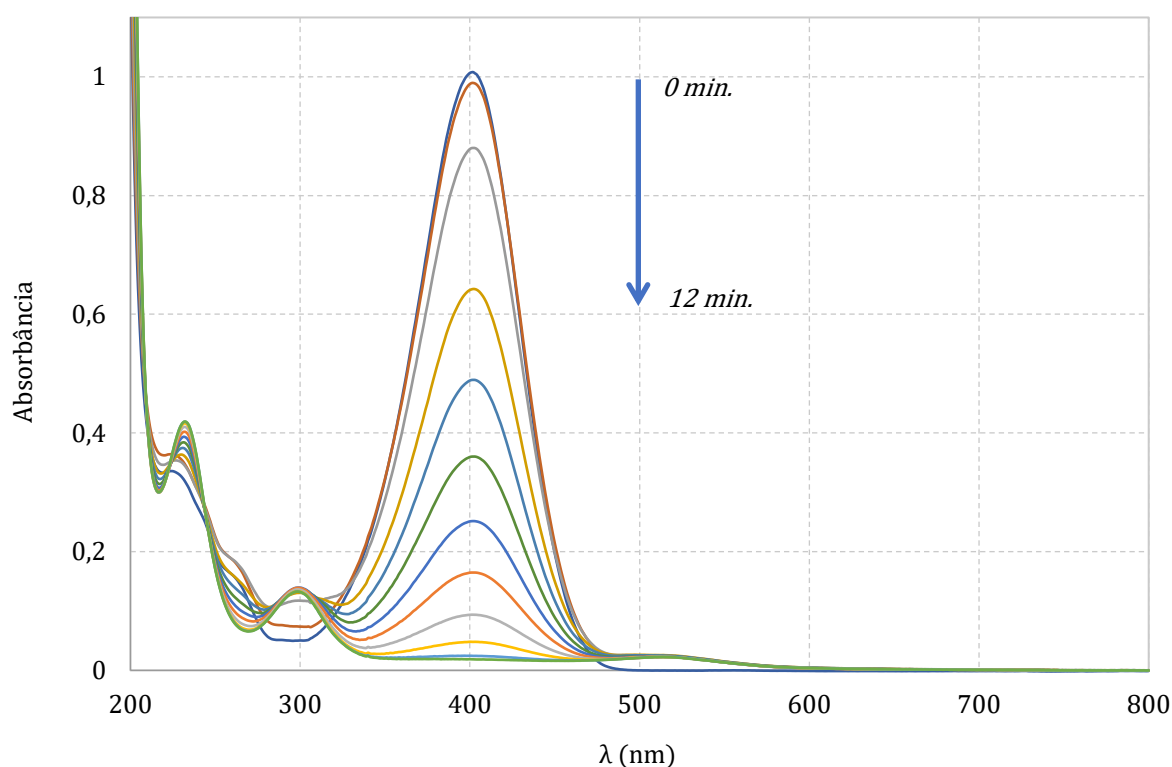
Foram utilizados os modelos de isoterma de Langmuir, Scatchard e Benesi-Hildebrand para tratar os dados obtidos⁷. Através desses estudos, foi possível determinar as concentrações apropriadas de AuNPsⁿ⁻ e dos complexos catiônicos de rutênio que possibilitou uma melhor atividade catalítica por parte dos agregados, com isso, pôde-se ajustar os valores de concentração utilizados no item 3.3.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Redução do 4-nitrofenol com AuNPsⁿ⁻

Inicialmente, foi feita uma varredura da solução contendo 4-nitrofenol e borohidreto de sódio onde evidenciou-se a formação do íon 4-nitrofenolato (caracterizado pela banda em 400 nm), logo depois, adicionou-se o catalisador (AuNPsⁿ⁻) e fez-se varreduras em intervalos de um minuto, nisso pôde-se constatar a diminuição da banda em 400 nm conforme Figura 6.

Figura 6 – Espectros de UV-visível da redução do 4-nitrofenol por borohidreto medidos em intervalos de 1 minuto utilizando catalizadores AuNPsⁿ⁻.

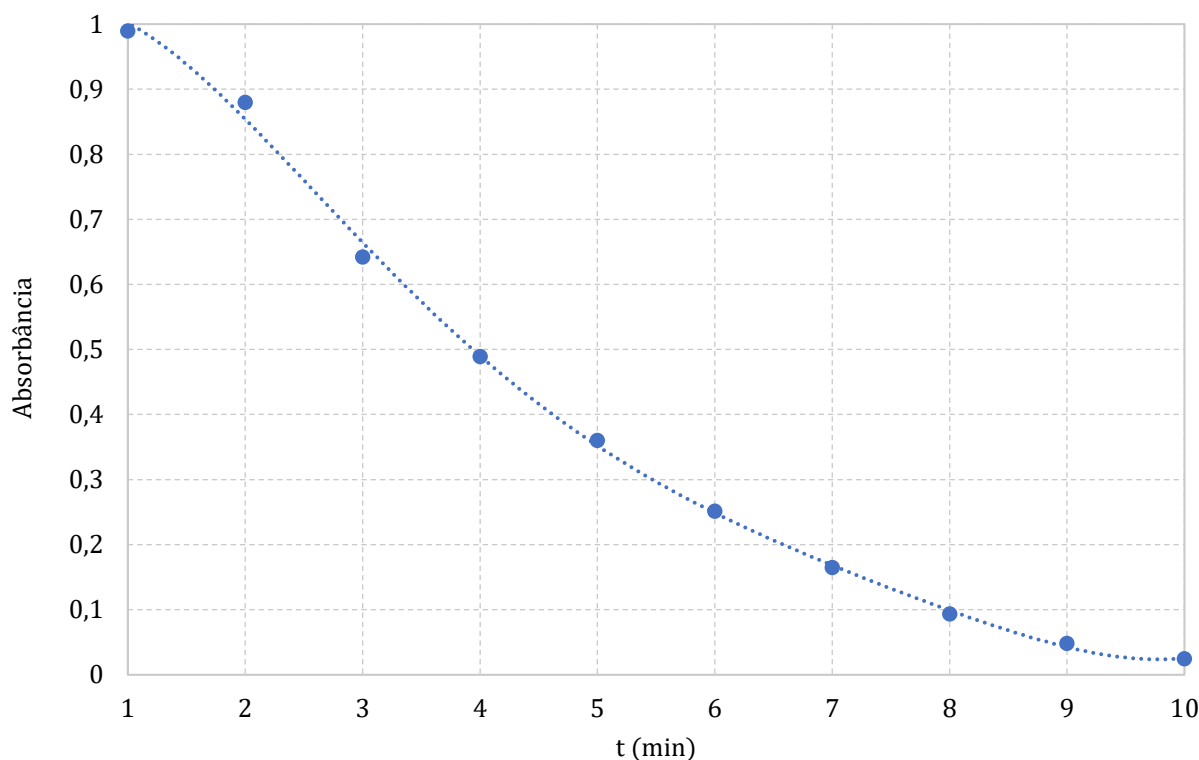


Fonte: Autor (2017).

A banda em 400 nm representa a concentração do 4-nitrofenolato, observa-se que ela diminuiu com o passar do tempo depois de se adicionar as AuNPsⁿ⁻, indicando assim, a diminuição da concentração do íon em solução. Observa-se, simultaneamente, a formação de uma banda em 300 nm, essa banda é característica do íon 4-aminofenolato, proveniente da redução do 4-nitrofenolato.

Com os valores de absorbância máximos (obtidos da Figura 6) e os intervalos de tempo entre cada medida, pôde-se plotar um gráfico relacionando essas duas grandezas (Figura 7).

Figura 7 – Absorbância (400 nm) medida em intervalos de 1 min.



Fonte: Autor (2017).

Observa-se que há uma diminuição da absorbância em função do tempo, pois a concentração de 4-nitrofenolato decai exponencialmente à medida que ele é catalisado para 4-aminofenolato, até atingir a absorbância 0, indicando que todo substrato foi convertido em produto.

4.1.1 Cálculo da constante de velocidade observável

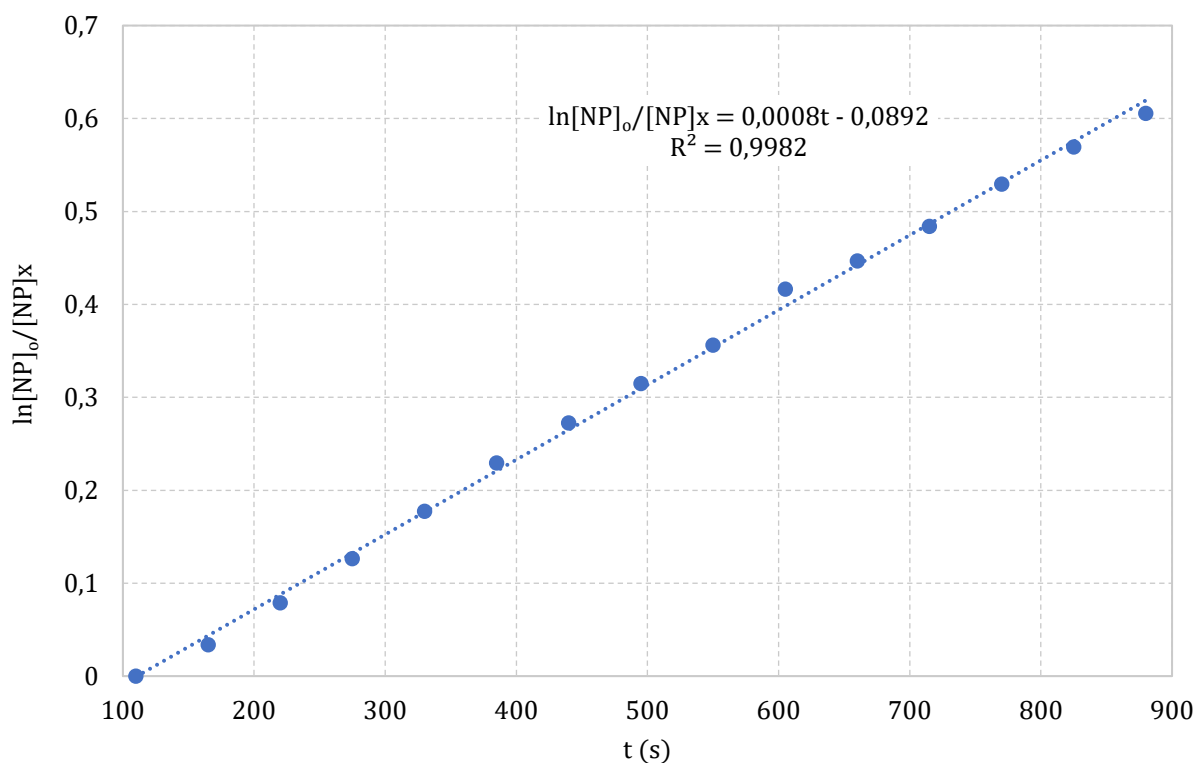
Ajustando o espectrofotômetro, pôde-se fixar o comprimento de onda em 400 nm e medir a absorbância em intervalos de tempo menores, dessa vez, intervalos de um segundo. Com esses dados em mãos, foi possível calcular a constante de velocidade da reação de redução do 4-NP para 4-AP, tal constante foi obtida pelo método do isolamento de uma função de pseudo-primeira ordem como descrito na Equação (1).

$$\ln[\text{NP}]_x = \ln[\text{NP}]_o - k_{obs}t \quad (1)$$

Partindo da Equação (1), pode-se determinar a constante de velocidade aparente da reação (k_{obs}) construindo um gráfico de $\ln \frac{[NP]_o}{[NP]_x}$ vs t onde: $[NP]_o$ = concentração de 4-NP no tempo zero; $[NP]_x$ = concentração de 4-NP no tempo x ; k_{obs} = coeficiente angular da reta e t = tempo em segundos.

Através do gráfico da Figura 8 determinou-se o k_{obs} à temperatura de 28,5°C ($8,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) e também concluiu-se que a reação, de fato, apresenta perfil cinético de pseudo-primeira ordem, devido a linearidade observada ($R^2 = 0,9982$).

Figura 8 – Lei de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de redução do 4-NP por NaBH_4 catalisada por AuNPsⁿ⁻ à 28,5°C.



Fonte: Autor (2017).

4.1.2 Cálculo do tempo de meia-vida

Já com o valor de k_{obs} calculado, foi possível determinar o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) do 4-NP. Tendo em vista que o tempo de meia-vida é o tempo em que o 4-NP leva para reduzir-se à metade, define-se que:

$$[NP]_x = \frac{1}{2} [NP]_o \quad (2)$$

Substituindo a Equação (1) na Equação (2), obtém-se a Equação (3):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{obs}} \quad (3)$$

Assim, temos que $t_{1/2}$ do 4-NP na reação de redução à 4-AP por AuNPsⁿ⁻ à temperatura de 28,5°C é 866 segundos.

4.2 Efeito da temperatura sobre as constantes de velocidade e determinação de parâmetros termodinâmicos

Tendo em vista que a temperatura é um dos fatores que afetam a velocidade das reações químicas, repetiu-se o mesmo procedimento feito no item 4.1 mas, dessa vez, alterando a temperatura do sistema. Os dados obtidos estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Constantes de velocidade aparente (k_{obs}) às temperaturas de 25 a 50 °C das reações utilizando AuNPsⁿ⁻.

Temperatura (°C)	k_{obs} (s ⁻¹) x 10 ⁻³	Desvio padrão x 10 ⁻⁴	$t_{1/2}$ (s)
25,0	1,47	± 1,52	472
30,0	3,53	± 2,25	196
35,0	3,67	± 3,80	189
40,0	1,66	± 4,32	418
45,0	1,66	± 4,71	418
50,0	1,63	± 4,49	425

Fonte: Autor (2017).

Como os valores de k_{obs} apresentados na Tabela 1 foram obtidos variando-se a temperatura em uma faixa muito grande (25,0 a 50,0 °C), fez-se necessário repedir o procedimento utilizando, dessa vez, uma faixa menor de variação da temperatura (28,5 a 36,0 °C). Os resultados podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2 – Constante de velocidade aparente (k_{obs}) às temperaturas de 28,5 a 36 °C das reações utilizando AuNPsⁿ⁻.

Temperatura (°C)	k_{obs} (s ⁻¹) x 10 ⁻³	Desvio padrão x 10 ⁻⁴	$t_{1/2}$ (s)
28,5	0,80	± 0,32	866
30,0	1,12	± 1,51	619
31,5	1,36	± 0,65	510
34,5	2,84	± 3,65	244
36,0	4,10	± 1,17	169

Fonte: Autor (2017).

A partir daqui, definiu-se o valor de k_{obs} à temperatura de 35°C ($3,67 \times 10^{-3} \pm 3,80 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), presente na Tabela 1, como parâmetro de comparação para os testes seguintes.

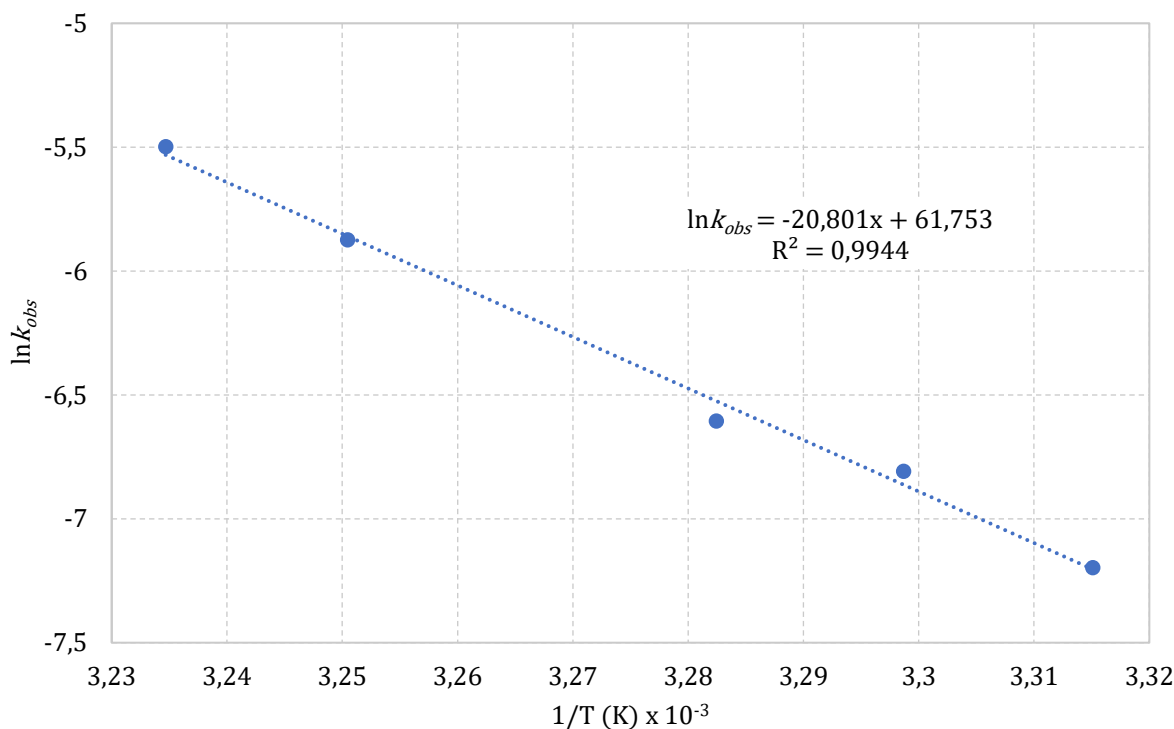
4.2.1 Arrhenius

As medidas das constantes de velocidade observável em temperaturas diferentes, proporcionou a aplicação da equação de Arrhenius, Equação (4), para determinação da energia de ativação (E_a) da reação catalisada.

$$\ln k_{obs} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

A partir da Equação (4), é possível obter o valor de E_a plotando o gráfico $\ln k_{obs}$ vs $\frac{1}{T}$ onde: A = fator pré-exponencial; R = constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); T = temperatura em Kelvin.

