

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

FÁBIO GARSKE DA FONSECA

**SÍNTESE VERDE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DE
NANOPARTÍCULAS DE OURO PRODUZIDAS POR EXTRATO DE SEMENTE DE
Eugenia uniflora L.**

**Bagé
2022**

FÁBIO GARSKE DA FONSECA

**SÍNTESE VERDE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DE
NANOPARTÍCULAS DE OURO PRODUZIDAS POR EXTRATO DE SEMENTE DE
Eugenia uniflora L.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Flávio André Pavan.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

F676s Fonseca, Fábio Garske da

Síntese verde, caracterização e atividade catalítica de nanopartículas de ouro produzidas por extrato de semente de Eugenia uniflora L. / Fábio Garske da Fonseca.

87 p.

Dissertação(Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2022.

"Orientação: Flávio André Pavan".

1. fitossíntese. 2. partículas de ouro em nanoescala. 3. pitanga. 4. nanocatálise. 5. corantes. I. Título.

FÁBIO GARSKE DA FONSECA

SÍNTESE VERDE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE OURO PRODUZIDAS POR EXTRATO DE SEMENTE DE *Eugenia uniflora* L.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em: 21 de Março de 2022.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Flávio André Pavan Orientador UNIPAMPA

Prof. Dr. André Gündel UNIPAMPA

Prof. Dr. Allan Seeber UNIPAMPA

Prof. Dra. Carla Weber Scheeren FURG

Assinado eletronicamente por **FLAVIO ANDRE PAVAN, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 22/03/2022, às 11:26, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.

Assinado eletronicamente por **ANDRE GUNDEL, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 22/03/2022, às 11:33, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.

Assinado eletronicamente por **ALLAN SEEBER, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 23/03/2022, às 14:24, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.

Assinado eletronicamente por **Carla Weber Scheeren, Usuário Externo**, em 05/05/2022, às 09:51, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.

Dedico esta dissertação a todos que acreditam e enxergam a ciência como o caminho para o conhecimento.

AGRADECIMENTOS

À Unipampa, em especial ao Programa de Pós-graduação de Ciências e Engenharia de Materiais (PPCEM), pela oportunidade de qualificar-me.

Ao professor Flávio André Pavan, por toda a orientação a mim dedicada e pelos valiosos ensinamentos e estímulos dados.

Aos professores Allan Seeber, André Gündel e Carla Weber Scheeren, por aceitarem o convite de compor a banca examinadora deste trabalho e por suas importantes contribuições ao mesmo.

Ao professor Wladimir Hernandez, pela contribuição com as análises de Difração de Raios X.

Ao professor Marcos Alexandre Gelesky, do Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-Sul), pelo auxílio dado as análises de MET.

Aos demais professores que colaboraram para o meu desenvolvimento acadêmico.

À minha namorada, Mylla Trisha, por toda a compreensão e incentivo constantes durante todo o período do Mestrado.

Aos meus pais, Isaac e Astrid, e meu irmão, Felipe, pelo carinho, atenção e confiança a mim depositados.

À colega Ilomara, por todo apoio a mim concedido.

Às demais colegas do grupo do Laboratório de Materiais e Meio Ambiente.

A todos os amigos e colegas pelas experiências compartilhadas nesse período de ensino remoto.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

Em sintonia com a procura ecologicamente amigável por melhores propriedades, desempenhos e obtenções de nanomateriais, este trabalho demonstra o uso do extrato aquoso de semente de *Eugenia uniflora* L. (pitanga) como agente redutor na síntese verde de nanopartículas de ouro (NPs-Au) e a potencial atividade catalítica das mesmas. O modo que se deu a produção do referido nanomaterial foi através da utilização de ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) como precursor, em rota de etapa única. A caracterização das NPs-Au obtidas foi realizada por técnicas de espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Ainda, aplicações de efeito catalítico das NPs-Au produzidas foram testadas nas reduções dos corantes catiônicos Azul de metileno (AM) e Azul de toluidina (AT), compostos orgânicos criticamente contaminantes. A análise de espectroscopia de UV-Vis mostrou pico de absorção de ressonância plasmônica de superfície (RPS) característica, com $\lambda_{\text{máx}}$ centrado em 537 nm, confirmando a formação satisfatória de NPs-Au. As NPs-Au produzidas demonstraram boa estabilidade, não ocorrendo aglomeração por pelo menos dois meses. A análise de FTIR-ATR apresentou várias bandas de absorção entre 815 cm^{-1} e 3240 cm^{-1} confirmando a existência de biomoléculas contendo grupos OH, NH, $\text{C}=\text{ONH}_2$, COC, COOH, $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{CH}_2$ no conteúdo do extrato aquoso de sementes de *Eugenia uniflora* L., que estão associadas a redução do íon Au^{3+} , bem como ao capeamento e estabilização das NPs-Au. As medidas de DRX confirmaram a cristalinidade das NPs-Au e o tamanho médio de cristalito calculado foi de 11 nm. A análise de MET confirmou que as NPs-Au apresentam formas geométricas variadas, como esféricas e triangulares, com diâmetro médio de partícula de 18 nm. Por fim, estudos catalíticos aplicados demonstraram que as NPs-Au exibem atividade catalítica. A redução de AM com NPs-Au na presença de NaBH_4 , à temperatura ambiente, ocorreu em 14 min de reação, com redução percentual do AM (0,05 M) de 99%, e, com a mesma técnica, observou-se redução catalítica de 81,2% do AT (0,05 M) em 7 min de reação, confirmando potencial catalítico para as NPs-Au sintetizadas.

Palavras-chave: fitossíntese; partículas de ouro em nanoescala; pitanga; nanocatálise; corantes.

ABSTRACT

In line with the ecologically friendly search for better properties, performance, and obtainment of nanomaterials, this work demonstrates the use of the aqueous extract of *Eugenia uniflora* L. (brazilian cherry) seeds as a reducing agent in the green synthesis of gold nanoparticles (AuNPs) and their potential catalytic activity. This nanomaterial was produced using tetrachloroauric acid (HAuCl₄) as a precursor in a single-step route. The characterization of the obtained AuNPs was performed by Ultraviolet-Visible spectroscopy (UV-Vis), Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and transmission electron microscopy (TEM) techniques. Also, catalytic effect applications of the produced AuNPs were tested to reduce the cationic dyes Methylene blue (MB) and Toluidine blue (TB), critically contaminating organic compounds. UV-Vis spectroscopy analysis showed a characteristic surface plasmon resonance (SPR) absorption peak with λ_{max} centered at 537 nm, confirming the satisfactory formation of AuNPs. The produced AuNPs showed good stability, with no aggregation occurring for at least two months. The FTIR-ATR analysis showed several absorption bands between 815 cm⁻¹ and 3240 cm⁻¹, confirming the existence of biomolecules containing OH, NH, C=ONH₂, COC, COOH, C=O, and C=CH₂ groups in the content of the aqueous extract of *Eugenia uniflora* L. seeds, which are associated with the reduction of Au³⁺ ion as well as the capping and stabilization of the AuNPs. XRD measurements confirmed the crystallinity of the AuNPs, and the calculated average crystallite size was 11 nm. TEM analysis confirmed that the AuNPs exhibit varied geometric shapes, such as spherical and triangular, with an average particle diameter of 18 nm. Finally, an applied catalytic study demonstrated that AuNPs exhibit catalytic activity. The reduction of MB with AuNPs in the presence of NaBH₄ at room temperature occurred in 14 min of reaction, with a percentage reduction of MB (0.05 M) of 99%, and, with the same technique, a reduction was observed catalytic reaction of 81,2% of the TB (0.05 M) in 7 min of reaction, confirming the catalytic potential for the synthesized AuNPs.

Keywords: phytosynthesis; nanoscale gold particles; brazilian cherry; nanocatalysis; dyes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Escala nanométrica exemplificada.....	22
Figura 2 – A) Imagem de MET de nanoesferas de ouro, B) Influência do tamanho das mesmas na coloração de suas soluções, C) Espectro de absorção de nanoesferas de ouro em diferentes tamanhos e D) Comprimento de onda máximo de absorção de diferentes diâmetros de nanoesferas de ouro.....	26
Figura 3 – Aplicação das nanopartículas de ouro (NPs-Au).....	27
Figura 4 – Taça de Lycurgo. Quando vista em luz refletida (A), apresenta-se esverdeada, porém, se uma fonte de luz for colocada dentro da taça, ela adquire uma coloração avermelhada (B).....	29
Figura 5 – A) Emissão de fluorescência de pontos quânticos (CdSe) de vários tamanhos. B) NPs-Au - absorção em vários tamanhos e formas.....	30
Figura 6 – Fórmula química estrutural do Azul de metileno.....	32
Figura 7 – Fórmula química estrutural do Azul de toluidina.....	32
Figura 8 – Abordagens de nanofabricação <i>Top down</i> e <i>Bottom up</i> , sendo as letras representação do tamanho de: A: material em tamanho <i>bulk</i> , B: material em pó, C: nanopartículas, D: aglomerados e E: átomos.....	33
Figura 9 – Etapas de formação de NPs-Au por meio de síntese verde.....	36
Figura 10 – Fotografia da <i>Eugenia uniflora</i> L. em fase adulta.....	37
Figura 11 – Fotografia do fruto maduro de <i>Eugenia uniflora</i> L.....	37
Figura 12 – Fotografia das sementes de <i>Eugenia uniflora</i> L.....	38
Figura 13 – Fluxograma das etapas envolvidas neste trabalho.....	44
Figura 14 – Sementes de <i>Eugenia uniflora</i> L. em processo de moagem. A: sementes desidratadas e B: pó de sementes secas.....	45
Figura 15 – Procedimento geral para o processo de obtenção do extrato de <i>Eugenia uniflora</i> L. A: pesagem; B: obtenção do extrato; C: filtração e D: extrato filtrado.....	46
Figura 16 – <i>Pellet</i> seco de NPs-Au sintetizadas com extrato de <i>Eugenia uniflora</i> L., resultante dos processos de centrifugação e secagem.....	48
Figura 17 – Fotografia do espectrofotômetro UV-Vis do LMM da Unipampa.....	49
Figura 18 – Fotografia do espectrofotômetro FTIR do LMM da Unipampa.....	49
Figura 19 – Fotografia do difratômetro de raios X do Laboratório de Difractometria de Raios X da Unipampa.....	50

Figura 20 – Fotografia do microscópio eletrônico de transmissão do CEME-Sul da FURG.....	51
Figura 21 – Observação visual da mudança de coloração nas soluções no processo de síntese verde. A: solução 2% (m/v) de extrato aquoso de sementes de <i>Eugenia uniflora</i> L.; B: solução de H _{Au} Cl ₄ (1 mM); e C: solução coloidal de NPs-Au.....	54
Figura 22 – Espectro de absorção eletrônica no UV-Vis do extrato aquoso de semente de <i>Eugenia uniflora</i> L.....	55
Figura 23 – Espectro de absorção eletrônica no UV-Vis da solução H _{Au} Cl ₄ (1 mM).	56
Figura 24 – Espectro de absorção eletrônica no UV-Vis da solução coloidal de NPs-Au sintetizadas com extrato de sementes de <i>Eugenia uniflora</i> L., à temperatura de 25 °C.....	56
Figura 25 – Espectro no infravermelho das NPs-Au sintetizadas com extrato de sementes de <i>Eugenia uniflora</i> L., à temperatura de 25 °C.....	58
Figura 26 – Difratoograma de DRX das NPs-Au sintetizadas com extrato de sementes de <i>Eugenia uniflora</i> L., à temperatura de 25 °C.....	59
Figura 27 – Imagem de MET das NPs-Au sintetizadas com extrato de sementes de <i>Eugenia uniflora</i> L., à temperatura de 25 °C, na escala de 200 nm.....	60
Figura 28 – Histograma de distribuição de tamanho de partícula das NPs-Au de acordo com resultado de MET.....	61
Figura 29 – Espectros eletrônicos no UV-Vis da redução do AM com NaBH ₄ e NPs-Au, à temperatura de 25 °C.....	62
Figura 30 – Observação visual da descoloração da solução de AM (0,05 M) com NaBH ₄ e NPs-Au, à temperatura de 25 °C. A: coloração antes da redução; B: coloração após redução.....	63
Figura 31 – Percentual de descoloração (%D) do AM com NaBH ₄ e NPs-Au em função do tempo de reação.....	64
Figura 32 – Espectros eletrônicos no UV-Vis da redução do AM com NaBH ₄ , à temperatura de 25 °C, sem a presença de NPs-Au.....	65
Figura 33 – Observação visual da descoloração da solução de AM (0,05 M) com NaBH ₄ , à temperatura de 25 °C, sem a presença de NPs-Au. A: coloração antes da redução; B: coloração após redução.....	66
Figura 34 – Percentual de descoloração (%D) do AM sem a presença de NPs-Au em função do tempo de reação.....	66