Figura 9 – Gráfico relacionando $\ln k$ pelo inverso da temperatura (K). Intervalo de temperatura 28,5°C à 36°C.



Fonte: Autor (2017).

Baseado na Equação (4), o coeficiente angular do gráfico $\ln k_{obs}$ vs $\frac{1}{T}$ (Figura 9) equivale a $-\frac{E_a}{R}$ e com isso, $E_a = 172 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ainda segundo a Equação (4), $\ln A$ = coeficiente linear, com isso, $A = 6,6 \times 10^{26} \text{ s}^{-1}$.

4.2.2 Eyring

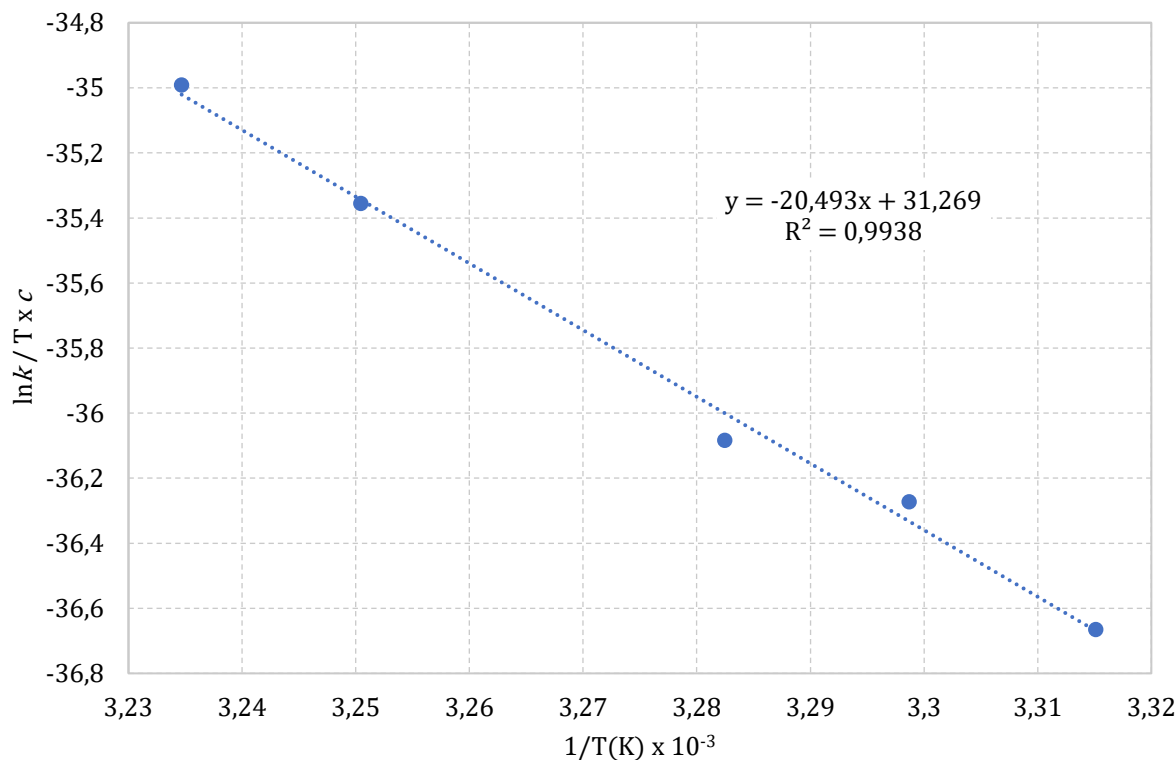
Parâmetros de ativação importantes como a variação da entalpia de ativação ($\Delta H^\ddagger$) e a variação na entropia de ativação ($\Delta S^\ddagger$), podem ser calculados através da Equação (5), conhecida como Equação de Eyring.

$$\ln \frac{k_{obs}}{T} \times c = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (5)$$

Na Equação (5), c equivale a $\frac{\hbar}{\kappa}$ onde: $\hbar$ = constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$) e κ = constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23} \text{ J mol}^{-1}$); R = constante dos gases ideais

($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T = temperatura em Kelvin. A relação linear entre $\ln \frac{k_{obs}}{T}$ vs $\frac{1}{T}$ fornece como coeficiente angular o termo $-\frac{\Delta H^\ddagger}{R}$ e como coeficiente linear o termo $\frac{\Delta S^\ddagger}{R}$.

Figura 10 – Gráfico de Eyring.



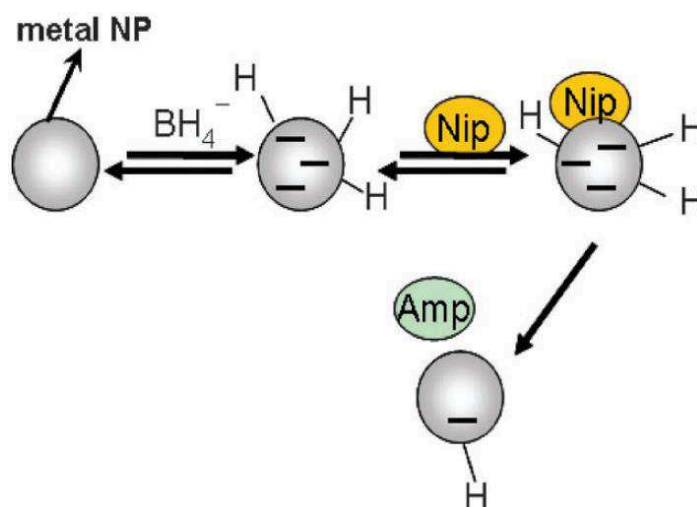
Fonte: Autor (2018).

Pôde-se calcular, através do gráfico de Eyring (Figura 10), os valores de $\Delta S^\ddagger = 31.27$ u.e. (u.e. = unidades de energia) ou $260 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $\Delta H^\ddagger = 170 \text{ kJ mol}^{-1}$.

O elevado valor de $\Delta S^\ddagger = 31.27$ u.e. indica que esse estado ativado é altamente entrópico se comparado ao seu estado fundamental. Este resultado sugere que a reação de redução do 4-NP por NaBH_4 não deva ocorrer necessariamente na superfície das AuNPs^{n-} e para esse sistema, o valor de $\Delta H^\ddagger$ equivale à força de ligação entre os hidretos e as AuNPs^{n-} .

Segundo Hervés e colaboradores, a reação entre AuNPs^{n-} e NaBH_4 promove a formação de ligações Au-H através de um mecanismo de Langmuir – Hinshelwood⁵⁴ e a redução do 4-NP acontece na superfície da AuNPs^{n-} segundo o esquema apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Esquema de Langmuir-Hinshelwood para o mecanismo de redução na superfície das nanopartículas metálicas.

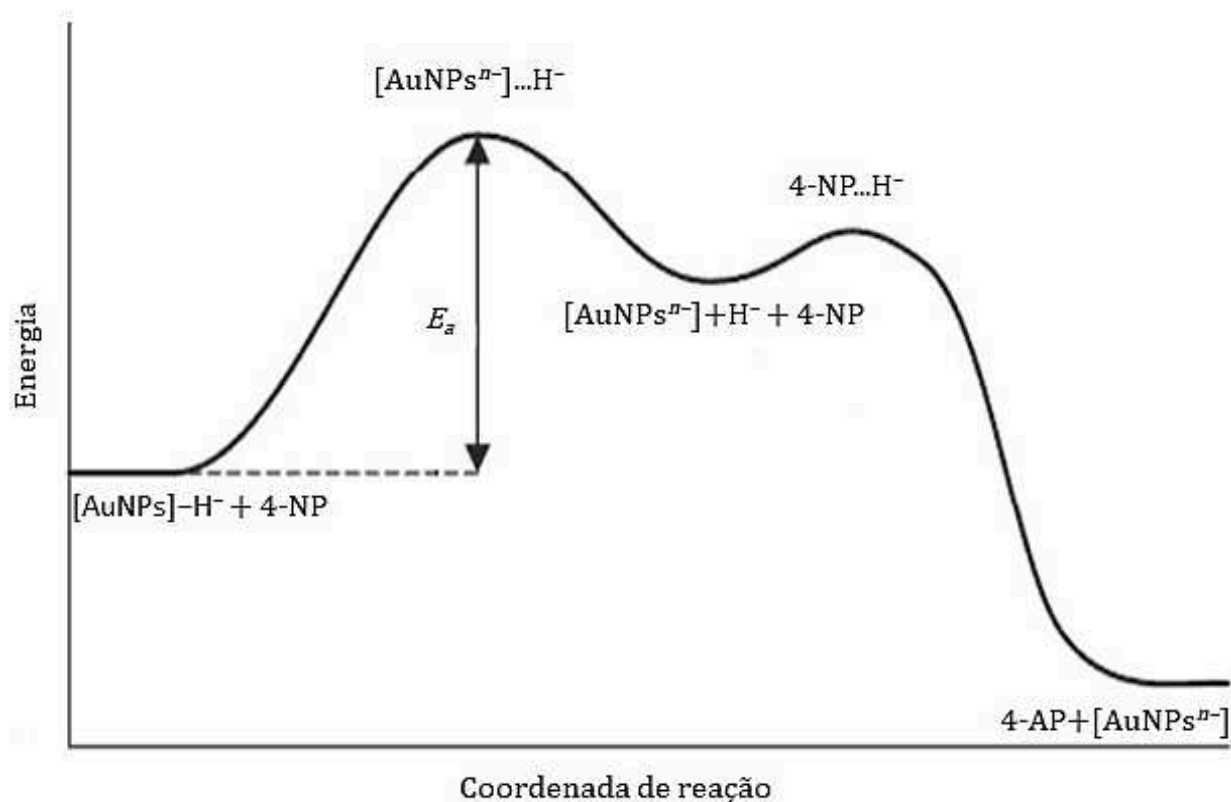


Fonte: Adaptado de (HERVÉS *et al.* 2012).

Entretanto, os valores observados por nós mostram que esse mecanismo é altamente entrópico ($\Delta S^\ddagger = 31.27$ u.e.) indicando que AuNPs^{n-} , hidreto e 4-NP estão “dissociados” no estado ativado. Este resultado contradiz o que Hervés e colaboradores sugerem, onde o 4-NP está ligado à superfície da AuNPs^{n-} (Figura 11). Em um mecanismo associativo seria esperado um valor de $\Delta S^\ddagger \leq 10$ u.e., condizente com este tipo de mecanismo, porém não é apresentado parâmetros do estado ativado nos estudos de Hervés.

Desta forma, em uma tentativa de contribuir para a discussão do mecanismo de redução de nitro compostos por NaBH_4 catalisada por AuNPs^{n-} sugere-se uma coordenada de reação segundo esquema contido na Figura 12. A energia do estado ativado (E_a) seria o estado onde ocorre a quebra da ligação Au–H, formando um estado intermediário altamente entrópico, e um segundo estado de menor energia onde ocorre a redução do 4-NP.

Figura 12 – Esquema de coordenada de reação.

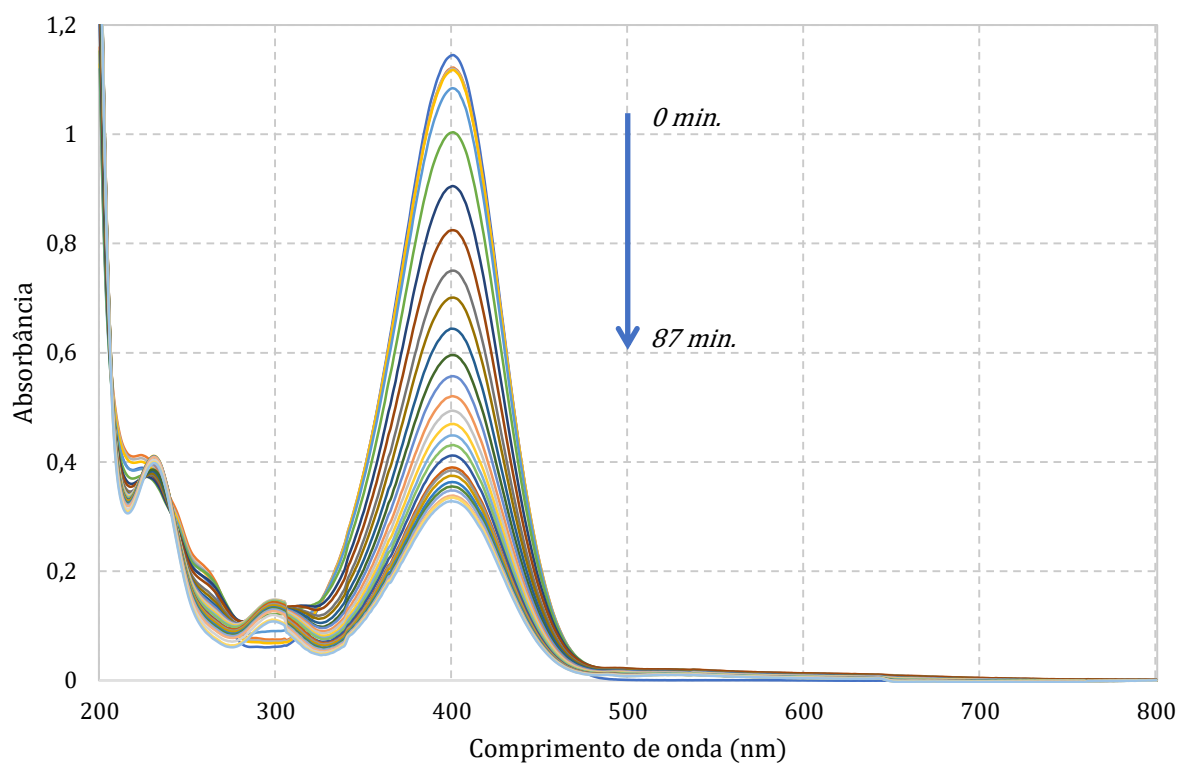


Fonte: Autor (2018).

4.3 Catálise da reação de redução do 4-NP na presença de complexos de rutênio

Inicialmente, realizou-se o procedimento de catálise utilizando quantidades dos complexos equimolares às quantidades de $AuNPs^{n-}$. O processo foi observado por Uv-vis conforme o gráfico (Figura 13).

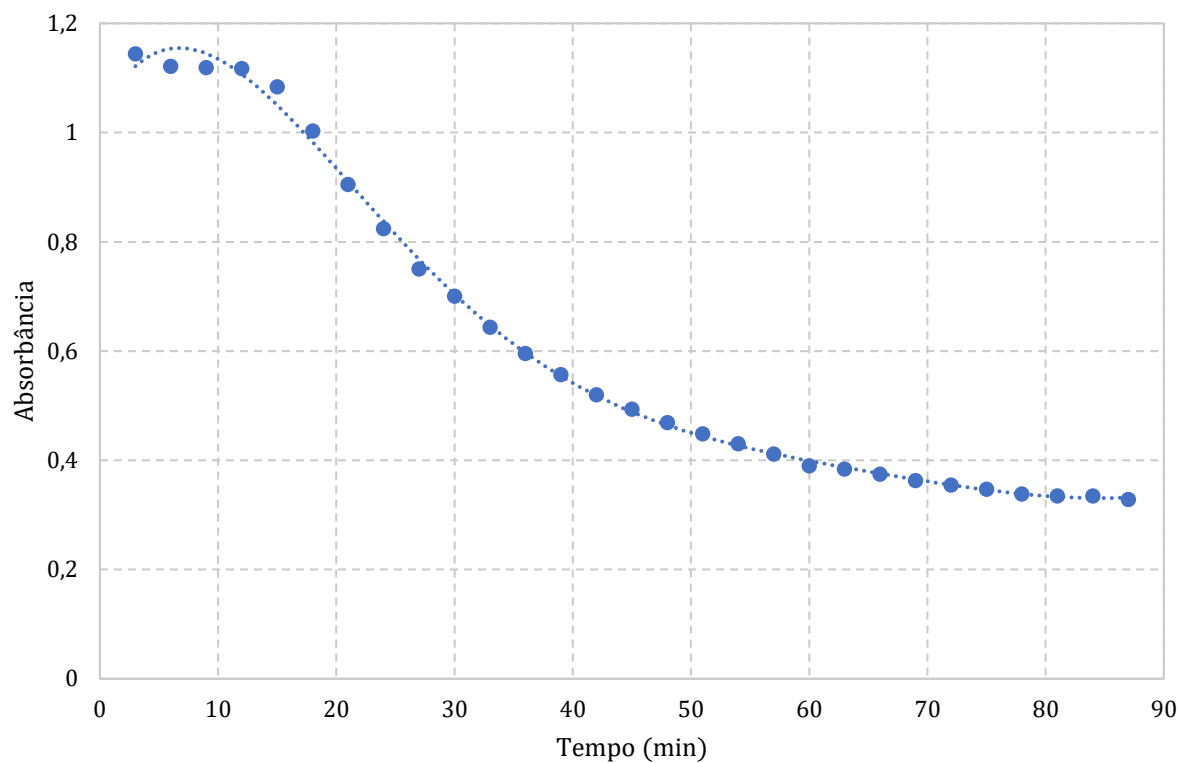
Figura 13 – Espectros de UV-visível da redução do 4-nitrofenol por borohidreto medidos em intervalos de 3 minutos utilizando como catalisador o agregado $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]^+/\text{AuNPs}^{n-}$.



Fonte: Autor (2018).

Com os valores de absorbância máxima em 400 nm, obtidos através da Figura 13, pôde-se plotar o gráfico da absorbância vs tempo, conforme Figura 14.

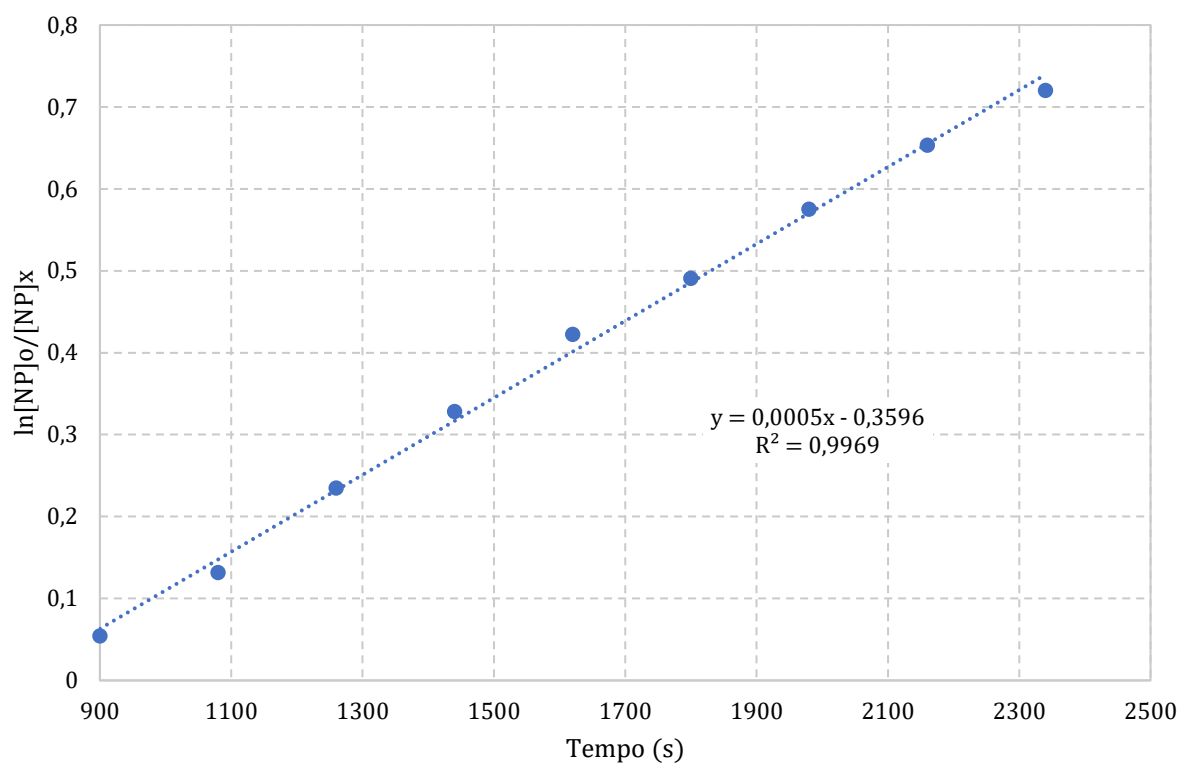
Figura 14 – Absorbância (400 nm) medida em intervalos de 3 minutos.



Fonte: Autor (2018).

Através da Lei de velocidade de pseudo-primeira ordem, Equação (1), foi possível calcular os k_{obs} das reações contendo agregados $[RuCl(dppb)(bipy)(py)]^+/AuNPs^{n-}$.

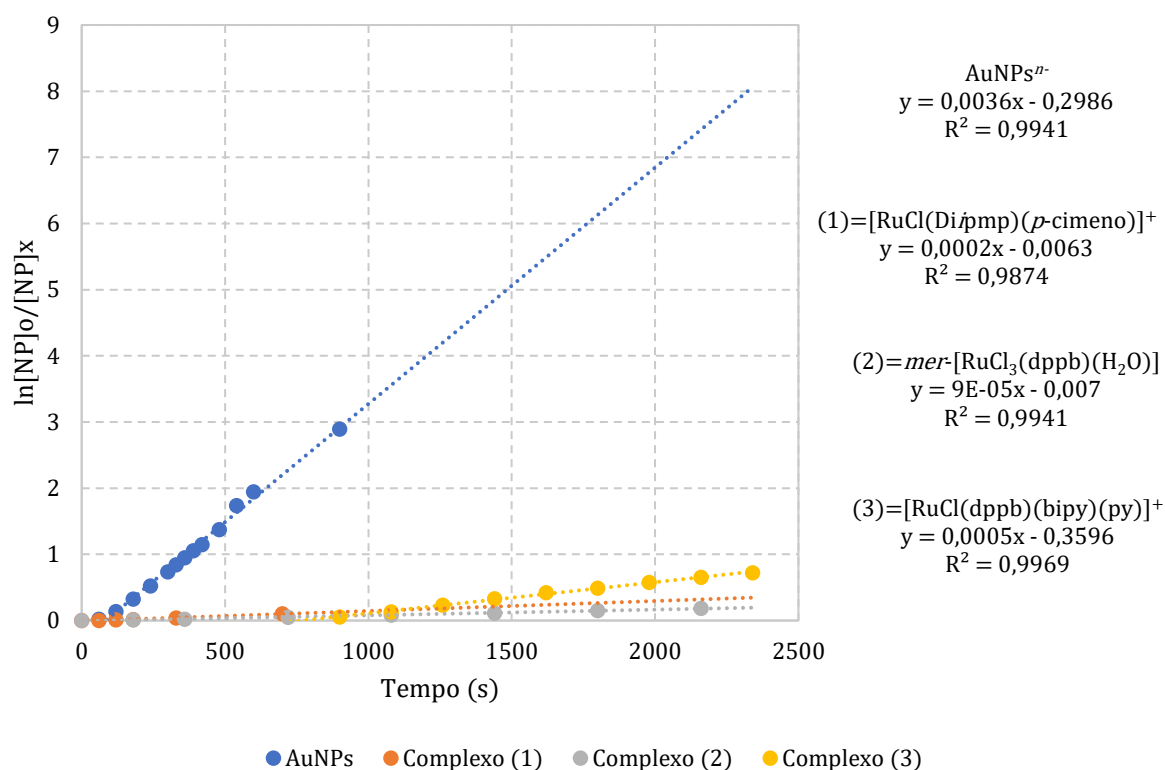
Figura 15 – Lei de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de redução do 4-NP por NaBH_4 catalisada pelo agregado $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]^+/\text{AuNPs}^{n-}$ à 35°C .



Fonte: Autor (2018).

O mesmo procedimento foi aplicado para os complexos (1), (2) e (3) para compará-los com o k_{obs} da reação contendo somente AuNPs^{n-} como catalisador. Os valores podem ser observados na Figura 16.

Figura 16 – Gráfico contendo os valores de k_{obs} à temperatura de 35,0°C, da reação de redução do 4-nitrofenol utilizando os complexos (1), (2) e (3) agregados às AuNPsⁿ⁻ como catalisadores.



Fonte: Autor (2018).

A fim de melhorar a exposição dos dados presentes na Figura 16, organizou-se os valores de k_{obs} na Tabela 3. Também foi possível calcular o tempo de meia-vida das reações utilizando a Equação (3).

Tabela 3 – Constante de velocidade observável (k_{obs}) à 35°C para a reação de redução do 4-NP por borohidreto utilizando AuNPsⁿ⁻ e agregados Mⁿ⁺/AuNPsⁿ⁻ como catalisadores.

Catalisador	k_{obs} (s ⁻¹) x 10 ⁻³	$t_{1/2}$ (s)
AuNPs ⁿ⁻	3,6	192
M ⁿ⁺ /AuNPs ⁿ⁻ (1)	0,2	3466
M ⁿ⁺ /AuNPs ⁿ⁻ (2)	0,09	7702
M ⁿ⁺ /AuNPs ⁿ⁻ (3)	0,5	1386

Fonte: Autor (2018).

Observou-se nos resultados que os três complexos inibiram a atividade catalítica das AuNPsⁿ⁻ porém, existe uma pequena variação entre eles, o que sugere a possibilidade de que os complexos possam trabalhar em sinergia com as AuNPsⁿ⁻. O complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] (2), apresentou o menor k_{obs} de todos, provavelmente por ser um complexo neutro.

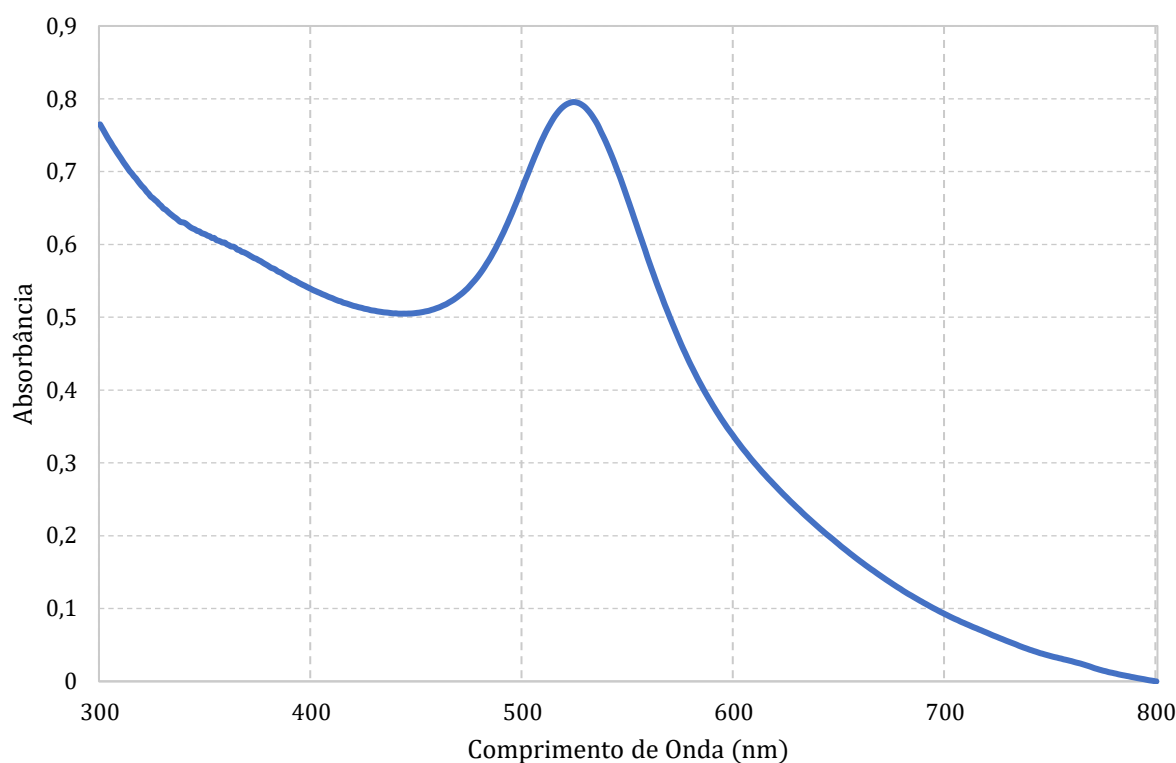
Com intuito de melhorar a eficiência catalítica dos agregados, fez-se um estudo mais aprofundado acerca da formação dos mesmos, buscando assim, uma melhor técnica para criar os

$M^{n+}/AuNPs^{n-}$. Tais estudos só foram feitos para os complexos (1) e (3), não se continuou os estudos com o complexo (2) porque esse apresentou menor k_{obs} devido a sua carga neutra.

4.4 Formação de agregados $M^{n+}/AuNPs^{n-}$

As $AuNPs^{n-}$, quando sintetizadas utilizando o método de redução do íon $AuCl_4^-$ com citrato de sódio⁵⁵, apresentam o seguinte espectro na região do Uv-vis (Figura 17):

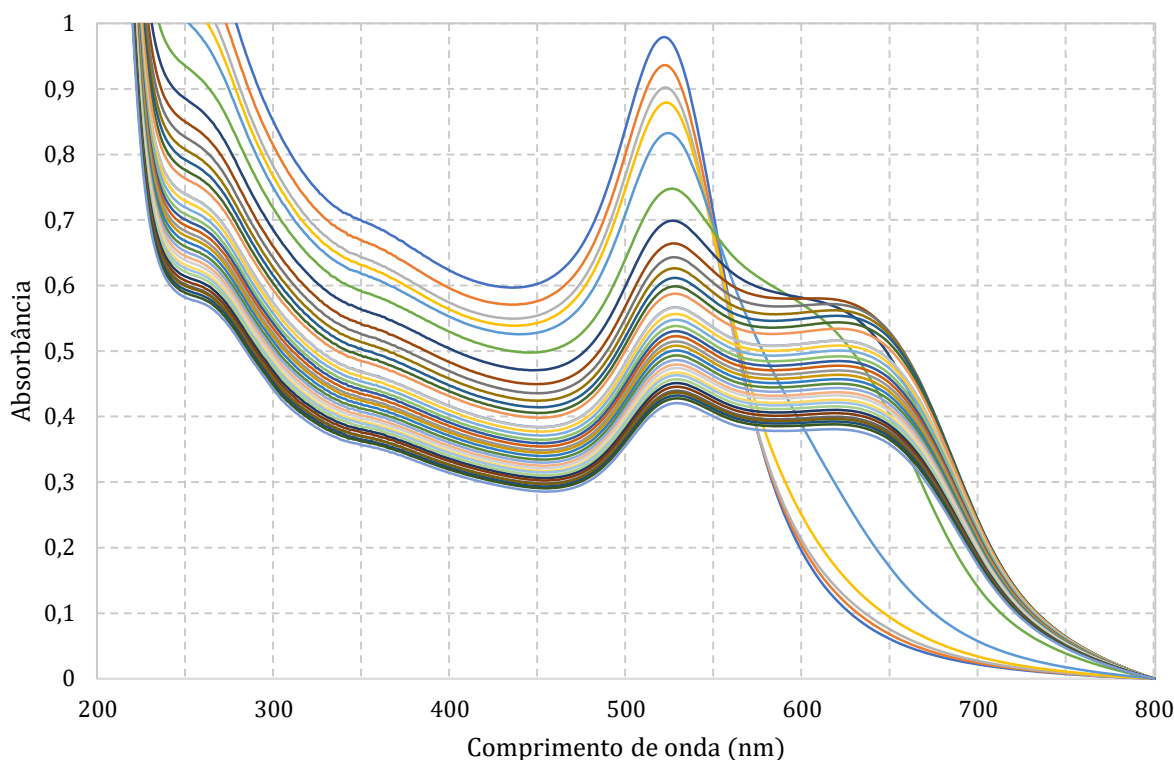
Figura 17 – Espectro na região Uv-vis para $AuNPs^{n-}$.