Figura 35 – Espectros eletrônicos no UV-Vis da redução do AT com NaBH ₄ e NPs-Au, à temperatura de 25 °C.....	67
Figura 36 – Observação visual da descoloração da solução de AT (0,05 M) com NaBH ₄ e NPs-Au, à temperatura de 25 °C. A: coloração antes da redução; B: coloração após redução.....	68
Figura 37 – Percentual de descoloração (%D) do AT com NaBH ₄ e NPs-Au em função do tempo de reação.....	69
Figura 38 – Espectros eletrônicos no UV-Vis da redução do AT com NaBH ₄ , à temperatura de 25 °C, sem a presença de NPs-Au.....	70
Figura 39 – Observação visual da descoloração da solução de AT (0,05 M) com NaBH ₄ , à temperatura de 25 °C, sem a presença de NPs-Au. A: coloração antes da redução; B: coloração após redução.....	71
Figura 40 – Percentual de descoloração (%D) do AT sem a presença de NPs-Au em função do tempo de reação.....	71
Figura 41 – Representação esquemática das reduções catalíticas dos corantes Azul de metileno e Azul de toluidina em solução aquosa, ambos na presença de NaBH ₄ e NPs-Au, à temperatura de 25 °C.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição (g por 100g de peso fresco) de sementes de <i>Eugenia uniflora</i> L., nas variedades roxa, vermelha e laranja.....	39
Tabela 2 – Compostos fenólicos determinados por CLAE expressos em mg/100 g de sementes secas de <i>Eugenia uniflora</i> L.....	40
Tabela 3 – Interpretação dos resultados de FTIR das NPs-Au sintetizadas com extrato de sementes de <i>Eugenia uniflora</i> L., à temperatura de 25 °C.....	58
Tabela 4 – Valores de absorvância com evolução do tempo de reação na redução do AM com NaBH ₄ e NPs-Au, à temperatura de 25 °C.....	63
Tabela 5 – Valores de absorvância com evolução do tempo de reação na redução do AM com NaBH ₄	65
Tabela 6 – Valores de absorvância com evolução do tempo de reação na redução do AT com NaBH ₄ e NPs-Au.....	68
Tabela 7 – Valores de absorvância com evolução do tempo de reação na redução do AT com NaBH ₄	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A_0 – Absorbância inicial de corante no tempo zero

A_t – Absorbância aparente de corante no tempo "t"

AM – Azul de metileno (do inglês, *Methylene blue* – MB)

AT – Azul de toluidina

Au – Ouro

Au^{3+} – Ouro iônico

Au^0 – Ouro reduzido

DRX – Difração de raios X (do inglês, *X-ray diffraction* – XRD)

FTIR-ATR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier modo de refletância total atenuada

G – Giros

$H AuCl_4$ – Ácido tetracloroáurico

MET – Microscopia eletrônica de transmissão (do inglês, *Transmission electron microscopy* – TEM)

m/v – Massa por volume

$NaBH_4$ – Borohidreto de sódio

nm – Nanômetro

NPs – Nanopartículas

NPs-Au – Nanopartículas de ouro (do inglês, *Gold nanoparticles* – AuNPs)

pH – Atividade do íon hidroxônio

rpm – Rotações por minuto

RPS – Ressonância plasmônica de superfície (do inglês, *Surface plasmon resonance* – SPR)

UV-Vis – Ultravioleta e visível

$\lambda_{\text{máx}}$ – Comprimento de onda de máxima absorvância

%D – Percentual de descoloração dos corantes

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	JUSTIFICATIVA DO TRABALHO.....	19
3	OBJETIVOS.....	21
3.1	Objetivo Geral.....	21
3.2	Objetivos Específicos.....	21
4	REFERENCIAL TEÓRICO.....	22
4.1	Nanotecnologia e nanopartículas metálicas.....	22
4.2	Nanopartículas de Ouro (NPs-Au).....	25
4.2.1	Aplicações para NPs-Au.....	27
4.2.2	Propriedades ópticas de NPs-Au.....	29
4.2.3	Propriedades catalíticas de NPs-Au.....	30
4.2.4	Atividade catalítica de NPs-Au em redução de moléculas de corantes....	31
4.3	Métodos de síntese de NPs-Au.....	33
4.3.1	Síntese química.....	34
4.3.2	Síntese verde.....	35
4.3.3	Síntese utilizando extrato de plantas.....	35
4.4	<i>Eugenia uniflora</i> L. (Pitanga).....	36
4.5	Métodos instrumentais de caracterização de NPs-Au.....	40
4.5.1	Espectroscopia de absorção UV-Visível.....	41
4.5.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)..	42
4.5.3	Difratometria de raios X (DRX).....	42
4.5.4	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	43
5	METODOLOGIA.....	44
5.1	Químicos.....	44
5.2	Coleta dos frutos e sementes.....	45
5.3	Preparo do extrato de semente de <i>Eugenia uniflora</i> L.....	45
5.4	Otimização do processo de formação de NPs-Au.....	46
5.5	Síntese verde de NPs-Au.....	47
5.6	Secagem das NPs-Au.....	47
5.7	Caracterização das NPs-Au.....	48
5.7.1	Espectroscopia UV-Vis.....	48
5.7.2	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)..	49

5.7.3	Análise por Difração de raios X (DRX).....	50
5.7.4	Análise de Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	50
5.8	Estudo da atividade catalítica das NPs-Au.....	51
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
6.1	Síntese verde das NPs-Au.....	53
6.2	Caracterização das NPs-Au.....	54
6.2.1	Espectroscopia de absorção no UV-Vis.....	54
6.2.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)..	57
6.2.3	Análise de Difração de raios X (DRX).....	59
6.2.4	Análise de Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	60
6.3	Atividade catalítica das NPs-Au.....	61
7	CONCLUSÃO.....	73
8	PERSPECTIVAS.....	74
	REFERÊNCIAS.....	75
	APÊNDICE A – Influência do volume de extrato.....	83
	APÊNDICE B – Influência da quantidade de biomassa.....	84
	APÊNDICE C – Influência da concentração de HAuCl ₄	85
	APÊNDICE D – Influência do pH do extrato.....	86
	APÊNDICE E – Influência do tempo de síntese.....	87

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia combina elementos de diversos campos da ciência que envolvem múltiplos conhecimentos e promovem oportunidades de respostas à problemas recorrentes, desde aplicações em biomedicina, conversão de energia solar, eletrônica, catálise, dentre outras (XIA & HALAS, 2005). Atualmente, uma das categorias de nanomateriais que mais tem chamado a atenção de pesquisadores é a das nanopartículas (NPs) metálicas, que possuem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas únicas (SIGNORI, 2010).

Dentre as NPs metálicas, as nanopartículas de ouro (NPs-Au) ocupam posição de destaque pela ampla gama de aplicações possíveis, sendo as principais relacionadas com suas singulares propriedades ópticas e catalíticas, devido ao fenômeno de ressonância plasmônica de superfície (RPS) que apresentam (WEBER, 2012). Estas propriedades são dependentes da morfologia apresentada, ou seja, do tamanho e forma do material (XIA & HALAS, 2005).

As NPs-Au vêm sendo tratadas como importantes conversores catalíticos por serem significativamente ativas, apresentarem elevada capacidade de modificação de vários compostos químicos e eficiência superior aos catalisadores comuns. Com isso, sua utilização para este fim na indústria está tomando grande importância (BINDHU e UMADEVI, 2015) e, também por isso, elas demonstram alto potencial para controle ambiental (HELLAND & KASTENHOLZ, 2008).

A grande razão área/volume e o confinamento quântico apresentados por elas são os principais fatores que as tornam atrativas para a aplicação em catálise, podendo ser utilizadas, por exemplo, em degradação de corantes, tendo em vista que elas apresentam notáveis propriedades catalíticas em reações de redução de compostos orgânicos (VIJAYARAGHAVAN & ASHOKKUMAR, 2017).

Grande parte da produção de nanopartículas metálicas ainda é feita por métodos químicos e físicos que envolvem o uso de reagentes perigosos e alta demanda energética. Desse modo, está aumentando o número de pesquisadores que vem optando por processos biológicos de síntese verde com o propósito de diminuir o uso de substâncias e processos que possam causar danos à saúde humana e ao meio ambiente (SHAMAILA *et. al.*, 2016; SENAPATI *et. al.*, 2005; BANSAL *et. al.*, 2014).

Dentre os tipos de sínteses biológicas, a síntese de nanopartículas utilizando extratos de plantas vem ganhando destaque (DAS *et. al.*, 2014; SALAM *et. al.*, 2012) por apresentarem como grandes vantagens o menor custo e menor impacto ambiental (SALAM *et. al.*, 2012; MITTAL *et. al.*, 2014). Nesta forma de síntese podem ser usados como agentes redutores para a formação de nanopartículas todo o organismo da planta, sendo mais usual extratos aquosos, além de também servirem como agentes estabilizantes na obtenção de partículas de tamanhos e formas reguladas (GANGULA *et. al.*, 2011). Substâncias químicas solúveis em meio aquoso, como flavonoides, fenóis e taninos, presentes na composição vegetal, são primordiais para o mecanismo de síntese verde de NPs-Au (SALAM *et. al.*, 2012; MITTAL *et. al.*, 2014). Os parâmetros de síntese tendem a ajustar as características como forma e tamanho, além de estado de agregação, monodispersividade e concentração das nanopartículas (KHAN *et al.*, 2017).

Com a enorme diversidade de plantas com potencial de uso para a produção de NPs-Au presentes no Brasil, há muito espaço para pesquisa na área, e em vista do até aqui mencionado, esse estudo propõe uma rota de síntese verde, simples e de única etapa, para a produção de NPs-Au utilizando extrato aquoso de sementes de *Eugenia uniflora* L. (pitanga). Seguindo a ideia atual de sustentabilidade e aproveitamento integral dos alimentos, a proposta do uso destas sementes aponta uma utilização para algo que é tratado como resíduo na indústria alimentícia. Trabalhos encontrados na literatura demonstram que as sementes de *Eugenia uniflora* L. apresentam excelente capacidade antioxidante, correlacionada com o alto teor fenólico, sugerindo possuir grupos químicos necessários para a redução iônica do ouro.

As NPs-Au produzidas foram devidamente caracterizadas por técnicas instrumentais distintas e foram utilizadas no estudo da redução catalítica dos corantes catiônicos Azul de metileno (AM) e Azul de toluidina (AT), dois corantes amplamente utilizados na industrial de manufaturados que geram elevados volumes de resíduos coloridos tóxicos que devem ser tratados antes de serem alçados ao meio ambiente, para não causarem impactos à fauna e a flora.

2 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

O estudo da nanotecnologia é uma ciência recente que vem cruzando fronteiras químicas, físicas e biológicas, uma vez que os materiais adquirem outras propriedades em seu tamanho nano. Logo, ainda pouco se conhece a respeito das nanopartículas quando comparadas ao seu tamanho *bulk* (volumoso/macroestruturado), assim como seus pontos positivos e negativos, sendo necessário mais estudos nessa área visando conhecer melhor essas propriedades e usos potenciais. A comunidade científica vem dando importante atenção a esta temática e órgãos de fomento à pesquisa estão ampliando os investimentos na área. Atualmente, existem cerca de 800 a 1200 produtos em desenvolvimentos com base em nanotecnologia, de acordo com a The National Nanotechnology Initiative.

As nanopartículas de ouro (NPs-Au) são uma das mais estudadas nesse setor, por apresentarem propriedades ópticas, magnéticas, catalíticas e estruturais para aplicações químicas e biológicas, como em catálise, na redução de corantes orgânicos, na medicina, em terapias para tratar câncer, e no setor cosmético, com aplicações em tratamentos estéticos. Uma das suas principais propriedades é ser um material que sofre oxidação lenta, isso é ampliado em sua forma nano, o que é bem visto para essas áreas. Existem diferentes meios e formas para produção de nanopartículas de ouro, sendo as sínteses físicas e químicas as mais tradicionais.

A síntese verde surge como uma opção interessante frente aos métodos tradicionais de síntese. Esse método vem ganhando muito prestígio e respostas positivas nos estudos, substituindo reagentes químicos (comumente tóxicos e que produzem resíduos indesejados) por materiais biológicos, como plantas, fungos e bactérias (que não produzem esses resíduos), assim, indo de acordo com o tripé da sustentabilidade e incentivando seu uso e sua disseminação para maior aproveitamento de recursos naturais.