Fonte: Autor (2018).

Quando um complexo catiônico é adicionado às $AuNPs^{n-}$, observa-se no espectro de varredura o surgimento de pequenos deslocamentos da banda plasmon em 520 nm para a região do vermelho (deslocamento batocrômico). Com o avanço da interação observa-se uma rápida atração das $AuNPs^{n-}$ e o aparecimento de uma banda intensa acima de 625 nm, devido a ressonância plasmon longitudinal, que também sofrerá deslocamento batocrômico. Outras bandas que podem vir a aparecer (em aproximadamente 400 nm, por exemplo) são associadas ao excesso da concentração do complexo catiônico⁴⁶.

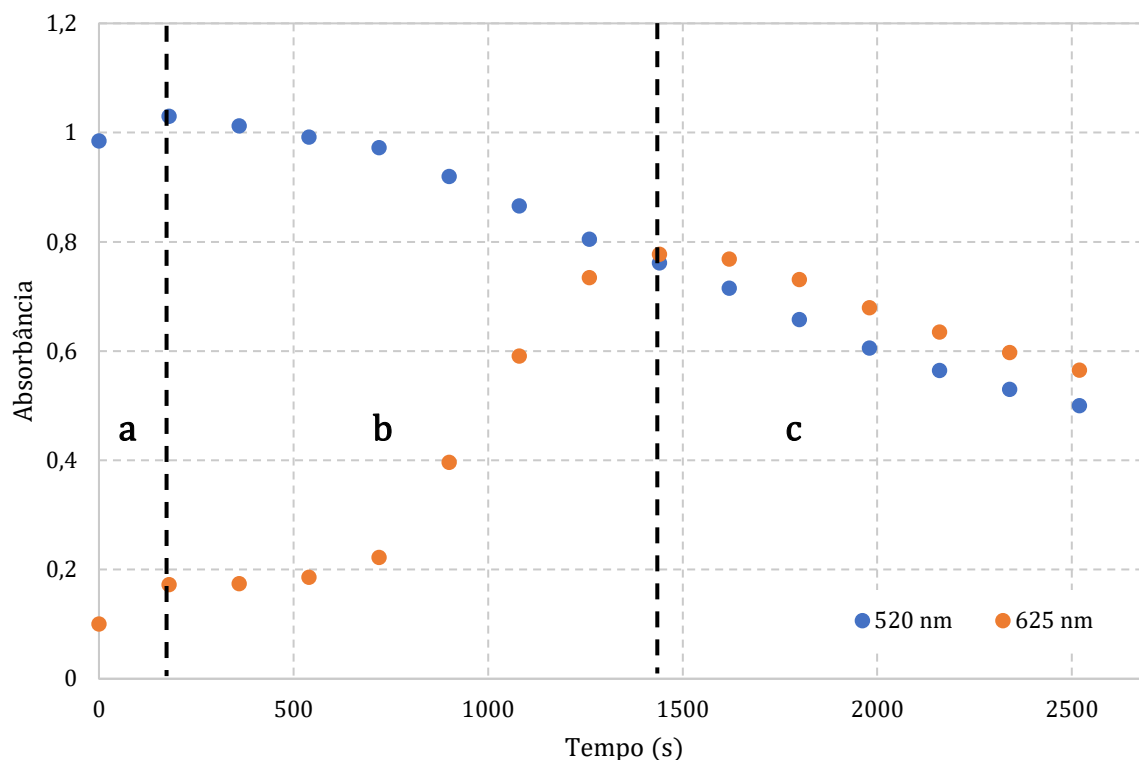
Figura 18 – Interação $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{Diipmp})]^+/\text{AuNPs}^{n-}$ monitorada por espectrometria no Uv-vis à 30°C.



Fonte: Autor (2018).

Outro efeito observado na adição das AuNPs^{n-} é o surgimento de três períodos distintos na interação $\text{M}^{n+}/\text{AuNPs}^{n-}$. Primeiramente, tem-se o período de indução, referente à instabilidade das suspensões coloidais, característica do período inicial de interação. Em segundo lugar ocorre o 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-} ainda é reversível, chegando seu ápice neste comprimento de onda. Neste momento ocorre a mudança de cor da solução de vermelha para roxa, indicando o crescimento das AuNPs^{n-} . Por último ocorre o período de agregação ou precipitação (quando o sistema não suporta a quantidade de moléculas agregadas e precipita), onde a associação agora é irreversível. O valor da absorbância para ambos os comprimentos de onda em 520 e 625 nm decai até praticamente desaparecer durante o período de agregação, caracterizado pela mudança de cor da solução de roxa para azul e de azul para incolor, com a formação de precipitado e de suspensão na superfície da solução. No caso das interações $\text{M}^{n+}/\text{AuNPs}^{n-}$, o termo agregação é o mais adequado a ser utilizado⁷.

Figura 19 – Interação $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{Diipmp})]^+/\text{AuNPs}^{n-}$. Onde: a = Indução; b = Flocculação; c = Agregação.



Fonte: Autor (2018).

Os valores de absorbância em 520 nm serão utilizados no estudo da força de interação das AuNPs^{n-} com os complexos catiônicos. Considerando θ a variação da absorbância entre um determinado ponto e o inicial, plotou-se o gráfico de θ pela concentração (g L^{-1}) do complexo, a esse gráfico, deu-se o nome de gráfico direto, ou isoterma de Langmuir.

Os dados referentes ao complexo (1) foram obtidos durante a elaboração desse trabalho, já os dados referentes ao complexo (3) foram retirados da dissertação de mestrado de (PRADO, 2016), aluno do nosso grupo de pesquisas. Os valores obtidos foram tratados pelos modelos matemáticos e representados no quadro a seguir (Figura 20).

Figura 20 – Extrapolação dos modelos para sistemas supramoleculares de múltiplas interações não covalentes.

Modelo	Equação	Gráfico	Dados obtidos dos Gráficos
Gráfico direto	$\theta = \frac{n[\text{Ru}]}{K_d + [\text{Ru}]}$	$\theta \text{ vs } [\text{Ru}]$	$n = \frac{\lim \theta}{[\text{Ru}]_{\infty}}$ $K_d = [\text{Ru}] \text{ para } \theta = \frac{n}{2}$
Benesi-Hildebrand	$\frac{1}{\theta} = \frac{K_d}{n[\text{Ru}]} + \frac{1}{n}$	$\frac{1}{\theta} \text{ vs } \frac{1}{[\text{Ru}]}$	$n = \frac{1}{\text{intercepto}(y)}$ $K_d = \frac{1}{\text{intercepto}(x)}$
Scatchard	$\frac{\theta}{[\text{Ru}]} = \frac{n}{K_f} - \frac{\theta}{K_f}$	$\frac{\theta}{[\text{Ru}]} \text{ vs } \theta$	$n = \frac{\text{intercepto}(x)}{\text{intercepto}(y)}$ $K_f = \frac{n}{\text{intercepto}(y)}$

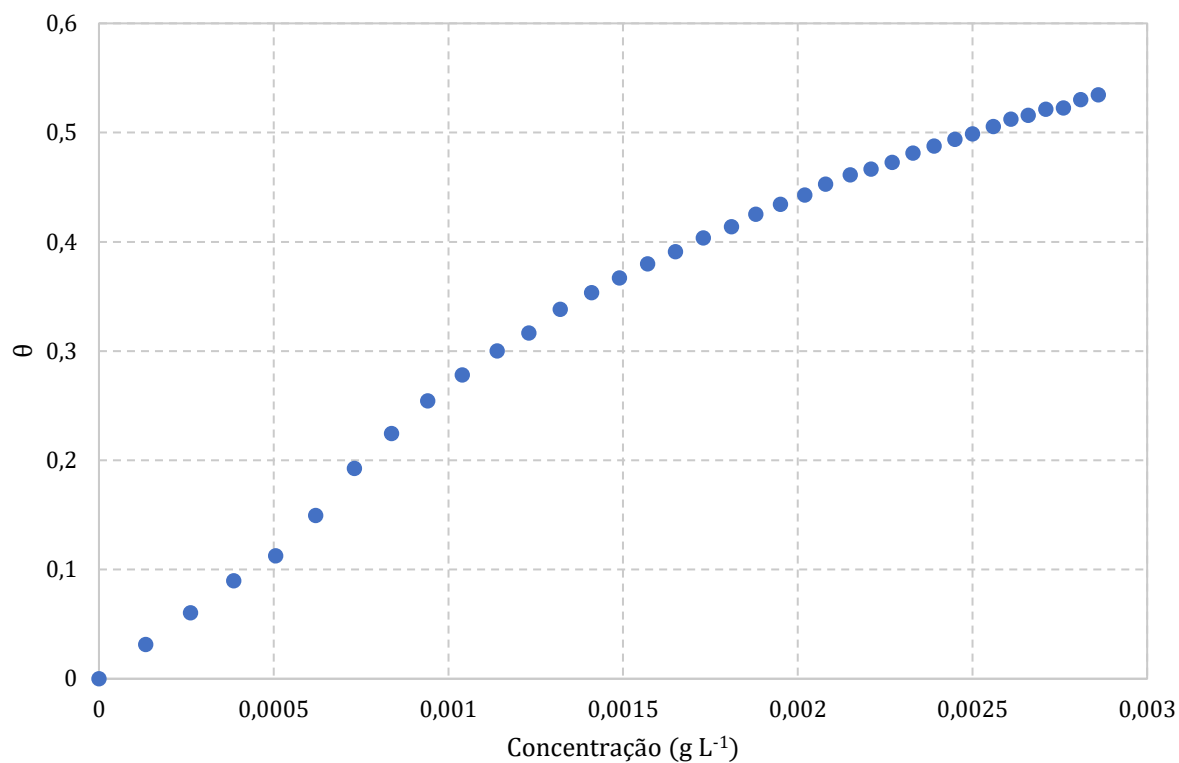
[Ru] = concentração (g L⁻¹) dos complexos catiônicos de rutênio utilizados; n = coeficiente de Hill; K_d = constante de dissociação; K_f = constante de formação. θ = variação da absorbância entre um determinado ponto e o ponto inicial.

Fonte: Adaptado de (PRADO, 2016).

4.4.1 Isoterma de Langmuir

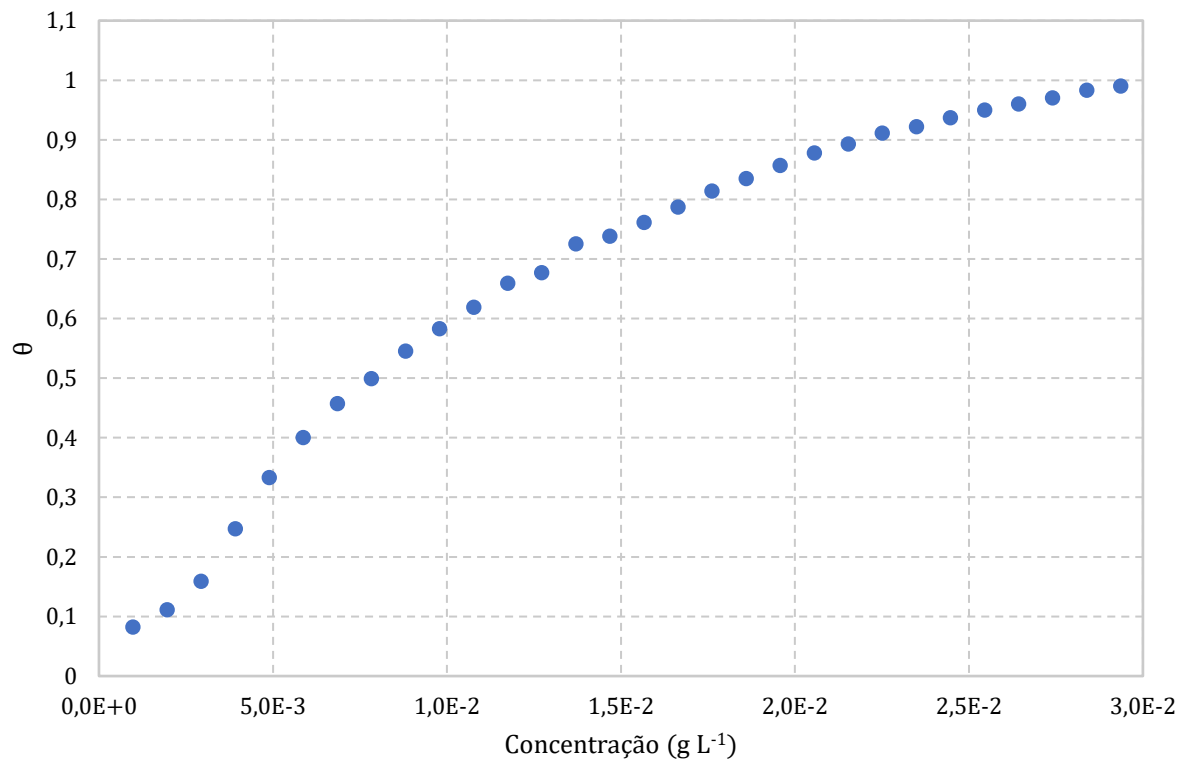
Ao aplicar-se o modelo direto para a interação entre o complexo catiônico e as AuNPsⁿ⁻, observa-se que a dependência entre θ e a concentração do complexo não é linear e que, nas primeiras adições, ocorre o período de indução. Após esse período, o valor de θ aumenta com o aumento da concentração do complexo, 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 os gráficos (Figura 21 e Figura 22) para a interação entre o complexo e as AuNPsⁿ⁻:

Figura 21 – Gráfico direto para a interação do complexo $[\text{RuCl}(\textit{p}\text{-cimeno})(\text{Diipmp})]^+$ com AuNPs^{n-} à 30 °C.



Fonte: Autor (2018).

Figura 22 – Gráfico direto para a interação do complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$ com AuNPs^{n-} à 25 °C.



Fonte: Adaptado de (PRADO, 2016).

Observa-se nos gráficos (Figura 21 e Figura 22) que a interação entre as AuNPsⁿ⁻ e os complexos não possui comportamento linear. Os períodos mais críticos ocorrem nas primeiras adições (devido à 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 para a obtenção do valor da constante de formação (K_f).

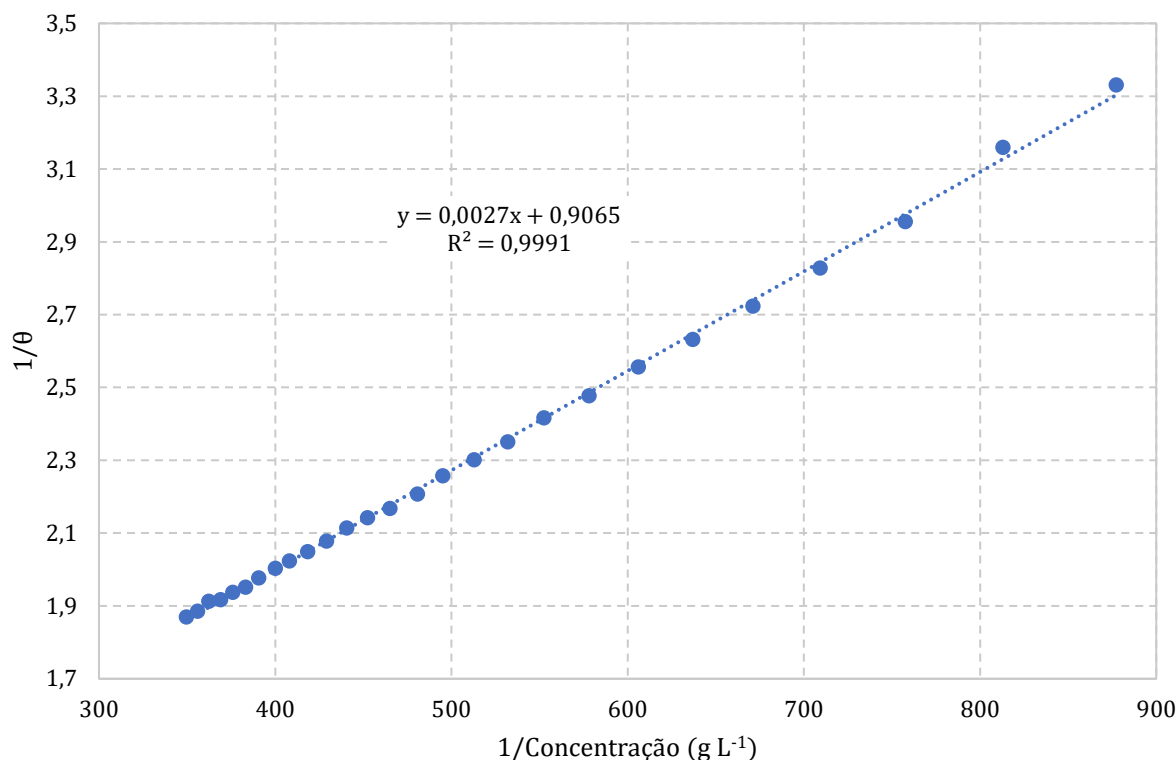
4.4.2 Benesi-Hildebrand

Aplicando a equação de Benesi-Hildebrand, Equação (6), para os sistemas formados pelos complexos e as AuNPsⁿ⁻, tem-se que:

$$\frac{1}{\theta} = \frac{K_d}{n[[\text{RuCl}(p-\text{cimeno})(\text{Diipmp})]^+]} + \frac{1}{n} \quad (6)$$

A Equação (6) é uma equação de reta do tipo $y = ax + b$, onde $y = \frac{1}{\theta}$; $x = \frac{1}{[[\text{RuCl}(p-\text{cimeno})(\text{Diipmp})]^+]}$ $\alpha = \frac{K_d}{n}$ e coeficiente linear $= \frac{1}{n}$. Assim, o gráfico de Benesi-Hildebrand tem como eixos $\frac{1}{\theta}$ (eixo y) e $\frac{1}{[[\text{RuCl}(p-\text{cimeno})(\text{Diipmp})]^+]}$ (eixo x). Para uma melhor linearização dos gráficos, os pontos referentes ao processo de indução foram excluídos.

Figura 23 – Modelo de Benesi-Hildebrand para interação do complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{Diipmp})]^+$ com AuNPs^{n-} .



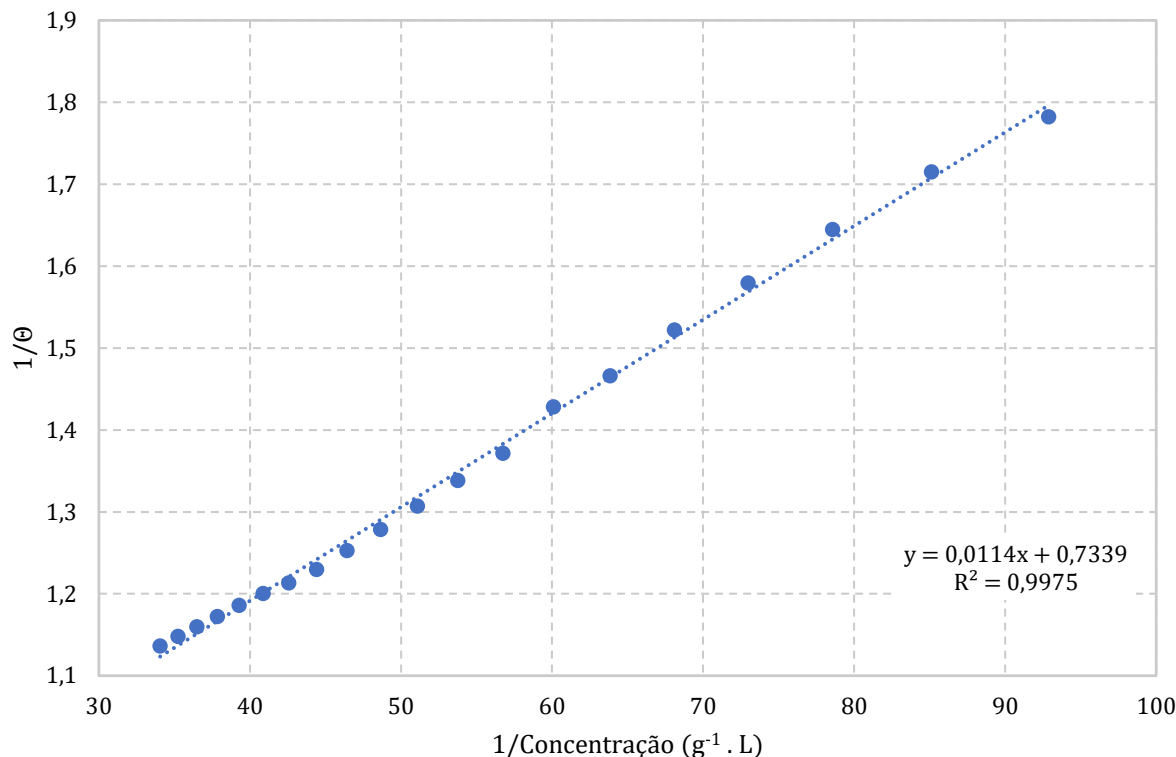
Fonte: Autor (2018).

Então, para o sistema $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{Diipmp})]^+/\text{AuNPs}^{n-}$, a equação da reta tem a seguinte forma:

$$\frac{1}{\theta} = 0,0027 \frac{1}{[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{Diipmp})]^+} + 0,9065 \quad (7)$$

Através da Equação (7), obtida da Figura 23, é possível calcular o valor do coeficiente de Hill (n) e a constante K_d ; sendo $\frac{1}{n} = 0,9065$, fornecendo um valor de aproximadamente 1,10. Este valor é dividido pelo valor inicial da absorbância das AuNPs^{n-} (0,8287), resultando em $n = 1,33$; e para $\frac{K_d}{n} = 0,0027$, tem-se que o valor de $K_d = 3,59 \times 10^{-3}$, resultando em um valor de $K_f = 278,55$ quando utilizado o complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{Diipmp})]^+$.

Os mesmos cálculos foram feitos para o complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$ partindo do próximo gráfico (Figura 24).

Figura 24 – Modelo de Benesi-Hildebrand para a interação do complexo [RuCl(dppb)(bipy)(py)]PF₆ com AuNPsⁿ⁻.

Fonte: Adaptado de (PRADO, 2016).

Os dados obtidos dos dois complexos foram organizados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros calculados utilizando o modelo de Benesi-Hildebrand.

Complexo	<i>n</i>	<i>K_d</i> x 10 ⁻³	<i>K_f</i>
(1)	1,28	3,46	289,35
(3)	1,32	14,7	68,03

Fonte: Autor (2018).

Observa-se pelos valores de *K_f* e *K_d*, que o complexo (1) interage muito mais fortemente com a AuNPsⁿ⁻ que o complexo (3), o que deve interferir na aplicação do agregado contendo o complexo (1) na catálise de redução do 4-NP. Além disso, nota-se que os valores de *n* para os dois complexos são próximos, indicando que só existe, praticamente, um módulo de interação do complexo com as AuNPsⁿ⁻ o que pode ser interpretado como sendo apenas uma interação eletrostática e não uma ligação covalente entre Mⁿ⁺/AuNPsⁿ⁻.

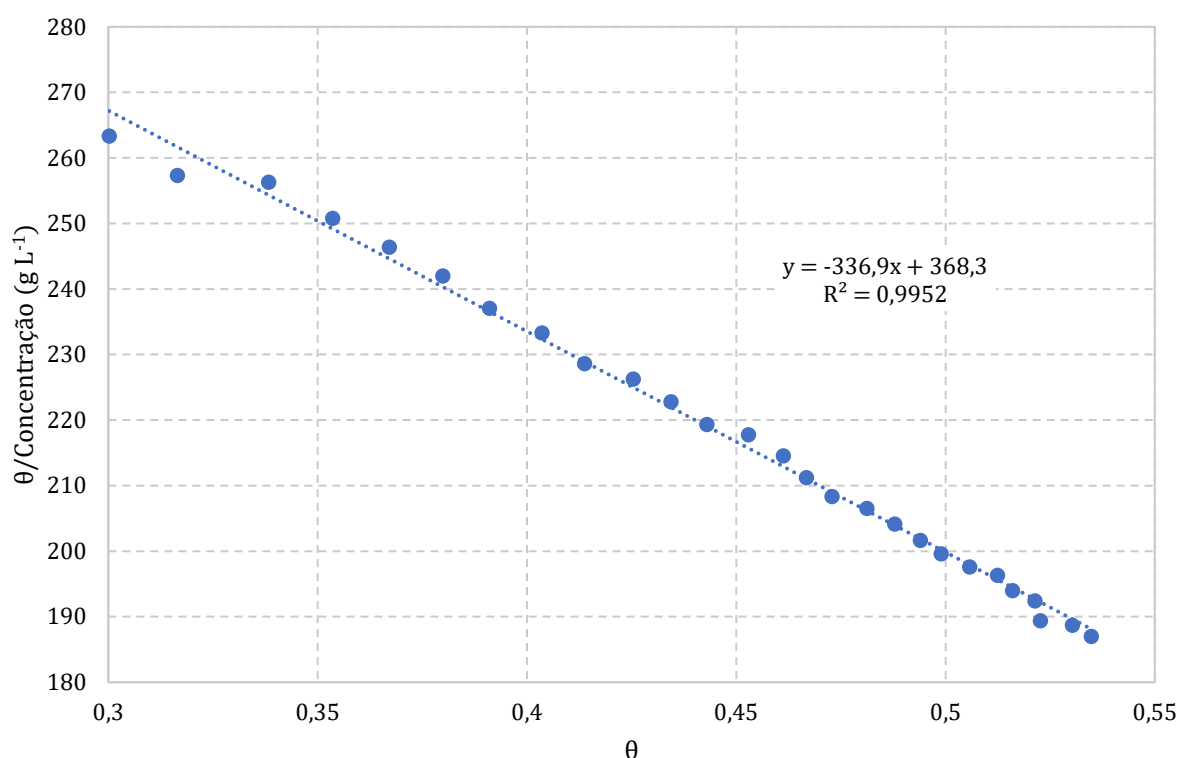
4.4.3 Scatchard

Aplicou-se também o modelo de Scatchard para o sistema descrito anteriormente, onde:

$$\frac{\theta}{[[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{Diipmp})]^+]} = nK_f - \theta K_f \quad (8)$$

A Equação (8) é de primeiro grau, $y = ax + b$, onde $y = \frac{\theta}{[[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{Diipmp})]^+]}$; $x = \theta$; $a = -K_f$ e $b = nK_f$. Assim, plotando um gráfico de $\frac{\theta}{[[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{Diipmp})]^+]}$ vs θ , obtém-se uma linha reta com coeficiente angular $= -K_f$ e coeficiente linear $= nK_f$.

Figura 25 – Modelo de Scatchard linearizado para a interação complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{Diipmp})]^+$ e AuNPs^{n-} .



Fonte: Autor (2018).

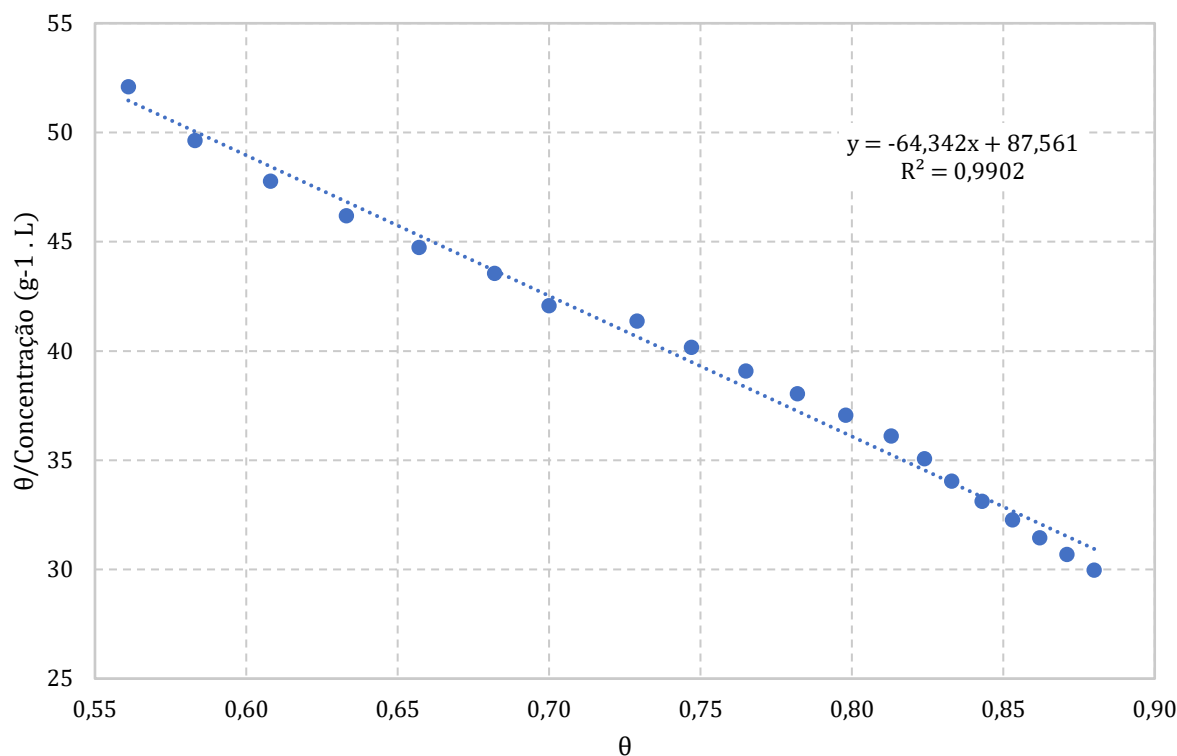
Então, para o sistema $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{Diipmp})]^+/\text{AuNPs}^{n-}$, a equação da reta tem a seguinte forma:

$$\frac{\theta}{[[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{Diipmp})]^+]} = 336,9 (\theta) + 368,3 \quad (9)$$

Da Equação (9), obtida da Figura 25, calculou-se os valores de $n = 1,32$ (encontrado ao dividir pela absorbância inicial da AuNPs^{n-}), a constante de formação aparente média $K_f = 279,02$ e a constante de dissociação aparente média (K_d , obtida pelo valor inverso ao de K_f , aproximadamente $3,58 \times 10^{-3}$) para o sistema em questão.

Os mesmos cálculos foram feitos para o complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$ partindo do próximo gráfico (Figura 26).

Figura 26 – Modelo de Scatchard linearizado para a interação do complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$ com AuNPs^{n-} .



Fonte: Adaptado de (PRADO, 2016).

Os dados obtidos dos dois complexos foram organizados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros calculados utilizando o método de Scatchard linearizado.

Complexo	n	$K_d \times 10^{-3}$	K_f
(1)	1,27	3,44	290,00
(3)	1,32	15,49	64,55

Fonte: Autor (2018).

Pode-se notar que os valores de K_d e K_f obtidos pelos dois métodos foram bem próximos e corroboram com ideia de maior interação do complexo (1) com as AuNPs^{n-} .