O presente trabalho visa a produção de NPs-Au utilizando sementes de *Eugenia uniflora* L., que se trata de uma biomassa atóxica, abundante em nossa região e que, por ser considerado um subproduto agroalimentar, normalmente é descartado no meio ambiente. Esta semente apresenta na sua constituição fitoquímicos antioxidantes e estabilizantes que podem atuar de forma eficaz na redução de íons durante o processo de síntese verde. Ao utilizá-la estamos

ressignificando o seu uso, dando uma aplicação nanotecnológica, evitando descartes inadequados e diminuindo o resíduo, agregando valor ao cultivo.

A liberação de efluentes líquidos coloridos em corpos d'água naturais interferem na luz solar que penetra nos fluxos, reduz a solubilidade de oxigênio dissolvido e, portanto, afeta a atividade fotossintética na vida aquática. Além disso, alguns corantes ou os seus metabólitos são tóxicos ou mutagênicos e cancerígenos. Assim, é importante aplicar um método de tratamento eficaz a águas poluídas com corantes. Neste propósito, a aplicação de NPs-Au em processos de descoloração de efluentes coloridos é uma alternativa bastante interessante.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal o estudo da obtenção de nanopartículas de ouro (NPs-Au) a partir de extrato aquoso de semente de *Eugenia uniflora* L. (pitanga).

3.2 Objetivos Específicos

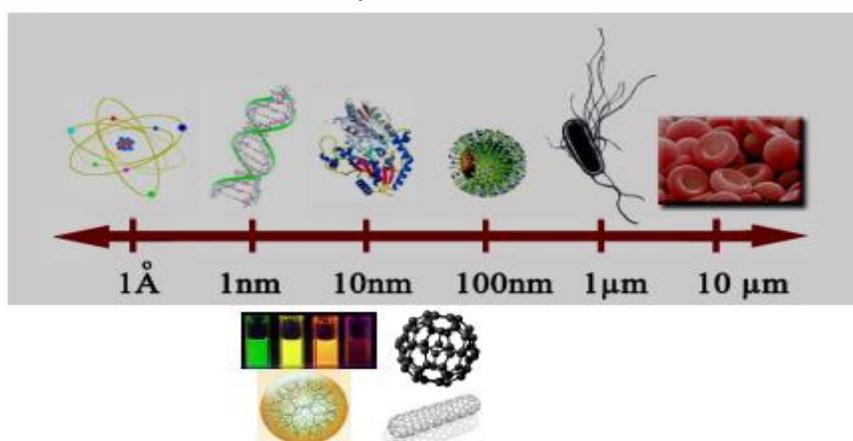
- a) Preparar o extrato aquoso bruto das sementes de *Eugenia uniflora* L.;
- b) Otimizar o processo de síntese verde das NPs-Au avaliando separadamente a influência dos seguintes parâmetros: quantidade de biomassa, volume de extrato, concentração de ácido tetracloroáurico, pH da solução e tempo reacional;
- c) Detectar e caracterizar as NPs-Au produzidas utilizando as técnicas de Espectroscopia de absorção no UV-Vis, Espectroscopia no infravermelho, Difractometria de raios X e Microscopia eletrônica de transmissão;
- d) Testar a atividade catalítica das NPs-Au produzidas na redução de moléculas dos corantes Azul de metileno e Azul de toluidina, em meio aquoso e à temperatura ambiente.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 Nanotecnologia e nanopartículas metálicas

Nanotecnologia é a obtenção, manipulação e aplicação de nanomateriais, ou seja, estruturas atômicas e moleculares que possuem dimensões na escala nanométrica (TONET e LEONEL, 2019). Nano (símbolo n) é um prefixo provindo do grego antigo: “anão”. No Sistema Internacional de Unidades (SI) denota um fator de 10^{-9} metros (m), ou $1/1.000.000.000$ m (um bilionésimo de metro). Como mostra a Figura 1, um nanomaterial se compara com uma molécula de DNA, sendo menor que bactérias e até mesmo hemácias (MARCONE, 2015).

Figura 1 – Escala nanométrica exemplificada.



Fonte: Marccone, 2015.

Todavia, para ser considerado um nanomaterial, o mesmo deve ter, ao menos em uma dimensão física, comprimento de até 100 nanômetros (nm) e apresentar propriedades físico-químicas distintas e incomuns quando comparadas ao próprio material em tamanho volumoso (MELO e PIMENTA, 2007; USKOKOVI, 2007; CONSOLINI, 2015).

Segundo Toma (2004), o pioneiro a abordar a problemática que envolve a manipulação e controle de coisas extremamente pequenas foi Richard Feynman, onde dizia que não havia restrição teórica que impedisse a construção de pequenos dispositivos compostos de pequenos elementos. Em 1959, numa palestra na Califórnia, Feynman proferiu a célebre frase: “Há muito espaço lá embaixo”,

antecipando, de certa forma, essa revolução tecnológica. Com isso, hoje considera-se como sendo este o momento definidor das nanociências e nanotecnologia como uma atividade científica.

“A palavra ‘Nanotecnologia’ foi utilizada pela primeira vez pelo professor Norio Taniguchi em 1974 para descrever as tecnologias que permitam a construção de materiais a uma escala de 1 nanômetro” (MEDEIROS, 2010). Conforme Busham (2004), este não é um campo inteiramente novo. Na natureza existem muitos objetos e processos que funcionam de micro para nano escala e o entendimento dessas funções pode guiar-nos imitando e produzindo nanomateriais e nanodispositivos. Mesmo tendo sua nomenclatura somente no século XX, a nanotecnologia está presente na natureza há milhares de anos. Segundo Ferreira e Rangel (2009), os egípcios há 4000 anos a.C. usavam o “elixir da longa vida” que consistia em partículas de ouro em suspensão com tamanho de 1-100 nm, e usavam sem ter essa consciência. Já os chineses empregavam nanopartículas de carvão em solução para a produção de nanquim, material corante preto. E, por fim, na Europa Medieval, os vitrais das igrejas eram coloridos a partir da formulação de vidro com nanopartículas metálicas.

Na época presente, o entusiasmo sobre os nanomateriais se dá justamente pelo fato da reconhecida importância das alterações em propriedades que eles apresentam, onde leis da Física Clássica não são seguidas nestes sistemas, no qual comportam-se segundo Leis da Física Quântica (SOARES *et al.*, 2017). Como a razão área de superfície e volume é elevada (GRASSIAN, 2008), as partículas em nanoescala são mais reativas, sendo este outro motivo pela expansão em seu interesse. Deste modo, variadas aplicações são possíveis para materiais nanoestruturados, como em óptica, eletrônica, medicina, engenharia, agricultura, catálise, entre outros (RAI, 2013).

Quanto à classificação de nanomateriais, eles podem ser classificados em 0-D (nanopartículas), 1-D (nanotubos, nanofilamentos e nanofibras), 2-D (nanofilmes e nano-revestimentos), e 3-D (maciço); no qual se baseia no número de dimensões não confinadas à escala nano (BARBOSA, 2018).

A ocorrência dos nanomateriais pode se dar de modo sintético ou natural. Na indústria e em laboratórios, podem ser sintetizados, por exemplo, nanomateriais de carbono, nanopartículas metálicas, semicondutoras, cerâmicas, poliméricas, dentre outras (KHAN *et al.*, 2017). Já na natureza, ocorrem como proteínas, enzimas, DNA e

até mesmo na atmosfera, como exemplo, em erupções vulcânicas (ALBRECHT et al., 2006).

Já o interesse científico para o estudo de nanopartículas (NPs) metálicas, de acordo com Lee e Meisel (1982), surgiu na segunda metade do século XX, com aplicações em Espectroscopia Raman onde seus usos limitavam-se a aumentar o sinal oriundo de moléculas orgânicas. Além disso, eficientes mecanismos antimicrobianos fundamentados em NPs de prata foram investigados no mesmo período (Clement e Jarret, 1994). Ao fim da década de 1980, percebeu-se que existem importantes propriedades intrínsecas às NPs metálicas que não são vistas em materiais em sua forma massiva.

Geralmente, as NPs metálicas são encontradas na forma de soluções coloidais e apresentam fenômenos de superfície característicos, como a razão área/volume que influencia propriedades físicas e químicas e a ressonância plasmônica de superfície (RPS) (RAOTA, 2018). A RPS está relacionada à absorção nas regiões do ultravioleta e do visível do espectro eletromagnético, que transcorre por conta da oscilação coletiva de elétrons presentes na superfície metálica e também pela radiação eletromagnética incidente na mesma fase (BARBOSA, 2018), sendo, portanto, a presença de elétrons livres para condução em superfície, um requisito para o material apresentar uma RPS. Destarte, materiais metálicos tendem a demonstrar essas propriedades, sendo o ouro, a prata, a platina e o cobre os elementos em destaque por exibirem uma banda de RPS acentuada, sendo estes os de maior interesse dos estudos da área da Nanotecnologia (CAVALCANTE, 2014).

Agora, sabe-se que o formato e o tamanho das NPs metálicas modulam as suas propriedades e, logo, suas aplicações, sendo essencial o domínio destes fatores no momento da síntese do material (HENGLEIN, 1998). Por consequência destes novos conhecimentos, vem aumentando o número de pesquisadores interessados em seus estudos (BARBOSA, 2018).

Parâmetros como a técnica utilizada para a síntese de NPs, a concentração dos reagentes, o tempo de reação, o pH do meio reacional, a temperatura, a intensidade de agitação, os agentes de formação, o material de cobertura (revestimento ou material que recobre a NP) ou material de dispersão utilizado para evitar aglomerações, determinam o tamanho e a forma da NP gerada. A forma pode ser esférica, cilíndrica, em hastes, cubos, discos, fios, tubos, ramificada, prismas triangulares, bastões ou tetraédricas (EUTIS & EL-SAYED, 2006; KHAN et al, 2013).

NPs permitem diferentes interações entre moléculas de interesse quando comparadas às partículas de materiais massivos, por apresentarem características distintas, como maior funcionalidade, biocompatibilidade e reatividade, justamente pelo seu menor tamanho e ampla disponibilidade (PARVEEN et al., 2012; KUMARI & SOBHA, 2013), e isso se deve a dois principais fatores, que são a grande razão área superficial/volume e o confinamento quântico (CAVALCANTE, 2014).

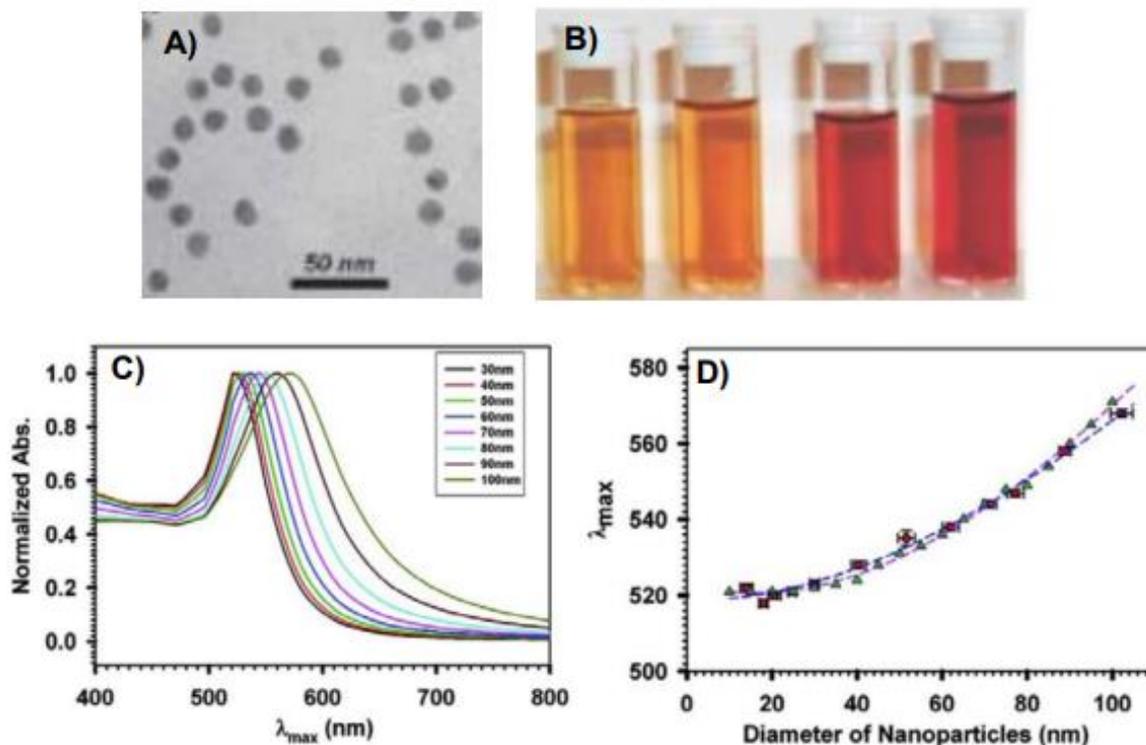
4.2 Nanopartículas de Ouro (NPs-Au)

Partículas de ouro em nanoescala diferem-se em vários sentidos quando comparados à tamanho *bulk*.

O ouro (Au), elemento com número atômico 79 na tabela periódica, é um metal com distribuição eletrônica $(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^1$, e em tamanho *bulk* apresenta coloração dourada, de aspecto brilhante, resistente à corrosão, dúctil e maleável (SILVA, 2016).

Dependendo do seu processo de síntese, as NPs-Au podem variar as suas propriedades, estrutura e coloração, por exemplo, o ouro em nanoesferas apresenta uma coloração vermelha rubi (EUTIS & EL-SAYED, 2006; MARTINS & TRINDADE, 2012). Como demonstrado em estudos de Silva (2008) e Cao *et al.* (2014), NPs-Au apresentam comprimentos de onda máximo de absorção na faixa de 520 à 580 nm, a depender de seu tamanho e forma (Figura 2).

Figura 2 – A) Imagem de MET de nanoesferas de ouro, B) Influência do tamanho das mesmas na coloração de suas soluções, C) Espectro de absorção de nanoesferas de ouro em diferentes tamanhos e D) Comprimento de onda máximo de absorção de diferentes diâmetros de nanoesferas de ouro.



Fonte: Adaptado de SILVA, 2008; CAO *et al.*, 2014, por NASCIMENTO, 2019.

As NPs-Au estão dispostas em forma de solução e são consideradas um coloide liofóbico, ou seja, têm pouca afeição pelo meio dispersante, sendo necessário a estabilização do coloide, com diversos tipos de tratamento, por exemplo, com citrato de sódio, surfactantes, polieletrólitos e ligantes, que estabilizam via repulsão eletrostática entre as nanopartículas (TEIXEIRA, 2016). Por vezes, grande parte desses estabilizantes são tóxicos e de custo alto (ISAEVA, 2013), porém vem crescendo as alternativas em contraponto dos materiais nocivos.

As propriedades químicas do ouro são dominadas pela estabilização do nível 6s, que é uma consequência direta de fenômenos relativísticos, referentes à contração dessa camada eletrônica (OLIVEIRA, 2009). Além disso, sua eletronegatividade, e por consequência suas propriedades, são assemelhadas ao dos halogênios. Logo, as NPs-Au (ouro coloidal) são mais estáveis que as demais por não apresentarem tendência a formar óxidos.

As NPs-Au também apresentam propriedades ópticas, elétricas e magnéticas únicas em relação aos outros metais (WEBER, 2012), que são provenientes do

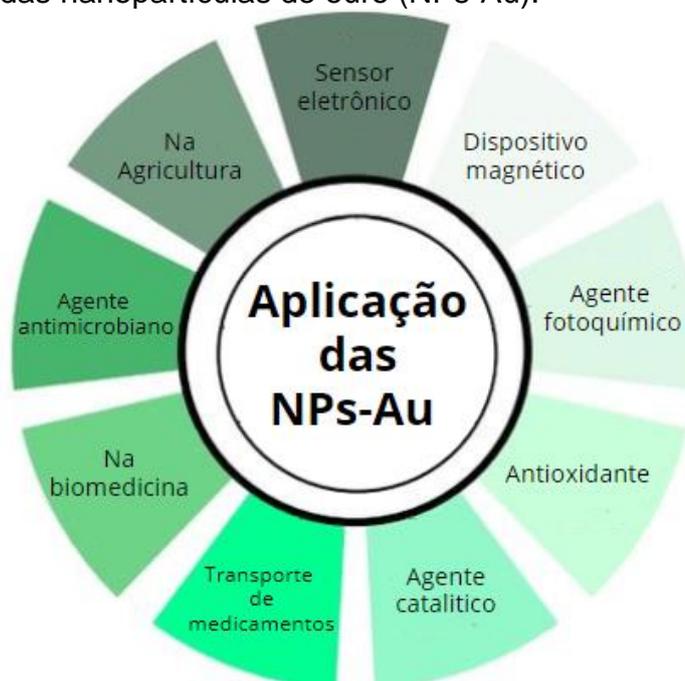
fenômeno de RPS. Para Nascimento (2019) a ressonância de plásmon, que é a absorção nas regiões do visível e do ultravioleta do espectro eletromagnético, é observada não apenas na parte visível, mas também na região do infravermelho próximo (NIR – *Near Infra-Red*), na qual a absorção pelos tecidos corporais humanos é baixa, enquanto que para a maioria dos outros metais esta ressonância ocorre apenas na região ultravioleta (UV), e nos demais metais nobres na região da luz visível.

4.2.1 Aplicações para NPs-Au

NPs-Au podem ser utilizadas como dispositivo magnético, agente fotoquímico, agente antioxidante, agente catalítico, transportador de medicamentos (do inglês, *drugs carrier*), sensor eletrônico e agente antimicrobiano (Figura 3) tendo grande potencial em uso na biomedicina e na agricultura (SILVA, 2016; VO et al., 2014).

Isso se deve pelo fato de as NPs-Au apresentarem biocompatibilidade quando utilizadas em pequenas proporções, propriedades físicas, químicas, ópticas, elétricas e catalíticas singulares (SILVA, 2016; VO et al., 2014).

Figura 3 – Aplicação das nanopartículas de ouro (NPs-Au).



Fonte: Próprio autor, 2021.

A maioria das drogas existentes são limitadas por suas baixas solubilidades, alta toxicidades e alta dosagem. Devido a isso, por vezes tem dificuldade de chegar aos alvos. Logo, o termo *drug delivery* (do inglês, transporte de medicamentos) vem sendo muito estudado como alternativa para amplificar e otimizar os tratamentos. A entrega de drogas pode ser definida como o processo de liberação de um agente bioativo em uma taxa específica e em um local específico e as NPs-Au têm sido grande alternativa para esse processo (SAHOO *et al.*, 2007), pois devido ao seu pequeno tamanho, podem penetrar com eficiência através das barreiras através de pequenos capilares em células individuais, permitindo assim acúmulo eficiente de droga no local alvo. As NPs-Au podem fazer esse transporte através do encapsulamento, fixação de superfície ou aprisionamento da droga em sua superfície (HAES *et al.*, 2014; PARVEEN *et al.*, 2012; GULLOTTI & YEO, 2009).

Já suas propriedades eletrônicas estão relacionadas ao tamanho. Para diversas aplicações podemos citar os sensores eletroquímicos, sendo eles potenciométricos, amperométricos, voltamétricos e condutométricos (TEIXEIRA, 2016). Pesquisas apontam o uso dessas NPs-Au como sensores de anticorpos (MEDEIROS, 2010; OMIDFAR *et al.*, 2013) e sensor eletroquímico (ALBERNAZ *et al.*, 2014; LI, 2013) podendo ser aplicado em diferentes áreas.

Há também estudos e ensaios sendo feitos, como Silva (2014), Rai (2013), Silva (2015), Milaneze (2015), Cavalcante (2016), Djajadisastra (2014) e Silva (2016) onde aplicam NPs-Au para controle de patógenos e pragas no ramo agrícola, assim como potencial antimicrobiano, antibactericida e antioxidante com aplicabilidade também nas áreas de biomedicina e de cosméticos.

O ouro (Au) em seu formato *bulk* não era considerado atraente para uso em catálise, por ter a limitação de não absorver hidrogênio e oxigênio em sua superfície. Mas, como as NPs têm propriedades diferentes, ele começou a ser mais estudado para essa finalidade.

As propriedades catalíticas das NPs-Au foram exploradas devido a sua pureza, e exibiram desempenho catalítico melhorado em comparação com o seu formato *bulk* (CHOI *et al.* 2014), sendo hoje as NPs mais utilizadas como nanocatalisador. Podendo ser utilizadas na degradação de resíduos tóxicos na área ambiental (ATTIA *et al.*, 2015) e para outros tipos de reações (BINDHU, 2015).

4.2.2 Propriedades ópticas de NPs-Au

Embora ainda não tivessem o devido conhecimento, NPs-Au já eram utilizadas desde o Império Romano pelas suas propriedades ópticas. Um exemplo deste uso é a taça de Lycurgo (Figura 4) que data do século IV, que hoje está exposta no Museu Britânico. Sua coloração apresenta alterações atribuídas a excitação pela luz de NPs de ouro e prata presentes. Vitrais, muito comuns da época medieval, também se utilizam destas mesmas propriedades das NPs metálicas.

Figura 4 – Taça de Lycurgo. Quando vista em luz refletida (A), apresenta-se esverdeada, porém, se uma fonte de luz for colocada dentro da taça, ela adquire uma coloração avermelhada (B).



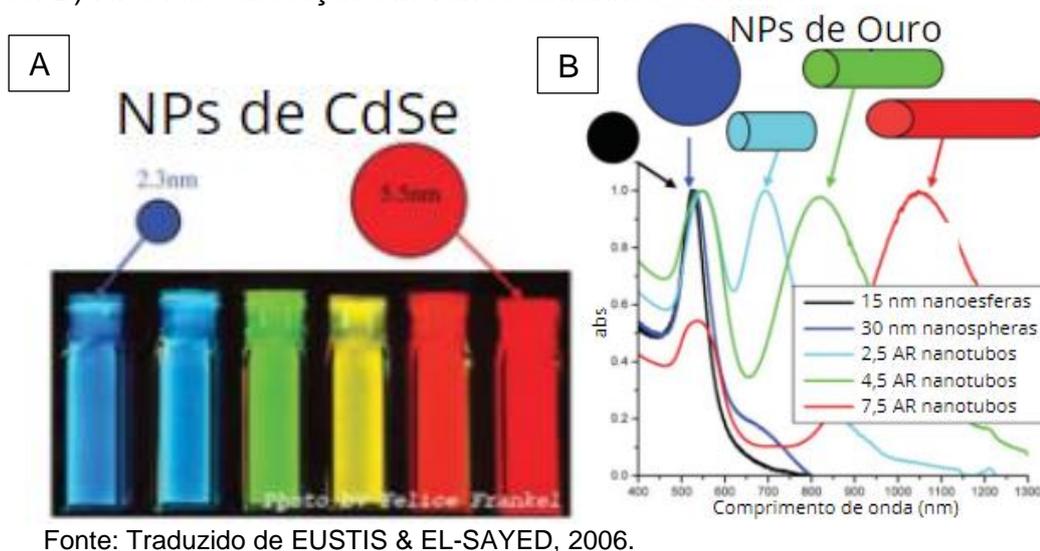
Fonte: The Trustees of the British Museum/Art Resource, NY/Divulgação.

O fenômeno de RPS é responsável pela diferenciação na coloração das NPs (propriedade óptica), onde varia dependendo do formato, tamanho e distância interpartículas (LI, 2013). Em semicondutores, a nanoescala torna-se importante devido ao confinamento quântico dos elétrons. Como o tamanho da partícula diminui abaixo do raio de Bohr do material semiconductor usado, o elétron fica mais confinado na partícula. Esse leva a um aumento na energia do gap. Além disso, as bandas de valência e condução se dividem em níveis de energia quantizada (EUSTIS & EL-SAYED, 2006).

A Figura 5 mostra que, em estudo de Eustis & El-Sayed (2006), uma pequena variação no tamanho da NP do semiconductor seleneto de cádmio (CdSe) foi o suficiente para alterar drasticamente a coloração da mesma. Nota-se ainda que a figura traz a alteração da propriedade óptica de NPs-Au em relação ao tamanho. Por

se tratar de uma NP metálica, se considera uma alteração pequena, ou seja, as NPs-Au apresentam maior estabilidade, em contrapartida das NPs de um semicondutor, como CdSe.

Figura 5 – A) Emissão de fluorescência de pontos quânticos (CdSe) de vários tamanhos. B) NPs-Au - absorção em vários tamanhos e formas.



Fonte: Traduzido de EUSTIS & EL-SAYED, 2006.

Além disso, possui propriedade física de constante dielétrica, natureza dos solutos que mede a capacidade de interação do solvente com o soluto, o que permite seu uso como sonda em sensores químicos e biológicos (TEIXEIRA, 2016; OMIDFAR, 2013). Assim como fotoestabilidade, capacidade de exposição a luz, o que permite seu uso como fotocatalítico.

4.2.3 Propriedades catalíticas de NPs-Au

As características das NPs-Au como tamanho, forma, superfície, estrutura e composição contribuem significativamente para a atividade catalítica. Em comparação com a sua forma macroscópica, NPs-Au superam o desempenho como catalisador devido a sua área de superfície aumentada, presença de locais mais ativos e melhor seletividade de reação (BHARGAVA *et al.*, 2015).