4.4.4 Erro relativo

Para os dois modelos abordados, é importante o estudo do erro relativo. 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 Equação (10)⁵⁶:

$$\frac{\sigma}{K} = \frac{\sigma}{\theta(1-\theta)} \quad (10)$$

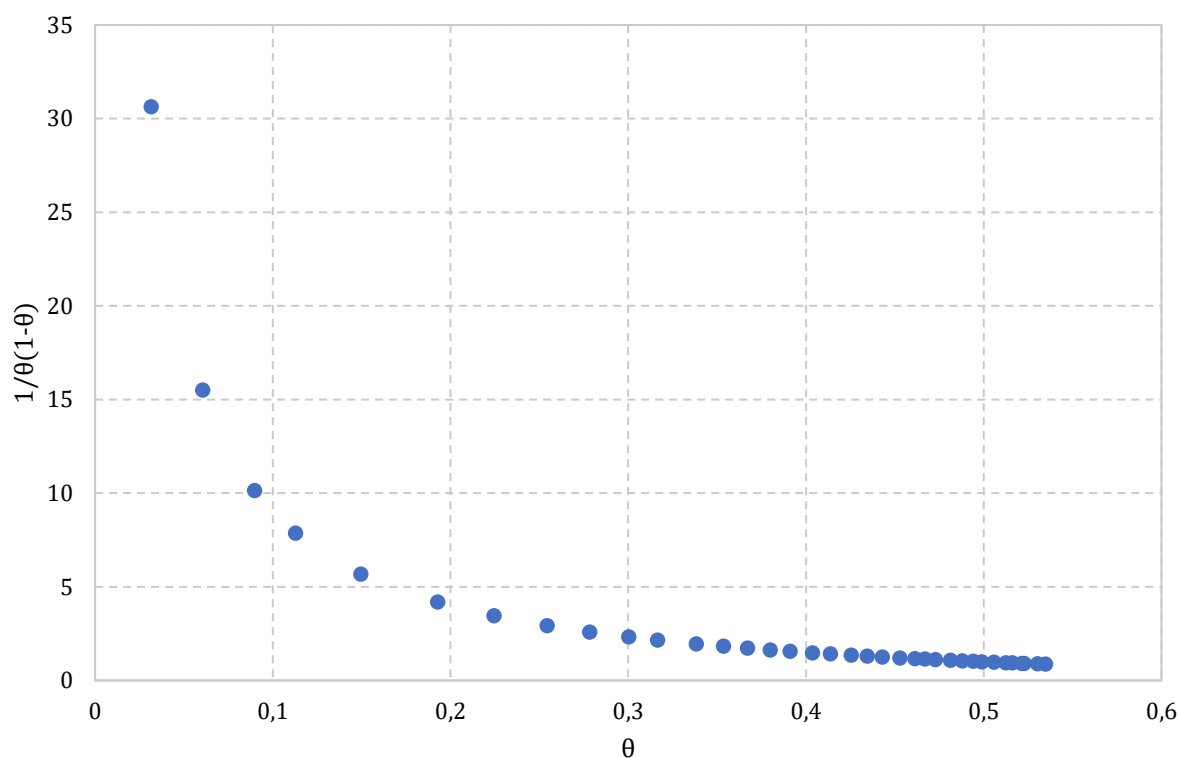
A representação gráfica do erro relativo tem origem plotando-se $\frac{1}{\theta(1-\theta)}$ vs θ . O aumento acentuado do erro na extremidade da curva, limita significativamente a faixa de ligação efetiva observável, o erro relativo em K_d é minimizado quando θ fica compreendido no intervalo entre 0,2 e 0,5 por exemplo (Figura 27).

Com os valores das constantes de formação, é possível determinar as concentrações de AuNPs^{n-} e de $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{Diipmp})]^+$ apropriadas que tornará possível observar a ligação na faixa carregada de 20 a 50% de recobrimento. A probabilidade de ligação pode ser definida como a razão da concentração do agregado $[\text{M}^{n+}/\text{AuNPs}^{n-}]$, dividida pela concentração do componente secundário adicionado, seja $[\text{AuNPs}^{n-}]_0$ ou $[\text{M}^{n+}]_0$ ⁵⁷:

$$p = \frac{[\text{M}^{n+}/\text{AuNPs}^{n-}]}{[\text{M}^{n+}]_0} \text{ se } [\text{AuNPs}^{n-}]_0 \geq [\text{M}^{n+}]_0 \quad (11)$$

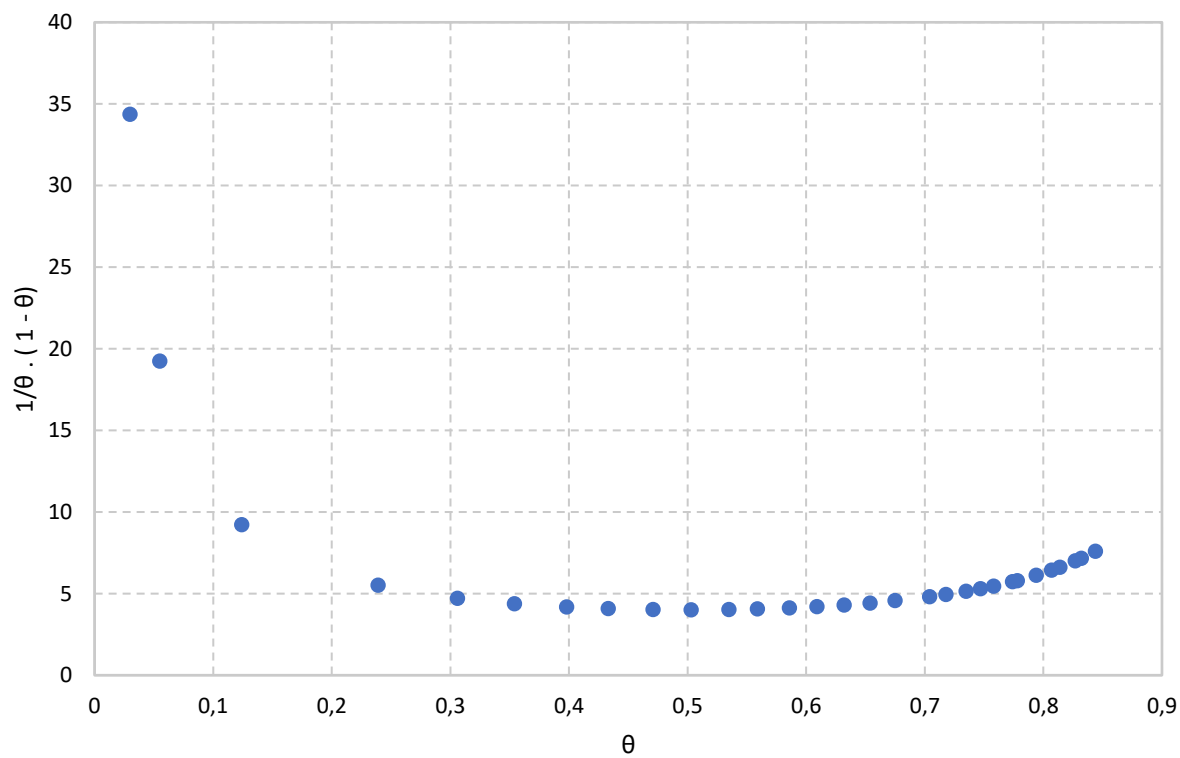
$$p = \frac{[\text{M}^{n+}/\text{AuNPs}^{n-}]}{[\text{AuNPs}^{n-}]_0} \text{ se } [\text{M}^{n+}]_0 \geq [\text{AuNPs}^{n-}]_0 \quad (12)$$

Figura 27 – Erro relativo para a interação do complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{Diipmp})]^+$ com AuNPs^{n-} considerando um sítio único de interação.



Fonte: Autor (2018).

Figura 28 – Erro relativo para a interação do complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$ com AuNPs^{n-} .



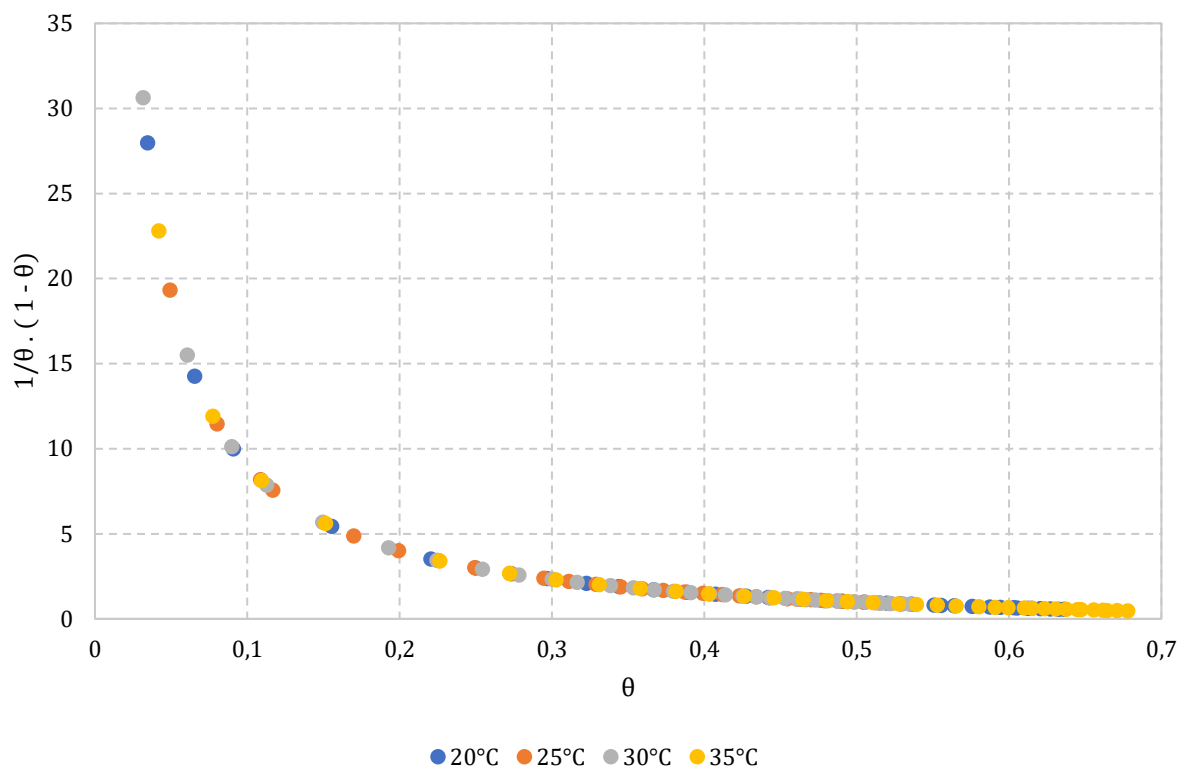
Fonte: Adaptado de (PRADO, 2016).

Analisando o gráfico para o sistema proposto (Figura 27), observa-se que o intervalo de θ compreendido entre 0,2 e 0,5 aproximadamente é onde ocorre a máxima interação entre $[\text{RuCl}(p\text{-cimen})(\text{Diipmp})]^+/\text{AuNPs}^{n-}$. Comparando-os com o seu gráfico direto (Figura 21), nota-se a relação entre o período de instabilidade do gráfico direto com o período de baixa probabilidade de interação do agregado, demonstrado no gráfico do erro direto. Assim, esse gráfico justifica o modelo direto, até mesmo a instabilidade no período inicial e final das adições do complexo. Nos pontos iniciais, a instabilidade é devida a probabilidade de pouca interação do agregado, pela baixa concentração do complexo. Já nos pontos finais, a instabilidade é causada devido ao excesso do complexo metálicos no agregado formado, o que provoca um colapso, ocorrendo assim a formação do agregado e posteriormente do precipitado. Contudo, o objetivo da construção do gráfico de erro é para a obtenção do maior intervalo de confiança a ser utilizado no estudo das interações $[\text{RuCl}(p\text{-cimen})(\text{Diipmp})]^+/\text{AuNPs}^{n-}$.

4.4.5 Influencia da temperatura sobre o erro relativo

Embora a temperatura utilizada para se realizar os cálculos de K_f e K_d do agregado tenha sido 30 °C, também realizou-se os ensaios às temperaturas de 20, 25, 30 e 35 °C para o complexo (1) com intuito de definir se a interação $[\text{RuCl}(p\text{-cimen})(\text{Diipmp})]^+/\text{AuNPs}^{n-}$ é dependente ou não da temperatura. Segundo Prado, a temperatura influencia as constantes de velocidade de formação do agregado $\text{M}^{n+}/\text{AuNPs}^{n-}$ ⁷, mas a partir dos dados plotados no gráfico da Figura 29, a mesma não influencia no intervalo onde os valores de K_f e K_d são máximos, sendo este intrínseco ao complexo escolhido e à AuNPs^{n-} .

Figura 29 – Influência da temperatura no valor do erro relativo para interação de sítio único.



Fonte: Autor (2017).

Tabela 6 – Parâmetros calculados utilizando os modelos de Benesi-Hildebrand e Scatchard para o complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cimen})(\text{Diipmp})]^+$.

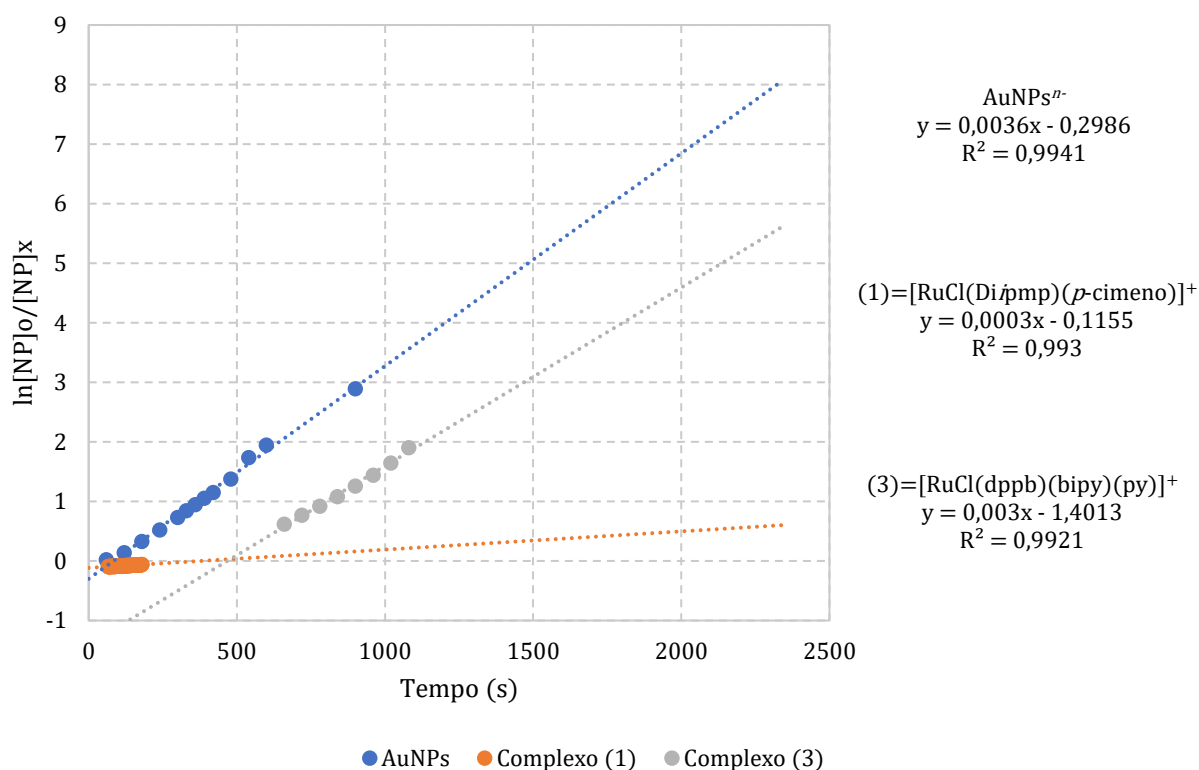
Temperatura (°C)	Benesi-Hildebrand			Scatchard		
	n	$K_d \times 10^{-3}$	K_f	n	$K_d \times 10^{-3}$	K_f
20	1,83	4,57	218,75	1,78	4,36	229,13
25	1,35	4,18	238,95	1,31	4,01	249,37
30	1,28	3,46	289,35	1,27	3,44	290,00
35	1,00	1,50	668,69	0,99	1,43	698,83

Fonte: Autor (2018).

4.5 Efeito da presença de complexos catiônicos de rutênio na cinética de redução do 4-nitrofenol catalisada por nanopartículas de ouro

Através dos dados obtidos pelos métodos de Benesi-Hildebrand e Scatchard (item 4.4) foi possível obter a concentração ideal de AuNPsⁿ⁻ e complexo para que haja 50% de recobrimento das nanopartículas em solução. Com esses valores, repetiu-se novamente o ensaio catalítico, mas, dessa vez, reajustando a quantidade de complexo adicionado para atingir o recobrimento desejado, os valores de k_{obs} obtidos podem ser representados no gráfico (Figura 30).

Figura 30 – Gráfico contendo os valores de k_{obs} à temperatura de 35,0°C, da reação de redução do 4-nitrofenol utilizando os complexos (1) e (3) agregados às AuNPsⁿ⁻ como catalisadores.



Fonte: Autor (2018).

Comparando a Figura 16 com a Figura 30, pode-se observar que o valor da constante de velocidade observável quase não se alterou para o complexo (1), partindo de $2,0 \times 10^{-4}$ para $3,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Com isso, foi evidenciado o caráter inibidor do complexo (1) sobre a atividade catalítica das AuNPsⁿ⁻. Isso pode ser explicado pelo fato do complexo (1) apresentar K_f aproximadamente 4 vezes maior que ao complexo (3), conforme dados da Tabela 5, indicando que nesse agregado existe uma interação muito maior entre complexo e AuNPsⁿ⁻, o que vai inibir a catálise do 4-NP.