Elas apresentam comportamentos únicos, como estabilidade termodinâmica, inércia, condutividade elétrica e óptica que podem ser aplicadas em uma ampla variedade de processos de catálise. A catálise de NPs-Au é geralmente possível devido a sua grande área e distribuição dependente do tamanho de partícula, e o

efeito catalítico é aumentado em razão da maior cristalinidade de NPs-Au, por alguns tipos de morfologia e contornos de grão descobertos (HOLISOVÁ *et al.* 2021).

A atividade catalítica de NPs-Au tem sido amplamente empregada em várias reações entre as quais a oxidação preferencial do monóxido de carbono, a oxidação de hidrocarbonetos, a redução de óxidos de nitrogênio com hidrocarbonetos, monóxido de carbono ou hidrogênio, a epoxidação do estireno, a oxidação do etanol, a hidrogenação de hidrocarbonetos, a oxidação e decomposição de aminas e compostos orgânicos halogenados e a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (FERREIRA & RANGEL, 2009). Dentre as aplicações catalíticas que têm sido amplamente investigadas, observa-se a degradação ou detecção de poluentes, como moléculas de corantes orgânicos (MARCELO, 2017).

4.2.4 Atividade catalítica de NPs-Au em redução de moléculas de corantes

A redução catalítica de corantes envolvendo NPs-Au tem se mostrado um método promissor e eficiente, no qual transforma os poluentes orgânicos em produtos químicos mais seguros, para descarte no meio ambiente. Pois a presença de corantes orgânicos nos recursos hídricos é considerada tóxica e representa um risco para a saúde humana e ao ecossistema aquático, pois a exposição a esses contaminantes apenas por um curto período de tempo pode causar consequências negativas. (VEIZI *et al.*, 2021).

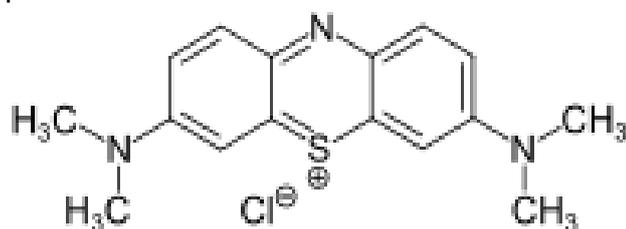
Os corantes são designados como substâncias orgânicas que apresentam características de coloração intensa ou fluorescentes, de origem natural ou sintéticas, possuindo a propriedade de se fixar a diferentes substratos alterando a sua cor (ZAZYCKI, 2019).

Em vista disso, é de suma importância que efluentes como o azul de metileno e o azul de toluidina sejam tratados adequadamente, pois são corantes catiônicos e possuem alta reatividade, tornando-se resíduos causadores de diversos impactos negativos ao meio ambiente (SILVA, 2019).

O cloreto de tetrametilitionina, também conhecido como azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$), é um composto aromático heterocíclico e possui massa molar de 373,92 g/mol. Ele é sólido, bastante solúvel em água e etanol, produzindo solução azul após a dissolução (SILVA, 2019). Na Figura 6 é apresentada a estrutura

molecular do corante azul de metileno.

Figura 6 – Fórmula química estrutural do Azul de metileno.

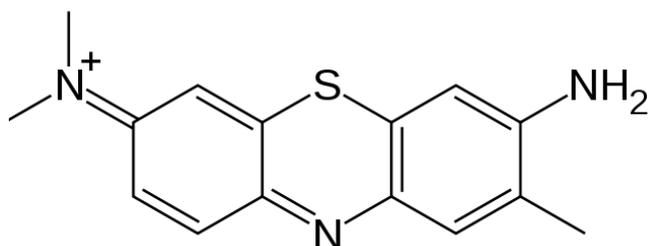


Fonte: Próprio autor, 2021.

O azul de metileno (AM) possui uma ampla gama de aplicações e é empregado na indústria têxtil no tingimento de seda, algodão, lã, poliésteres, nylons e como propósito de impressão (SILVA, 2019).

Por sua vez, o corante Azul de toluidina (AT), ou também chamado cloreto de tolônio ($C_{15}H_{16}ClN_3S$), é um corante aromático heterocíclico solúvel em álcool ou água que na região espectroscópica do UV-Vis possui uma alta intensidade de absorção (SCURO, 2021). Na Figura 7 é apresentada a estrutura molecular do corante azul de toluidina.

Figura 7 – Fórmula química estrutural do Azul de toluidina.



Fonte: Próprio autor, 2021.

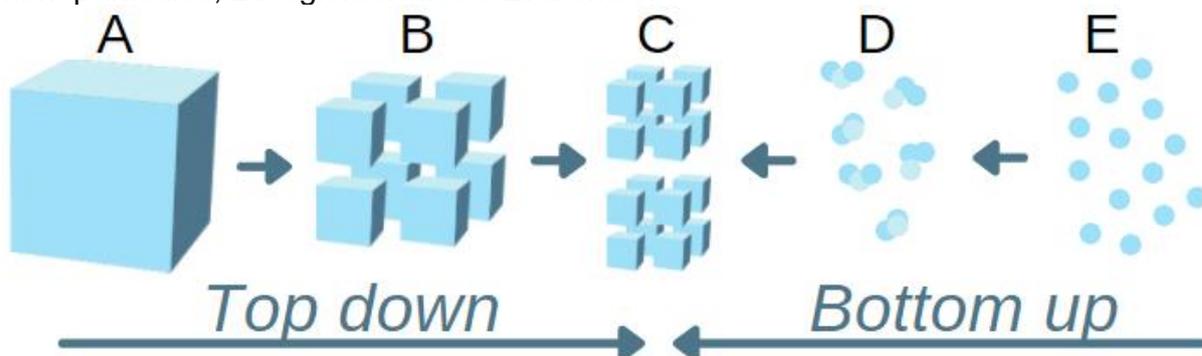
Sendo muito utilizado em histologia e em análises de detecção de lesões suspeitas de malignidade. Além de ser um agente fotossensibilizante que age muito eficazmente na inativação de vírus e bactérias, organismos patogênicos. A solução de azul de toluidina também é usada no teste para identificação da presença de lignina, mudando sua coloração de azul para rosa (SCURO, 2021).

4.3 Métodos de síntese de NPs-Au

Quanto à síntese de NPs-Au, assim como para as demais NPs metálicas, existem três amplas táticas de obtenção desses materiais: os métodos químicos, físicos e biológicos.

Elas podem ocorrer pela abordagem *Top down* – técnicas físicas, destrutivas, “de cima para baixo” – ou pela abordagem *Bottom up* – técnicas químicas e biológicas, “de baixo para cima”, que envolvem o crescimento de NPs a partir do tamanho atômico (KHAN *et al.*, 2017; BARBOSA, 2018). A Figura 8 ilustra ambas abordagens.

Figura 8 – Abordagens de nanofabricação *Top down* e *Bottom up*, sendo as letras representação do tamanho de: A: material em tamanho *bulk*, B: material em pó, C: nanopartículas, D: aglomerados e E: átomos.



Fonte: Próprio autor, 2021.

Alguns métodos reportados para síntese de NPs-Au são: termólise e irradiação (métodos físicos) e métodos mais convencionais com a redução de sais de ouro por agentes redutores como citrato de sódio, borohidreto de sódio ou glucose (métodos químicos) (VO *et al.*, 2014).

Os métodos baseados em reações químicas de oxirredução são mais empregados, em geral, por via aquosa, levando a formação de coloides (NARAYANAN & SAKTHIVEL, 2011; MARANGONI, 2012; MILANEZE, 2015).

As sínteses físicas e químicas geralmente possuem alto consumo de energia e às vezes podem envolver substâncias químicas tóxicas, enquanto as técnicas biológicas, também conhecidas como de síntese verde, são rentáveis, limpas, atóxicas e ecologicamente corretas (RAI, 2013).

Por outro lado, vem se amplificando estudos que produzem NPs-Au através de métodos de redução de sais de ouro por síntese verde, se tornando uma alternativa

ao uso de estabilizantes químicos, uma vez que o material biológico utilizado na síntese possui compostos que trabalham paralelamente entre redutores e estabilizantes, desprezando o uso de materiais nocivos (SCURO, 2021).

4.3.1 Síntese química

Nos métodos químicos, espécies moleculares ou iônicas são transformadas em NPs, basicamente por duas maneiras: a deposição química de vapor ou a síntese em fase líquida ou coloidal (por redução química).

No processo por deposição química de vapor, os compostos precursores são vaporizados reagindo em fase gasosa (normalmente em altas temperaturas) e depositando na forma de pó ou filme sobre um substrato. O controle do tamanho dos materiais no processo por deposição química de vapor é obtido por meio do ajuste dos parâmetros de reação tais como temperatura, vazão e quantidade relativa de precursores (SANTOS, 2011).

Já os métodos de redução química baseiam-se na transformação de um complexo metálico para o estado de valência zero mediante o uso de reagentes químicos redutores. Neste caso, o tamanho e a forma das NPs são controlados pelas condições de reação e pela adição de agentes estabilizantes. Este segundo procedimento é mais versátil que o primeiro e por meio dele uma ampla possibilidade de aplicações é viabilizada devido às NPs serem obtidas em solução (SANTOS, 2011).

Vale destacar, que ao manusear NPs-Au é necessário a utilização de agente estabilizante, pois essas NPs possuem alta energia, o que as deixam instáveis, podendo ocasionar agregação e descontrole do tamanho das partículas (DJAJADISASTRA *et al.*, 2014).

A síntese química é muito versátil para controlar o tamanho das NPs e permite uma variedade de aplicações, mas normalmente gera subprodutos prejudiciais e em alguns casos, tóxicos, como por exemplo, para aplicações nos campos da biologia e/ou medicina onde é condição extremamente necessária a biocompatibilidade das NPs coloidais (WENDER *et al.*, 2010).

4.3.2 Síntese verde

A síntese verde de nanopartículas (NPs) é um método biológico no qual se utiliza de plantas, algas, fungos, bactérias e até mesmo vírus, e busca o aproveitamento desses organismos biológicos, ou partes deles (órgãos, tecidos, células ou biomoléculas), em alternativa aos produtos químicos tóxicos, usados normalmente, como reagentes nas reações de síntese de nanocompostos (IRAVANI, 2011; ALBERNAZ, 2014).

Este método de síntese vem sendo progressivamente aplicado para produção de NPs por apresentar grandes vantagens como menor custo, menor impacto ambiental utilizando materiais renováveis e não tóxicos (RAFIQUE *et al.*, 2017). Com o aumento da conscientização sobre a proteção ambiental, vem se concentrando pesquisas na chamada “química verde” (SANTIN *et al.*, 2016).

Vários trabalhos já mostraram a eficácia de diversos bioprodutos para produção de NPs, como o uso de capimannoni (O, 2021), amoreira do campo (ALBERNAZ, 2014), algas (ARAGAO *et al.*, 2016), bactérias e fungos (ABDEL-RAOUF *et al.*, 2018), semente de jaca (CHANDHRU, 2019), casca de banana (BANKAR *et al.*, 2010), polvilho azedo (SANTIN *et al.*, 2016), beldroega-da-praia (NABIKHAN *et al.*, 2010) e diversos outros materiais biológicos.

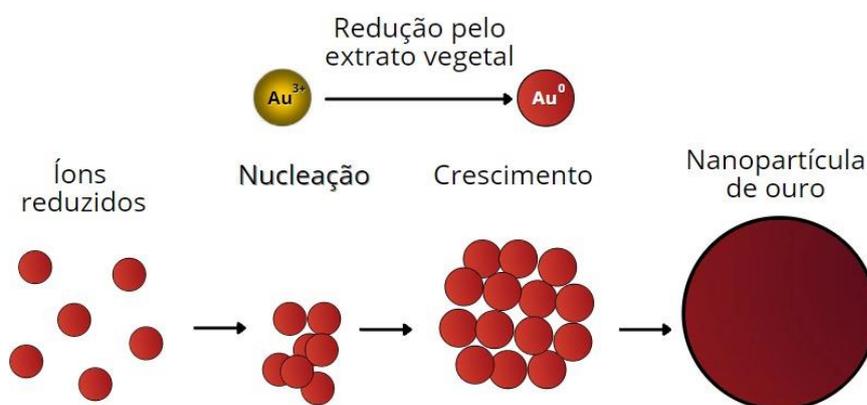
4.3.3 Síntese utilizando extrato de plantas

As plantas são ótimos agentes biosintetizantes, pois produzem biomoléculas funcionais que reduzem ativamente íons metálicos, promovendo também agentes protetores e estabilizadores das NPs (RAI, 2013).

Plantas podem atuar como agentes químicos redutores de sais metálicos devido à grande variedade de componentes e possuem grande vantagem em relação aos solventes tóxicos porque além de levar a formação do coloide também estabilizam e em alguns casos funcionalizam as NPs (MITTAL *et al.*, 2013; SADEGHI *et al.*, 2015). Entre os vários compostos, se destacam: compostos fenólicos, flavonoides, aminoácidos, terpenoides, ácido cítrico, grupos funcionais (álcoois, aldeídos, aminas), compostos heterocíclicos, polissacarídeos e ácido tânico (AKHTAR *et al.*, 2013). Estes agentes redutores podem ser encontrados nas folhas, talos, sementes, raízes e na mistura destes em diversos tipos de plantas (SCURO, 2021).

A Figura 9 demonstra de modo genérico as fases de formação das NPs-Au por meio da síntese verde. O processo se dá através de reação de oxirredução, onde compostos químicos presentes no extrato vegetal reduzem o ouro iônico (Au^{3+}) formando átomos em seu estado elementar (Au^0). Logo após, há o processo de nucleação, onde colisões entre estes átomos formam núcleo estável. Na sequência ocorre a etapa de crescimento, onde partículas maiores se formam devido colisões por forças eletrostáticas. Por fim, a estabilização é atingida pela extinção dos íons Au^{3+} na solução ou devido ao recobrimento das partículas por compostos presentes no extrato que impedem a aglomeração (TURKEVICH *et al.*, 1951).

Figura 9 – Etapas de formação de NPs-Au por meio de síntese verde.



Fonte: Adaptado de FERREIRA, 2016.

Fatores como a natureza do extrato vegetal, a concentração do mesmo e também do sal precursor, o pH e a temperatura do meio reacional, além do tempo de reação, podem influenciar a velocidade de síntese, bem como a quantidade, o tamanho e o formato das NPs (FERREIRA, 2016). A variação destes parâmetros visa aumentar o rendimento e a velocidade da reação (AKHTAR, 2013).

4.4 *Eugenia uniflora* L. (Pitanga)

A *Eugenia uniflora* L. (Figura 10) é um arbusto denso (2-4 metros) pertencente à família das Myrtaceae (LORENZI *et al.*, 2015) e é uma das espécies mais popularmente conhecidas e apreciadas no Brasil, podendo ser chamada de pitanga,

pitangueira-vermelha, pitanga-mulata, nangapiré, pitanguero, brazilian cherry, surinam cherry e cayenne cherry (VIGNALE *et al.*, 2018).

Figura 10 – Fotografia da *Eugenia uniflora* L. em fase adulta.



Fonte: Próprio autor, 2020.

Seus frutos (Figura 11), baga globosa, são utilizados como alimento; as folhas para extração de óleo essencial e na medicina tradicional; e a planta em si é utilizada para fins ornamentais, devido seu formato ramificado. É uma espécie nativa, não endêmica e de fácil adaptação, estando presente em todos os biomas do Brasil (BEZERRA *et al.*, 2018). Seu período de florescência e frutificação variam de acordo com a região.

Figura 11 – Fotografia do fruto maduro de *Eugenia uniflora* L.



Fonte: Próprio autor, 2020.

Na indústria alimentícia, sua polpa é utilizada na fabricação de produtos como polpas, doces, sorvetes, iogurtes e licores (DA SILVA *et al.*, 2020; SOARES, 2014).

Suas sementes (Figura 12) são recalcitrantes, ou seja, sensíveis a dessecação, e pode ser facilmente propagada por elas quando viáveis, embora a propagação vegetativa também seja viável (enxertia e estaquia) (BEZERRA, 2002; LOAIZA, 2020).

Figura 12 – Fotografia das sementes de *Eugenia uniflora* L.



Fonte: Próprio autor, 2020.

Estudos como de Soong & Barlow (2004) demonstraram um conteúdo fenólico significativamente mais alto e total capacidade antioxidante nas sementes de frutas do que em suas porções comestíveis.

Com isso, as sementes de *Eugenia uniflora* L. vêm sendo amplamente estudadas devido aos compostos fenólicos com ação antioxidante e algumas com ação hipoglicemiante e antirreumáticas, também utilizadas em distúrbios estomacais e como anti-hipertensiva (ALMEIDA *et al.*, 1995) tendo um grande potencial agroindustrial, alimentar e terapêutico. (Sardi *et al.*, 2017).

A Tabela 1, apresenta resultados obtidos por Bagetti *et al.* (2007) quanto à composição de sementes de *Eugenia uniflora* L., das variedades roxa, vermelha e laranja.

Tabela 1 – Composição (g por 100g de peso fresco) de sementes de *Eugenia uniflora* L., nas variedades roxa, vermelha e laranja.

	Roxa	Vermelha	Laranja
Umidade	57,5 ± 0,4	58,6 ± 0,7	57,0 ± 0,0
Cinza	0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,0	0,6 ± 0,0
Proteína	3,7 ± 0,2	3,6 ± 0,2	3,3 ± 0,2
Gordura	0,5 ± 0,0	0,7 ± 0,0 *	0,7 ± 0,0 *
Carboidrato Total	37,5 ± 0,5	36,4 ± 0,9	38,4 ± 0,2
Fibra total	24,7 ± 0,1	23,4 ± 0,1	23,0 ± 0,1
Fibra insolúvel	23,7 ± 0,2	23,3 ± 0,0	23,0 ± 0,0
Fração Nifext	12,8 ± 0,5	13,0 ± 0,9	14.4±0.2

Fonte: BAGETTI *et al.*, 2007.

Luzia *et al.* (2010) misturaram as sementes de *Eugenia uniflora* L. trituradas com álcool etílico, na proporção de 1:3 (P/V), formando um extrato etanólico. Essa solução, foi submetida a análises espectrofotométrica e cromatográfica que determinou que a concentração de compostos fenólicos totais encontrada foi de 75,64 mg de equivalentes de ácido gálico por grama de extrato de pitanga e a presença de ácidos graxos insaturados foi de 58,06% do total de ácidos graxos.

Bagetti *et al.* (2007) também concluíram em seu estudo, que sementes de *Eugenia uniflora* L. apresentam poderosa capacidade antioxidante associada com seu alto conteúdo fenólico.

Pereira (2018), em estudo de perfil de fenólicos das sementes de *Eugenia uniflora* L., identificou o ácido gálico como composto fenólico predominante. As concentrações dos compostos fenólicos analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e expressas em mg/100g de sementes, estão na Tabela 2.

Tabela 2 – Compostos fenólicos determinados por CLAE expressos em mg/100 g de sementes secas de *Eugenia uniflora* L.

Compostos fenólicos	<i>Eugenia uniflora</i> L.
Ácido gálico	19,55 ± 0,19
Catequina	nd
Ácido clorogênico	nd
Ácido cafeico	nd
Vanilina	nd
Ácido ferúlico	nd
Transcinâmico	nd
Total	19,55

* nd = não detectável

Fonte: Adaptado de PEREIRA, 2018.

No contexto do presente estudo, busca-se utilizar extrato aquoso de sementes de *Eugenia uniflora* L. na produção de NPs-Au, agregando valor ao que seria um subproduto, comumente descartável.

Como já demonstrado em estudos anteriores, encontram-se presentes nas sementes de *Eugenia uniflora* L. compostos metabólicos secundários, como ácidos fenólicos, flavonoides, alcaloides, terpenoides e taninos (SHANMUGAVADIVU & KUPPUSAMY, 2017) que combinados com biomoléculas como aminoácidos, polissacarídeos e proteínas podem ser usadas no processo de síntese verde de NPs metálicas, incluindo NPs-Au (AKHTAR, 2013).

Desse modo, esses compostos atuam de forma influente na redução dos íons de ouro e na estabilização das NPs-Au produzidas (MOHAMMADLOU *et. al.*, 2016).

4.5 Métodos instrumentais de caracterização de NPs-Au

Em vista à necessidade de avaliar quesitos como concentração, composição, tamanho e forma de partícula, além de outras características de superfície de NPs,

instrumentos analíticos são fundamentais e devem ser utilizados na caracterização de um material (FERREIRA, 2016).

Diversas são as técnicas instrumentais de caracterização de NPs metálicas, contudo, as mais comumente utilizadas e que foram utilizadas aqui para analisar as NPs-Au produzidas são as técnicas de UV-Vis, FTIR, DRX e MET. Na sequência elas serão fundamentadas, e o seu uso em cada ensaio do trabalho justificado.

4.5.1 Espectroscopia de absorção UV-Visível

A espectroscopia de absorção na região do UV-Visível (UV-Vis) é uma técnica de caracterização espectroscópica que permite a análise dos estados eletrônicos e fornece informações sobre os sistemas π conjugados. É uma das técnicas analíticas mais empregadas, em função de robustez, custo relativamente baixo e grande número de aplicações desenvolvidas (SANTIN *et al.*, 2016).

Ela utiliza luz na faixa do visível, do ultravioleta próximo e do infravermelho próximo. Nessas faixas de energia as moléculas sofrem transições eletrônicas moleculares. A absorção de energia é quantizada e conduz à passagem dos elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado (SKOOG *et al.*, 2002). Quando um feixe de luz monocromática atravessa uma solução com moléculas absorventes, parte da luz é absorvida pela solução e o restante é transmitido. A absorção de luz depende basicamente da concentração das moléculas absorventes e da espessura da solução – caminho ótico (SKOOG *et al.*, 1992).

A espectroscopia UV-Visível é utilizada para caracterizar bandas plasmônicas de nanopartículas metálicas e servem para atestar a formação das mesmas. Tal como já visto anteriormente, as NPs possuem diversas colorações que podem ser atribuídas ao efeito RPS. A banda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) para NPs-Au está entre 500-600 nm, de maneira que se desloca para a direita com o aumento do tamanho (SONG *et al.*, 2009; PISSUWAN *et al.*, 2010; PETRYAYEVA & KRULL, 2011). Quando há formação de agregados são geradas ressonâncias em energia menores ocasionando picos por volta de 650nm (FERREIRA, 2016). NPs com diâmetros médios em torno de 14 nm tem pico máximo em 530 nm e as com 99 nm o pico ocorre em 575 nm (LINK & EL-SAYED, 1999).

4.5.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma análise que fornece evidências da presença de grupos funcionais presentes na estrutura de uma substância, podendo ser utilizada na identificação de um composto ou para investigar sua composição química, muito utilizada na análise orgânica qualitativa, em especial nas áreas de síntese, transformações orgânicas e química de produtos naturais (LOPES & FASCIO, 2004).

Baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem a níveis de energia das moléculas (chamados de níveis vibracionais). Os níveis de vibração das moléculas dependem de vários fatores, como geometria molecular, massas dos átomos e acoplamento de vibrações. Se a molécula receber radiação eletromagnética com a mesma energia de uma dessas vibrações, a luz será absorvida somente se a molécula sofrer uma vibração no seu momento dipolar durante essa vibração (CASANOVA, 2010).

Neste estudo, a espectroscopia no infravermelho tem a finalidade de determinar possíveis grupos químicos envolvidos na redução das NPs-Au.

4.5.3 Difratometria de raios X (DRX)

A Difratometria de raios X é a técnica mais indicada para determinar a cristalinidade das estruturas das NPs-Au (FERREIRA, 2016).

Baseia-se na interação entre a incidência de um feixe de raios X e os elétrons dos átomos de uma amostra (TEIXEIRA, 2014), originando o fenômeno de difração, que ocorre segundo a Lei de Bragg, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) (ALBERS *et al.*, 2002).

Suas principais vantagens são a simplicidade e rapidez do método, além da alta confiabilidade dos resultados obtidos, uma vez que o perfil de difração resultante é característico para cada fase cristalina (ALBERS *et al.*, 2002).

4.5.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A Microscopia eletrônica de transmissão tem sido a técnica de imagem mais utilizada para a caracterização morfológica de NPs-Au. Ela possibilita a determinação da forma e tamanho, além de seu estado de agregação (FERREIRA, 2016).