O complexo (3) não tem uma interação tão forte com as AuNPsⁿ⁻ ($K_f = 64,55$) e esse, por sua vez, não inibe a catálise do 4-NP, nota-se que houve significativo aumento do k_{obs} , partindo de $5,0 \times 10^{-4}$ para $3,0 \times 10^{-3}$. Para o aglomerado contendo o complexo (3) observa-se um aumento na constante de velocidade na ordem de 10 vezes maior que para o complexo (1) e similar ao sistema contendo apenas AuNPsⁿ⁻.

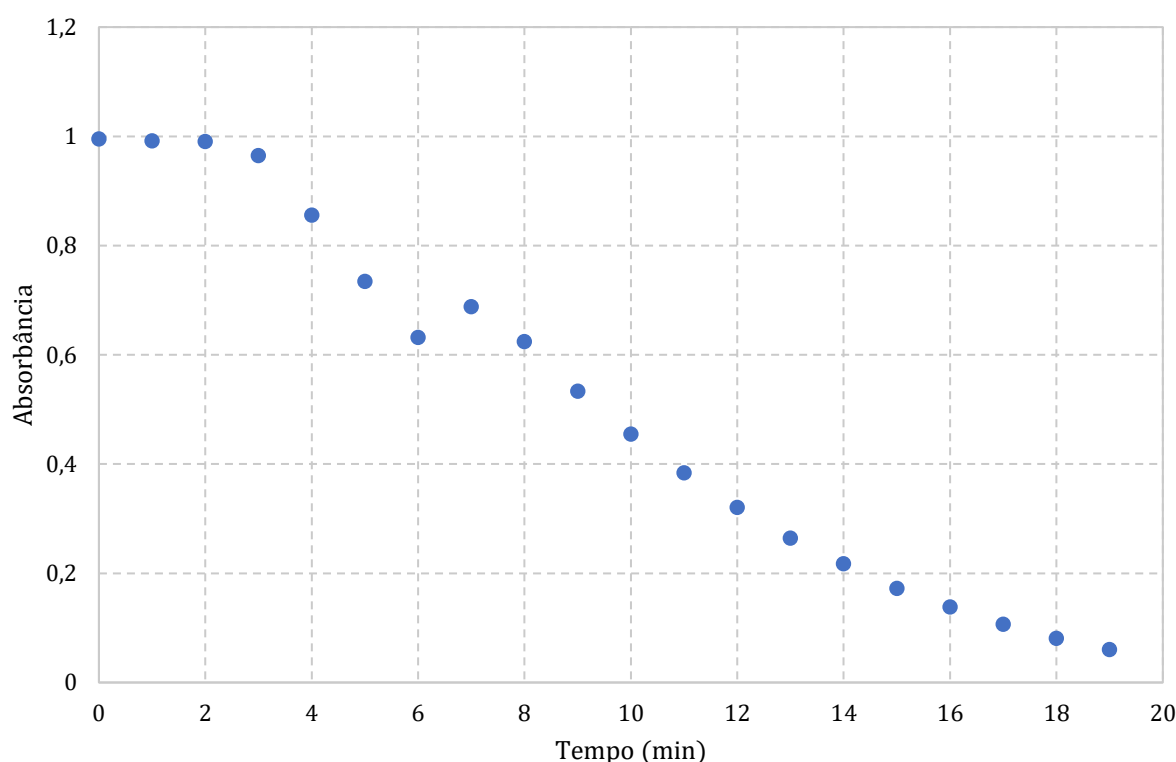
4.6 Cinética utilizando AuNPsⁿ⁻ com adição do complexo [Ru(dppb)(bipy)(py)]⁺

Como foi observado até o momento, o complexo [Ru(dppb)(bipy)(py)]⁺ (3) apresentou uma melhor atividade catalítica dentre os três complexos testados nesse trabalho. O agregado

(3)/AuNPsⁿ⁻ apresentou o maior valor de k_{obs} ($3,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) quando preparado com 50% de recobrimento das AuNPsⁿ⁻ pelo complexo (3). Esse valor se aproximou bastante ao valor da constante de velocidade medida somente com as AuNPsⁿ⁻ ($3,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

A partir dessas informações, fez-se mais um estudo acerca dos agregados (3)/AuNPsⁿ⁻, variando-se o percentual de recobrimento das nanopartículas pelo complexo (3). Iniciou-se a reação catalítica na presença de AuNPsⁿ⁻, 4-NP e NaBH₄, adicionando-se o complexo (3) nas quantidades necessárias para se obter o percentual desejado após 6 min do decorrer da reação. Plotando o gráfico de absorbância vs tempo (Figura 31), pode-se ver a formação de dois períodos de indução.

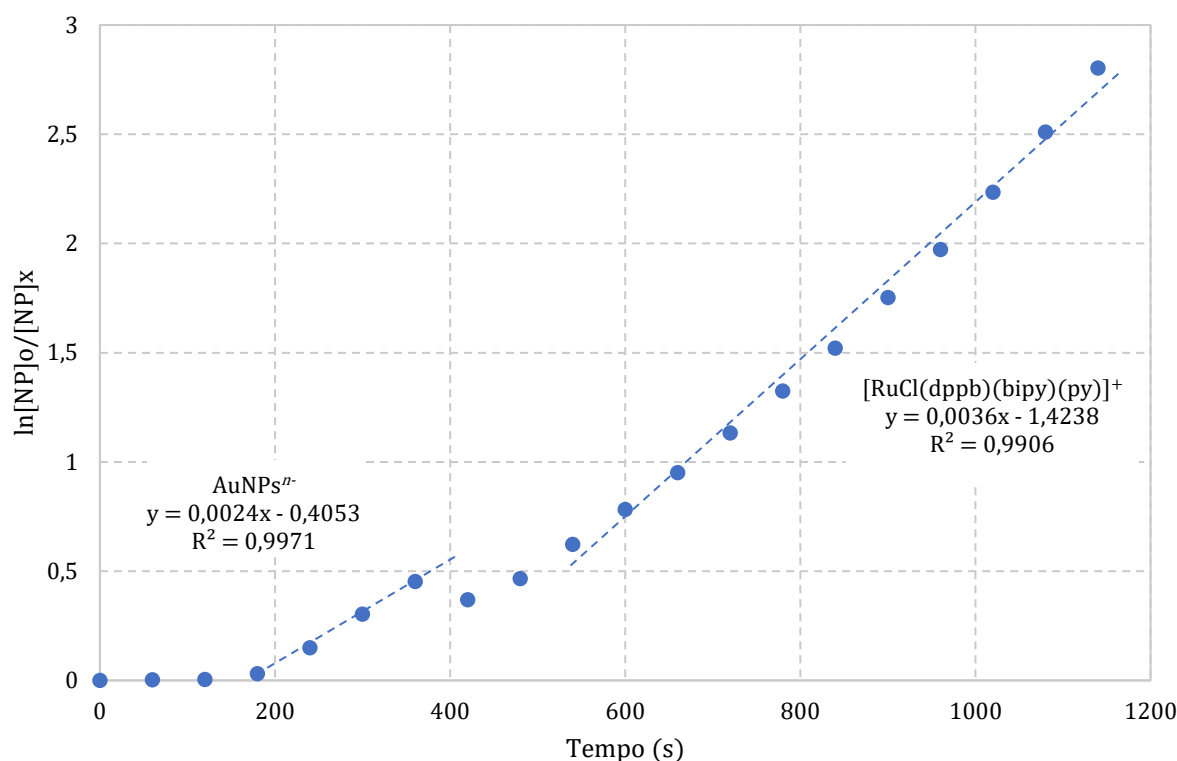
Figura 31 – Absorbância (400 nm) medida e intervalos de 1 minuto.



Fonte: Autor (2018).

Na Figura 31, pode-se notar que houve um decaimento na concentração de 4-NP até os seis minutos de reação, depois, com a adição do complexo, houve um leve período de indução e a absorvância voltou a cair. Com isso, pode-se calcular os dois valores de k_{obs} obtidos dessa mesma curva, um antes de $t < 6 \text{ min}$ (indicando k_{obs} da reação com AuNPsⁿ⁻) e outro após $t > 8 \text{ min}$ (indicando k_{obs} da reação com agregado $[\text{Ru}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]^+/\text{AuNPs}^{n-}$). Ambos podem ser observados no gráfico a seguir (Figura 32).

Figura 32 – Gráfico contendo os valores de k_{obs} à temperatura de 35,0°C, da reação de redução do 4-nitrofenol utilizando o complexo (3) agregado às AuNPsⁿ⁻ como catalisadores.

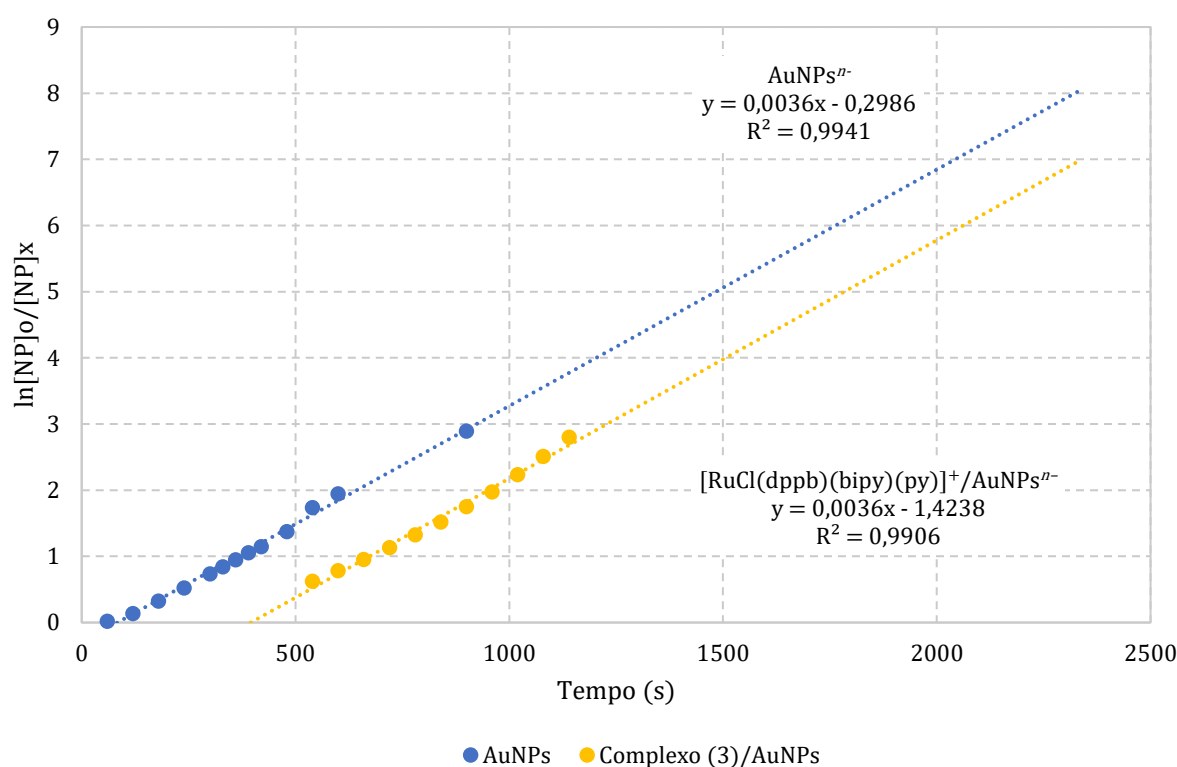


Fonte: Autor (2018).

Na Figura 32, pode-se observar que a velocidade da reação com a presença do agregado $[Ru(dppb)(bipy)(py)]^+/AuNPs^{n-}$ ($k_{obs} = 3,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) é aproximadamente 50% maior que a velocidade da reação sem ele ($k_{obs} = 2,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Isso indica uma atividade catalítica maior do que a obtida somente com as AuNPsⁿ⁻, mostrando um efeito sinérgico cooperativo entre as AuNPsⁿ⁻ e o complexo (3) para a reação de redução do 4-NP com NaBH₄.

Comparando com o k_{obs} da reação com AuNPsⁿ⁻ mostrada na Tabela 1, nota-se que o valor se aproximou ao da constante à 35°C (melhor valor obtido) conforme mostra o gráfico a seguir (Figura 33). É importante ressaltar que as AuNPsⁿ⁻ utilizadas em cada caso foram sintetizadas em momentos diferentes.

Figura 33 – Gráfico comparando os valores de k_{obs} à temperatura de 35,0°C, da reação de redução do 4-nitrofenol utilizando o complexo (3) agregado às AuNPsⁿ⁻ como catalisadores.



Fonte: Autor (2018).

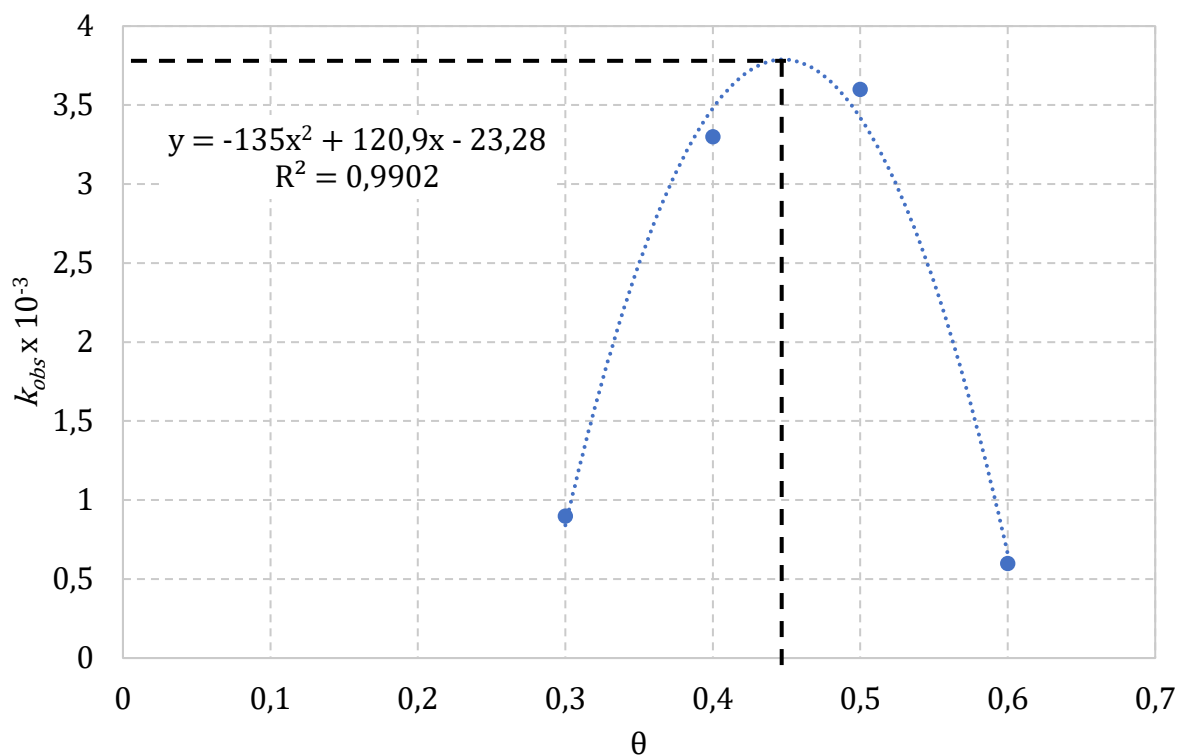
Os valores das constantes de velocidade observável também foram calculados nas reações utilizando o agregado [Ru(dppb)(bipy)(py)]⁺/AuNPsⁿ⁻ com recobrimento de 30, 40, 50 e 60%, onde foi comprovado que o recobrimento de 50% apresenta maior valor de k_{obs} , conforme mostrado na Tabela 7.

Tabela 7 – Constante de velocidade observável e tempo de meia-vida para as reações com diferentes recobrimentos das AuNPsⁿ⁻ por [Ru(dppb)(bipy)(py)]⁺.

Volume AuNPs ⁿ⁻ adicionado (μL)	Recobrimento (%)	k_{obs} (s ⁻¹) x 10 ⁻³	$t_{1/2}$ (s)
4,8	30	0,9	770
6,72	40	3,3	210
9,6	50	3,6	192
12	60	0,6	1155

Fonte: Autor (2018).

Ao plotar um gráfico que relacione as constantes de velocidade observável com os valores de θ (que indica o recobrimento das AuNPsⁿ⁻ pelo complexo) é possível definir um valor ótimo de recobrimento para se alcançar um maior k_{obs} .