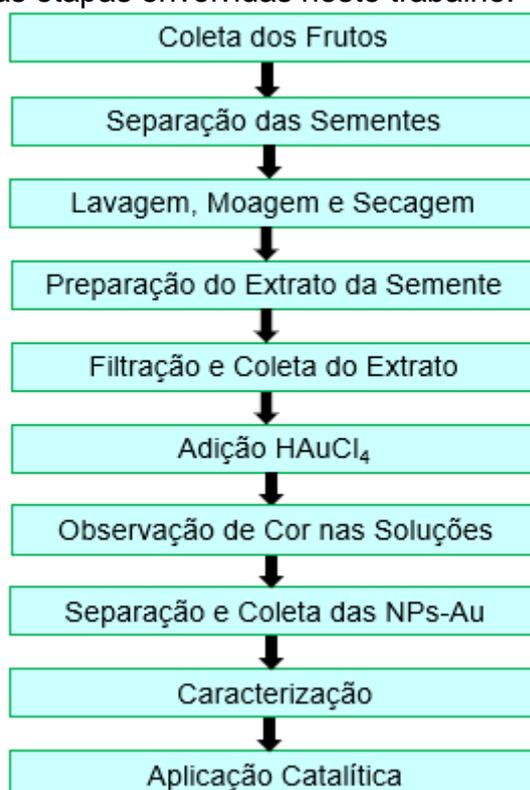
Nesta técnica a amostra é irradiada por um feixe de elétrons de corrente uniforme, gerado por um canhão de elétrons, que atravessa a amostra produzindo diferentes tipos de espalhamento, a depender do tipo de material. Os elétrons transmitidos são percebidos por um detector que traduz o sinal de imagem (PADILHA, 2010).

5 METODOLOGIA

A metodologia proposta neste trabalho divide-se basicamente em três momentos distintos: primeiro, a síntese verde; segundo, a caracterização das NPs-Au; e terceiro, a aplicação catalítica das NPs-Au produzidas.

As atividades experimentais foram realizadas no Laboratório de Materiais e Meio Ambiente (*LMM*), da Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, RS. As instrumentações analíticas utilizadas neste estudo estão listadas no texto que segue. O fluxograma da Figura 13 mostra uma abordagem geral das etapas envolvidas no trabalho em questão.

Figura 13 – Fluxograma das etapas envolvidas neste trabalho.



Fonte: Próprio autor, 2021.

5.1 Químicos

Todos os produtos químicos utilizados no trabalho são de grau analítico. O Ácido tetracloroáurico (H_{Au}Cl₄·3H₂O – Sigma Aldrich), Azul de metileno (C.I. 42555 – Vetec), Azul de toluidina (C.I. 52040 – Vetec) e Borohidreto de sódio (NaBH₄ – Sigma Aldrich).

5.2 Coleta dos frutos e sementes

Os frutos (maduros e saudáveis) de *Eugenia uniflora* L. (pitanga), foram coletados no município de Bagé, RS, zona urbana, Praça da Estação (latitude – 31°19'41.3", longitude – 54°06'04.8" e altitude – 228 m), durante o período de primavera, no mês de outubro de 2020. Após a colheita, os frutos foram conduzidos ao Laboratório de Materiais e Meio Ambiente, onde as sementes foram removidas manualmente do fruto, lavadas em água deionizada (diversas vezes) e secas em estufa à temperatura de 60 °C por 24 horas. As sementes desidratadas (Figura 14 (A)), foram moídas em moinho analítico e transformadas em pó (Figura 14 (B)) para posteriormente serem utilizadas no preparo do extrato.

Figura 14 – Sementes de *Eugenia uniflora* L. em processo de moagem. A: sementes desidratadas e B: pó de sementes secas.



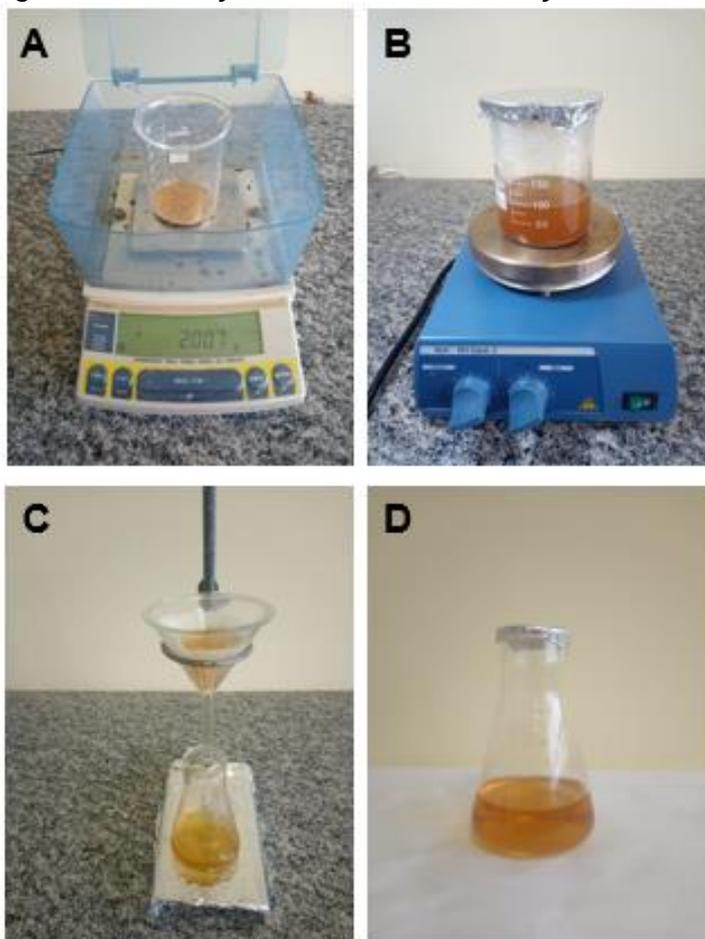
Fonte: Próprio autor, 2020.

5.3 Preparo do extrato de semente de *Eugenia uniflora* L.

Para o preparo do extrato aquoso de semente de *Eugenia uniflora* L., inicialmente pesou-se, devidamente em balança semi analítica (Marte UX420H), 2 gramas de sementes moídas, que adicionadas a 100 mL de água ultrapura em temperatura de 60 °C foi mantida sob agitação em um agitador magnético (IKA RH basic 2, Germany) por 20 minutos. Após, a mistura foi submetida ao processo de filtração com papel filtro (Whatman nº 1), funil de vidro e suporte universal. O filtrado obtido (extrato bruto), líquido de coloração em tom amarelo-alaranjado foi coletado e

imediatamente empregado como agente redutor e estabilizante. O procedimento geral para o preparo do extrato é mostrado na Figura 15.

Figura 15 – Procedimento geral para o processo de obtenção do extrato de *Eugenia uniflora* L. A: pesagem; B: obtenção do extrato; C: filtração e D: extrato filtrado.



Fonte: Próprio autor, 2020.

5.4 Otimização do processo de formação de NPs-Au

Em estudo prévio foram investigadas as influências do volume de extrato (1,0–5,0 mL), biomassa (1,0 – 3,0 %), concentração de HAuCl_4 (0,25 – 1,0 mM), pH (2,0–9,0) e tempo de síntese (0,5 – 60,0 min), no processo de formação das NPs-Au à temperatura de 25 °C. Para este propósito, cada parâmetro foi estudado separadamente. Estas influências de parâmetros de síntese foram investigadas pelas análises das bandas plasmônicas das NPs-Au observadas nos espectros de UV-Vis. Considerou-se como sendo melhor condição de formação das NPs-Au aquela em que a absorvância é mais elevada e o comprimento de onda de máxima absorvância

($\lambda_{\text{máx}}$) é menor, indicando a hipótese de formação de maiores quantidades de NPs-Au com diâmetros menores (SILVA, 2016). Os resultados destes estudos estão demonstrados nos Apêndices A, B, C, D e E, respectivamente. Analisados os resultados, concluiu-se que a melhor condição para formação das NPs-Au foi com 5,0 mL de extrato, 2% (m/v) de biomassa, concentração de 1,0 mM de HAuCl_4 , pH ~ 5,0 (natural da solução) e tempo de síntese de 2,0 minutos. Considerando a influência dos parâmetros estudados, a síntese de NPs-Au foi realizada sob condições otimizadas.

O procedimento detalhado de síntese de NPs-Au por extrato aquoso de semente de *Eugenia uniflora* L. é descrito na seção a seguir.

5.5 Síntese verde de NPs-Au

A formação das NPs-Au pelo método de síntese verde foi realizada em uma única etapa, a partir da mistura da solução aquosa de HAuCl_4 e extrato aquoso de *Eugenia uniflora* L., à temperatura de 25 °C.

Em um experimento, 5,0 mL de extrato 2% (m/v) foram adicionados à 10,0 mL de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1mM), e mantidos em agitação (120 rpm) por 2 minutos, à 25 °C, o que resultou na formação de solução coloidal de NPs-Au.

5.6 Secagem das NPs-Au

Em microtubos de 2 mL de capacidade, foram adicionados 1,5 mL de solução de coloide. Em seguida, a solução foi centrifugada a 7.000 G (~ 8850 rpm), por 30 minutos, à 25 °C. O *pellet* de NPs-Au formado do coloide foi separado do sobrenadante, purificado por sucessivas redispersões em água ultrapura, centrifugado por três vezes, colocadas em placas de Petri e submetido ao processo de secagem em estufa à 60 °C, por 8 horas. A Figura 16 ilustra detalhe das NPs-Au resultantes da secagem. Deste modo foram utilizadas as NPs-Au (*pellet seco*) nas reações de redução catalítica.

Figura 16 – *Pellet* seco de NPs-Au sintetizadas com extrato de *Eugenia uniflora* L., resultante dos processos de centrifugação e secagem.



Fonte: Próprio autor, 2020.

5.7 Caracterização das NPs-Au

As NPs-Au sintetizadas foram caracterizadas por Espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis), Espectroscopia no infravermelho (FTIR), Difração de raios X (DRX) e Microscopia eletrônica de transmissão (MET), de modo a se obter informações sobre sua formação, composição, morfologia e dispersão.

5.7.1 Espectroscopia UV-Vis

Para o acompanhamento de formação e obtenção de dados de absorvância das NPs-Au, foi utilizado o espectrofotômetro UV-Vis (Agilent, Cary 50 Bio, EUA) (Figura 17), do Laboratório de Materiais e Meio Ambiente da Universidade Federal do Pampa – LMM/Unipampa. A leitura de alíquotas de solução de coloide foi feita em cubetas de quartzo, na faixa de 350-800 nm com intervalo de 1 nm e velocidade de varredura de 240 nm/min. O resultado foi expresso por meio de gráficos de absorvância (u.a.) *versus* comprimento de onda (nm), com auxílio do software OriginPro 8.0.

Figura 17 – Fotografia do espectrofotômetro UV-Vis do LMM da Unipampa.



Fonte: Próprio autor, 2021.

5.7.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para identificar compostos químicos presentes no extrato aquoso de *Eugenia uniflora* L. que provavelmente estejam envolvidos na redução dos íons Au^{3+} e no capeamento das NPs-Au, foi utilizado o espectrofotômetro Spectrum-Two FTIR (PerkinElmer, EUA) (Figura 18), combinado com o acessório ATR (Refletância Total Atenuada), do Laboratório de Materiais e Meio Ambiente da Universidade Federal do Pampa – LMM/Unipampa. O espectro foi obtido a partir de alguns miligramas de NPs-Au (*pellet seco*), na região de número de onda de $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} , acumulando 32 varreduras.

Figura 18 – Fotografia do espectrofotômetro FTIR do LMM da Unipampa.



Fonte: Próprio autor, 2021.

5.7.3 Análise por Difração de raios X (DRX)

Para caracterizar as NPs-Au sintetizadas quanto a natureza cristalina e tamanho de cristalito, foi utilizado o difratômetro de raios X Rigaku (Modelo ULTIMA IV) (Figura 19) fornecido com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e geometria Bragg-Brentano, operando a uma tensão de 40 kV e corrente de 20 mA, pertencente ao Laboratório de Difractometria de Raios X, da Universidade Federal do Pampa – Unipampa. Para análise, um filme de NPs-Au (*pellet seco*) foi colocado em uma placa de vidro e as varreduras foram registradas na faixa de $20^\circ - 80^\circ$ em temperatura ambiente, com tempo de integração de 5 segundos. O tamanho do cristalito foi calculado utilizando a equação de Scherrer, $D = 0,94\lambda/\beta\cos\theta_B$, onde D tamanho médio de cristalito (nm), λ é o comprimento de onda do raio X (0,15418 nm), β é a largura a meia altura do pico (radianos) e θ_B é o ângulo de Bragg obtido dividindo por 2 o valor do 2θ do pico correspondente (KLUG & ALEXANDER, 1974). Para o cálculo, considerou-se todos os picos obtidos no difratograma.

Figura 19 – Fotografia do difratômetro de raios X do Laboratório de Difractometria de Raios X da Unipampa.



Fonte: Próprio autor, 2022.

5.7.4 Análise de Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para estudar tamanho, forma e estado de agregação das NPs-Au sintetizadas, foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 1400 (Figura 20),

operado com tensão de aceleração de 120 kV, do Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul, da Universidade Federal do Rio Grande – CEME-Sul/FURG. As amostras foram preparadas por *drop-casting*. A solução de coloide foi depositada por gotejamento em grades de cobre revestidas por carbono. A grade foi seca à temperatura ambiente e posteriormente analisada. A imagem foi obtida com aumento de 120.000x e 150k. O diâmetro médio das partículas foi determinado com base na análise de 1000 partículas medido pela imagem de MET, com auxílio do software Sigma Pro Scan.