Figura 34 – Gráfico relacionando k_{obs} vs θ .

Fonte: Autor (2018).

Observa-se pelo gráfico (Figura 34) que o maior valor de k_{obs} será entre $0,4 < \theta < 0,5$. O recobrimento ótimo para melhor performance na catálise seria aproximadamente 45%. O valor aproximado do k_{obs} com esse recobrimento seria $3,75 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho, constatou-se que as nanopartículas de ouro podem ser utilizadas como catalisadores em reações de redução do 4-nitrofenol, tendo inclusive, calculado os valores de k_{obs} (considerando a ordem de reação igual a um) e o tempo de meia-vida dessa reação. Foi utilizada a equação de Arrhenius para determinar o valor de E_a , A . Utilizou-se a equação de Eyring para determinar parâmetros termodinâmicos do complexo ativado como $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$.

Realizou-se o estudo termodinâmico da formação dos agregados $M^{n+}/AuNPs^{n-}$ onde determinou-se os valores de K_d , K_f e n através dos modelos de Isoterma de Langmuir, Benesi-Hildebrand e Scatchard além de determinar o erro relativo da interação e a influência da temperatura sobre o seu valor.

Estudou-se também o efeito da presença de complexos catiônicos de rutênio na cinética de redução do 4-nitrofenol catalisada por nanopartículas de ouro, onde notou-se a formação de agregados $M^{n+}/AuNPs^{n-}$ que influenciaram as constantes de velocidade aparente.

Definiu-se que, quanto maior o valor de K_f dos agregados $M^{n+}/AuNPs^{n-}$, maior a interação entre complexo e as $AuNPs^{n-}$ o que provoca a inibição da atividade catalítica do 4-NP. No complexo em que se observou um menor valor de K_f , notou-se um efeito sinérgico cooperativo entre complexo e $AuNPs^{n-}$ devido ao aumento da atividade catalítica

As nanopartículas de ouro foram caracterizadas por espectroscopia de Uv-vis, que evidenciou o sucesso da síntese com a presença da banda de ressonância plasmon em aproximadamente 520 nm. O estudo da formação de agregados $M^{n+}/AuNPs^{n-}$ foi feito com os valores de absorbância em 520 nm em função do tempo.

O estudo da reação de redução do 4-nitrofenol também foi realizado com os valores de absorbância em 400 nm (comprimento de onda em que o 4-nitrofenolato absorve energia).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ JUNQUEIRA, J. S. S.; SILVA, P. P.; GUERRA, W. Ouro. **Química Nova na Escola**, v. 34, n. 1, p. 45-46.
- ² PEREIRA, F. C.; ZANONI, M. V. B.; UGO, P.; MORETTO, L. M. Características ópticas e morfológicas de nanoestruturas de ouro. **Química Nova**, p. 1550-1554, 2007.
- ³ MA, X.; LI, X.; LUN, N.; WEN, S. Synthesis of gold nano-catalysts supported on carbon nanotubes by using electroless plating technique. **Materials chemistry and physics**, v. 97, n. 2-3, p. 351-356, 2006.
- ⁴ CHEN, J.; LIN, J.; KANG, Y.; YU, W.; KUO, C.; WAN, B. Preparation of nano-gold in zeolites for CO oxidation: Effects of structures and number of ion exchange sites of zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 291, n. 1-2, p. 162-169, 2005.
- ⁵ AKOLEKAR, D. B.; BHARGAVA, S. K. Investigations on gold nanoparticles in mesoporous and microporous materials. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 236, n. 1-2, p. 77-86, 2005.
- ⁶ MOORES, A.; GOETTMANN, F. The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications. **New Journal of Chemistry**, v. 30, n. 8, p. 1121-1132, 2006.
- ⁷ PRADO, C. R. A. **Estudo cinético e termodinâmico da interação de nanopartículas de ouro com compostos de coordenação**. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.
- ⁸ 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**, v. 11, p. 55-75, 1951.
- ⁹ 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.
- ¹⁰ TOMA, H. E.; BONIFÁCIO, L. S.; ANAISSI, F. J. Da cor à cor inexistente: uma reflexão sobre espectros eletrônicos e efeitos cromáticos. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 897, 2005.
- ¹¹ ZHAO, P.; LI, N.; ASTRUC, D. State of the art in gold nanoparticle synthesis. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 3-4, p. 638-665, 2013.
- ¹² FRENS, G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions. **Nature physical science**, v. 241, n. 105, p. 20, 1973.
- ¹³ PROVENZALE, J. M.; SILVA, G. A. Uses of nanoparticles for central nervous system imaging and therapy. **American Journal of Neuroradiology**, v. 30, n. 7, p. 1293-1301, 2009.

- ¹⁴ GUO, W.; DAI, J.; ZHANG, D.; ZHU, Q.; BIAN, G. Redox active gold nanoparticles modified with tetrathiafulvalene derivative via direct sulfur bridge. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 8, n. 11, p. 994-997, 2005.
- ¹⁵ PAGE, K.; PROFFEN, T.; TERRONES, H.; TERRONES, M.; LEE, L.; YANG, Y.; STEMMER, S.; SESHADRI, R.; CHEETHAM, A. K. Direct observation of the structure of gold nanoparticles by total scattering powder neutron diffraction. **Chemical physics letters**, v. 393, n. 4-6, p. 385-388, 2004.
- ¹⁶ KRPETIC, Z.; PORTA, F.; SCARI, G. "Selective entrance of gold nanoparticles into cancer cells." *Gold Bulletin* 39.2 (2006): 66-68. KRPETIC, Z.; PORTA, F.; SCARI, G. Selective entrance of gold nanoparticles into cancer cells. **Gold Bulletin**, v. 39, n. 2, p. 66-68, 2006.
- ¹⁷ RAJ, C. R.; OKAJIMA, T.; OHSAKA, T. Gold nanoparticle arrays for the voltammetric sensing of dopamine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 543, n. 2, p. 127-133, 2003.
- ¹⁸ ZHANG, L.; YUAN, R.; CHAI, Y.; CHEN, S.; WANG, N.; ZHU, Q. Layer-by-layer self-assembly of films of nano-Au and Co(bpy)₃³⁺ for the determination of Japanese B encephalitis vaccine. **Biochemical engineering journal**, v. 28, n. 3, p. 231-236, 2006.
- ¹⁹ ZHANG, L.; YUAN, R.; HUANG, X.; CHAI, Y.; CAO, S. Potentiometric immunosensor based on antiserum of Japanese B encephalitis immobilized in nano-Au/polymerized o-phenylenediamine film. **Electrochemistry communications**, v. 6, n. 12, p. 1222-1226, 2004.
- ²⁰ YUAN, R.; ZHANG, L.; LI, Q.; CHAI, Y.; CAO, S. A label-free amperometric immunosensor based on multi-layer assembly of polymerized o-phenylenediamine and gold nanoparticles for determination of Japanese B encephalitis vaccine. **Analytica chimica acta**, v. 531, n. 1, p. 1-5, 2005.
- ²¹ QU, S.; LI, H.; PENG, T.; GAO, Y.; QIU, J.; ZHU, C. Optical nonlinearities from transverse plasmon resonance in gold nano-rods. **Materials Letters**, v. 58, n. 9, p. 1427-1430, 2004.
- ²² LEI, C.; HU, S.; GAO, N.; SHEN, G.; YU, R. An amperometric hydrogen peroxide biosensor based on immobilizing horseradish peroxidase to a nano-Au monolayer supported by sol-gel derived carbon ceramic electrode. **Bioelectrochemistry**, v. 65, n. 1, p. 33-39, 2004.
- ²³ MAFUNÉ, F. Structure diagram of gold nanoparticles in solution under irradiation of UV pulse laser. **Chemical physics letters**, v. 397, n. 1-3, p. 133-137, 2004.
- ²⁴ HAYASHI, Y.; TAKIZAWA, H.; INOUE, M.; NIIHARA, L.; SUGANUMA, K. Ecodesigns and applications for noble metal nanoparticles by ultrasound process. **IEEE transactions on electronics packaging manufacturing**, v. 28, n. 4, p. 338-343, 2005.
- ²⁵ STOLERU, V. G.; TOWE, E. Plasmon resonant Au nanospheres and nanorods in anodic alumina matrix. **Microelectronic engineering**, v. 81, n. 2-4, p. 358-365, 2005.
- ²⁶ SILVA, P. P.; GUERRA, W. Rutênio. **Química Nova na Escola**, v. 34, p. 99-100, 2012.
- ²⁷ 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.

- ²⁸ RODRIGUES, C. Estudo sobre o mecanismo de reações de hidrogenação em complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{P})_2(\text{N})_2][(\text{P})_2 = \text{mono ou bifosfina; N} = \text{piridina ou derivados}]$. 2010.
- ²⁹ ALIZADEH, T. GANJALI, M. R.; NOROUZI, P.; ZARE, M.; ZERAATKAR, A. A novel high selective and sensitive para-nitrophenol voltammetric sensor, based on a molecularly imprinted polymer–carbon paste electrode. **Talanta**, v. 79, n. 5, p. 1197-1203, 2009.
- ³⁰ TANG, Y.; CHEN, P. Gold Nanoparticle-electrodeposited Electrodes Used for p-Nitrophenol Detection in Acidic Media: Effect of Electrodeposition Parameters on Particle Density, Size Distribution, and Electrode Performance. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 58, n. 6, p. 723-731, 2011.
- ³¹ ELLIS, F. **Paracetamol: a curriculum resource**. Royal Society of Chemistry, 2002.
- ³² JAIRTON, D. Economia de átomos, engenharia molecular e catálise organometálica bifásica: conceitos moleculares para tecnologias limpas. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 825-831, 2000.
- ³³ BILÉ, E. G.; SASSINE, R.; DENICOURT-NOWICKI, A.; LAUANAY, F.; ROUCOUX, A. New ammonium surfactant-stabilized rhodium (0) colloidal suspensions: Influence of novel counter-anions on physico-chemical and catalytic properties. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 24, p. 6524-6531, 2011.
- ³⁴ LIU, Y.; XU, L.; LIU, X.; CAO, M. Hybrids of gold nanoparticles with core-shell hyperbranched polymers: Synthesis, characterization, and their high catalytic activity for reduction of 4-nitrophenol. **Catalysts**, v. 6, n. 1, p. 3, 2015.
- ³⁵ BONDARENKO, G. N.; BELETSKAYA, I. P. Activated carbon as an efficient support for gold nanoparticles that catalyze the hydrogenation of nitro compounds with molecular hydrogen. **Mendeleev Communications**, v. 25, n. 6, p. 443-445, 2015.
- ³⁶ LAYEK, K.; KANTAM, M. L.; SHIRAI, M.; NISHIO-HAMANE, D.; SASAKI, T.; MAHESWARAN, H. Gold nanoparticles stabilized on nanocrystalline magnesium oxide as an active catalyst for reduction of nitroarenes in aqueous medium at room temperature. **Green chemistry**, v. 14, n. 11, p. 3164-3174, 2012.
- ³⁷ CHOI, Y.; BAE, H. S.; SEO, E.; JANG, S.; PARK, K. H.; KIM, B. Hybrid gold nanoparticle-reduced graphene oxide nanosheets as active catalysts for highly efficient reduction of nitroarenes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 39, p. 15431-15436, 2011.
- ³⁸ HUONG, P.; LEE, B.; KIM, J.; LEE, C. Nitrophenols removal from aqueous medium using Fe-nano mesoporous zeolite. **Materials & Design**, v. 101, p. 210-217, 2016.
- ³⁹ RUBIO, M. A.; LISSI, E.; HERRERA, N.; PÉREZ, V.; FUENTES, N. Phenol and nitrophenols in the air and dew waters of Santiago de Chile. **Chemosphere**, v. 86, n. 10, p. 1035-1039, 2012.
- ⁴⁰ OLIVEIRA, F. M. Síntese de nanopartículas anisotrópicas de ouro e sua avaliação como catalisadores na redução química do *p*-nitrofenol. 2017.
- ⁴¹ COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; MURILLO, C. A.; BOCHMANN, M. **Advanced inorganic chemistry**. Wiley, 1999.

- ⁴² PINHEIRO, S. O.; SOUSA, J. R.; SANTIAGO, M. O.; CARVALHO, I. M. M.; SILVA, A. L. R.; BATISTA, A. A.; CASTELLANO, E. E.; ELLENA, J.; MOREIRA, I. S.; DIÓGENES, I. C. N. Synthesis, characterization and structure of ruthenium (II) phosphine complexes with N-heterocyclic thiolate ligands. **Inorganica chimica acta**, v. 359, n. 2, p. 391-400, 2006.
- ⁴³ SMITH, N. A.; SADLER, P. J. Photoactivatable metal complexes: from theory to applications in biotechnology and medicine. 2013.
- ⁴⁴ STÍBAL, D.; THERRIEN, B.; SÜSS-FINK, G.; NOWAK-SLIWINSKA, P.; DYSON, P. J.; CERMÁKOVÁ, E.; REZÁCOVÁ, M.; TOMSÍK, P. Chlorambucil conjugates of dinuclear p-cymene ruthenium trithiolato complexes: synthesis, characterization and cytotoxicity study in vitro and in vivo. **JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry**, v. 21, n. 4, p. 443-452, 2016.
- ⁴⁵ SOUZA, L. C. M.; SANTOS, T. A.; PRADO, C. R. A. D.; LIMA, B. A. V.; CORRÊA, 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**, v. 6, n. 58, p. 53130-53139, 2016.
- ⁴⁶ 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**, v. 50, n. 1, p. 410-417, 2013.
- ⁴⁷ FERREIRA, V. F.; PRADO, C. R. A.; RODRIGUES, C. M.; OTUBO, L.; BATISTA, A. A.; JUNIOR, J. W. C.; ELLENA, J.; DINELLI, L. R.; BOGADO, A. L. Modified glassy carbon electrode with AuNPs using *cis*-[RuCl(dppb)(bipy)(4-vpy)]⁺ as crossed linking agent. **Polyhedron**, v. 78, p. 46-53, 2014.
- ⁴⁸ SOUSA, L. M.; VILARINHO, L. M.; RIBEIRO, G. H.; BOGADO, A. L.; DINELLI, L. R. An electronic device based on gold nanoparticles and tetraruthenated porphyrin as an electrochemical sensor for catechol. **Royal Society open science**, v. 4, n. 12, p. 170675, 2017.
- ⁴⁹ RAMOS, T. S. **Síntese e caracterização de complexos organometálicos de Rutênio (II) contendo ligantes N-N doadores placados na hidrogenação de arilcetonas**. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.
- ⁵⁰ CANIVET, J.; KARMAZIN-BRELOT, L.; SÜSS-FINK, G. Cationic arene ruthenium complexes containing chelating 1, 10-phenanthroline ligands. **Journal of organometallic chemistry**, v. 690, n. 13, p. 3202-3211, 2005.
- ⁵¹ DAGUENET, C.; SCOPELLITI, R.; DYSON, P. J. Mechanistic investigations on the hydrogenation of alkenes using ruthenium (II)-arene diphosphine complexes. **Organometallics**, v. 23, n. 21, p. 4849-4857, 2004.
- ⁵² DINELLI, L. R.; BATISTA, A. A.; WOHNATH, K.; ARAUJO, M. P.; QUEIROZ, S. L. et al. Synthesis and characterization of [RuCl₃(P-P)(H₂O)] complexes; P-P= achiral or chiral, chelating ditertiary phosphine ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 38, n. 23, p. 5341-5345, 1999.
- ⁵³ BARBOSA, M. I. F.; VALLE, E. M. A.; QUEIROZ, S. L.; ELLENA, J.; CASTELLANI, 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)] PF₆ (L= CO, py or 4-NH₂py;

Dppb= 1,4-bis(diphenylphosphino)butane; N–N = 2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline) and [(dppb)(CO)Cl₂-Ru-pz-RuCl₂(CO)(dppb)] (pz= pyrazine). **Polyhedron**, v. 29, n. 11, p. 2297-2303, 2010.

⁵⁴ HERVÉS, P.; PÉREZ-LORENZO, M.; LIZ-MARZÁN, L. M.; DZUBIELLA, J.; LU, Y.; BALLAUFF, M. Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 17, p. 5577-5587, 2012.

⁵⁵ 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**, v. 11, p. 55-75, 1951.

⁵⁶ CONNORS, K. A. **Binding constants: the measurement of molecular complex stability**. New York: Wiley, 1987.

⁵⁷ WEBER, G. Molecular Biophysics. **Pullman, B., Weissbluth, M., Eds**, p. 369-397, 1965.