Figura 20 – Fotografia do microscópio eletrônico de transmissão do CEME-Sul da FURG.



Fonte: Próprio autor, 2022.

5.6 Estudo da atividade catalítica das NPs-Au

Neste experimento investigou-se a atividade catalítica das NPs-Au produzidas nas reduções catalíticas dos corantes catiônicos Azul de metileno (AM) e Azul de toluidina (AT). Para ambos os corantes se utilizou o mesmo método, com a presença de Borohidreto de sódio (NaBH_4) e NPs-Au, à temperatura de 25 °C.

Em uma cubeta de quartzo, colocou-se 3 mL de solução do corante (0,05 M), 500 µL de uma solução recentemente preparada de NaBH₄ (0,1 M) e 10 mg de NPs-Au. O mesmo procedimento foi repetido sem a presença das NPs-Au para fins comparativos. A redução dos corantes pelas NPs-Au foi monitorada em intervalos de tempo, através de espectros de UV-visível na faixa de comprimento de onda de 300-750 nm. A descoloração percentual (D%) de corante foi calculada usando a Equação 1 (BISWAS et. al., 2017).

$$\%D = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} 100 \quad (1)$$

A₀ corresponde à absorvância inicial de corantes no tempo zero, enquanto A_t é a absorvância aparente dos corantes no tempo "t" em 620 nm (para o AT) e 660 nm (para o AM).

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Síntese verde das NPs-Au

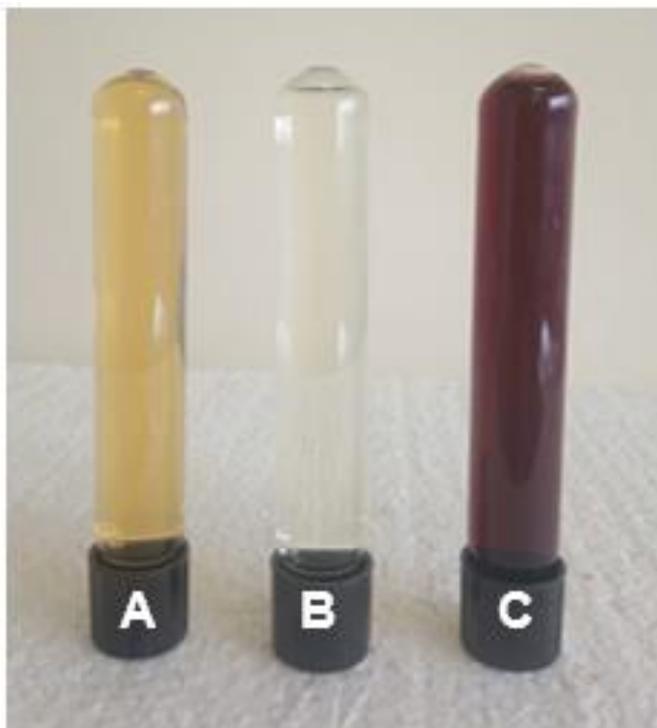
Numa fase preliminar foram realizados estudos sobre a influência de diferentes parâmetros de síntese, como volume de extrato, quantidade de biomassa, concentração de precursor, pH do extrato e tempo de síntese, na formação das NPs-Au. Escolhidos os parâmetros, realizou-se a síntese das NPs-Au nas condições otimizadas.

A formação das NPs-Au pelo método de síntese verde foi realizada em única etapa, à temperatura de 25 °C, utilizando o HAuCl₄ (1 mM) como fonte de íons Au³⁺, para que estes quando da presença de agentes redutores (fitoquímicos) gerem átomos de ouro, Au⁰; e o extrato aquoso de sementes de *Eugenia uniflora* L. como agente redutor e estabilizador de baixo custo.

O extrato aquoso de sementes de *Eugenia uniflora* L. na concentração 2% (m/v) apresenta coloração amarelo alaranjado, já a solução HAuCl₄ (1mM) apresenta leve coloração amarelo translúcido, como demonstrado na Figura 21 (A e B, respectivamente). Ao longo da preparação das NPs-Au, observou-se que ao misturar o extrato à solução contendo íons Au³⁺, já nos primeiros 30 segundos a solução adquiriu uma tonalidade marrom claro, passando a avermelhada, sem a presença de precipitados, como pode ser visualizado na Figura 21 (C), em 2 minutos, com agitação.

Estes resultados mostram que a ação do extrato aquoso de sementes de *Eugenia uniflora* L. como redutor é muito rápida, o que sugere o excelente potencial redutor do extrato, principalmente quando comparados à resultados de outros estudos que abordaram produção de NPs-Au através de síntese-verde, como Milaneze (2015), que utilizou resina de *Virola oleífera*, Karthik *et al.* (2017), que utilizaram folhas de *Bischofia javanica*, e Sadeghi *et al.* (2015), utilizando folhas de *Stevia rebaudiana*, onde nestes estudos conseguiram realizar a síntese e estabilização das NPs-Au com tempos superiores, por vezes com o uso de aquecimento e ajustes de pH do meio reacional.

Figura 21 – Observação visual da mudança de coloração nas soluções no processo de síntese verde. A: solução 2% (m/v) de extrato aquoso de sementes de *Eugenia uniflora* L.; B: solução de H_{Au}Cl₄ (1 mM); e C: solução coloidal de NPs-Au.



Fonte: Próprio autor, 2020.

O coloide manteve a sua coloração praticamente inalterada por um período de até 60 dias, quando armazenado em frasco fechado, à 5 °C e no escuro. Considera-se este resultado importante, pois, neste caso, pode-se dispensar a necessidade de liofilização, o que em muitos casos impede a ressuspensão adequada. A boa estabilidade das NPs-Au comprova a ação estabilizante do extrato, que provavelmente se deve ao fato de possuir moléculas bioativas que formam uma camada estabilizadora na superfície das NPs-Au, evitando assim a aglomeração das mesmas em solução.

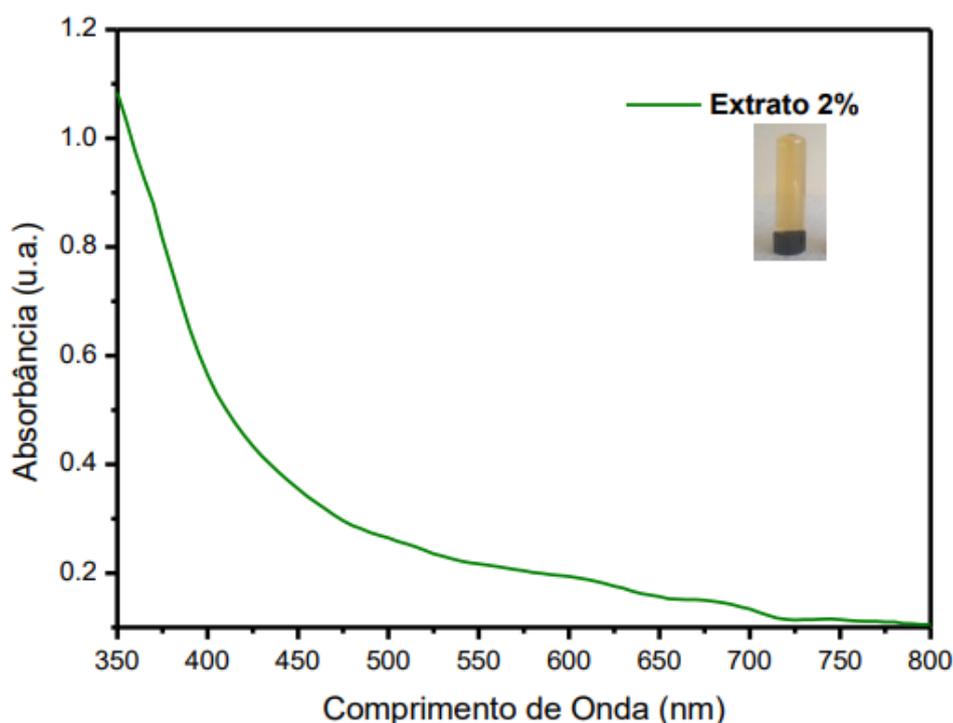
6.2 Caracterização das NPs-Au

6.2.1 Espectroscopia de absorção no UV-Vis

A primeira evidência de ocorrência de formação das NPs-Au pelo extrato de sementes de *Eugenia uniflora* L. foi obtida pela mudança de coloração da solução. Embora se tenha conhecimento da literatura que a coloração avermelhada

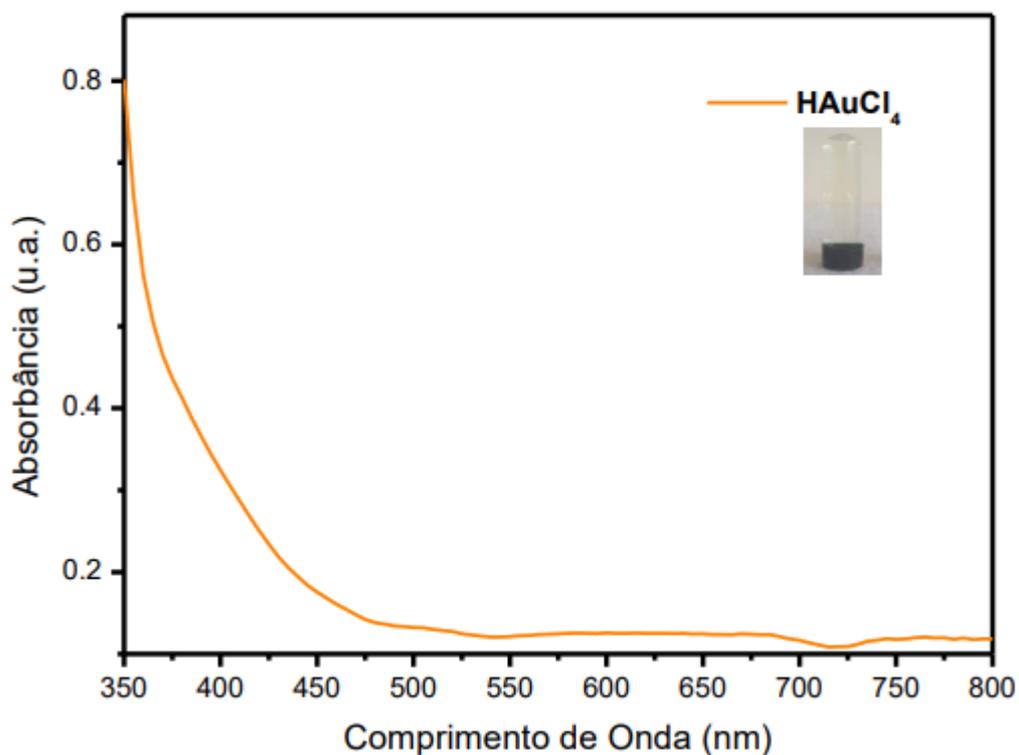
corresponda à banda RPS na faixa de 510-540 nm, coincidindo com as absorções de nanopartículas de ouro (500-550 nm), isto por si só não é suficiente para afirmar com precisão a formação das NPs-Au. A análise espectroscópica de absorção na faixa UV-Vis consiste em um método simples e preciso para monitoramento de formação de NPs metálicas em dispersão (SANTIN *et al.*, 2016). Sendo assim, a solução coloidal de NPs-Au foi submetida a análise por Espectroscopia de absorção UV-Vis. Para fins comparativos, foram analisadas também as soluções do extrato e do HAuCl_4 (1mM). As soluções foram analisadas na faixa de comprimento de onda entre 350 e 800 nm. Os resultados desses estudos são apresentados nas Figuras 22, 23 e 24. Os resultados apresentados nas Figuras 22 e 23 correspondem aos espectros de absorção do extrato de semente de *Eugenia uniflora* L. e da solução contendo íons Au^{+3} , respectivamente, antes de iniciar a reação de redução. Analisando as Figuras 22 e 23, observa-se nitidamente a inexistência de bandas de RPS na região compreendida entre 500-550 nm, diferentemente da solução coloidal de NPs-Au. Conforme demonstrado na Figura 24, a solução coloidal das NPs-Au apresenta intensa banda de absorção de RPS entre 500-570 nm, centrada em 537nm ($\lambda_{\text{máx}}$), ratificando a formação de NPs-Au pelo extrato. (SILVA, 2008; CAO, 2014).

Figura 22 – Espectro de absorção eletrônica no UV-Vis do extrato aquoso de semente de *Eugenia uniflora* L.



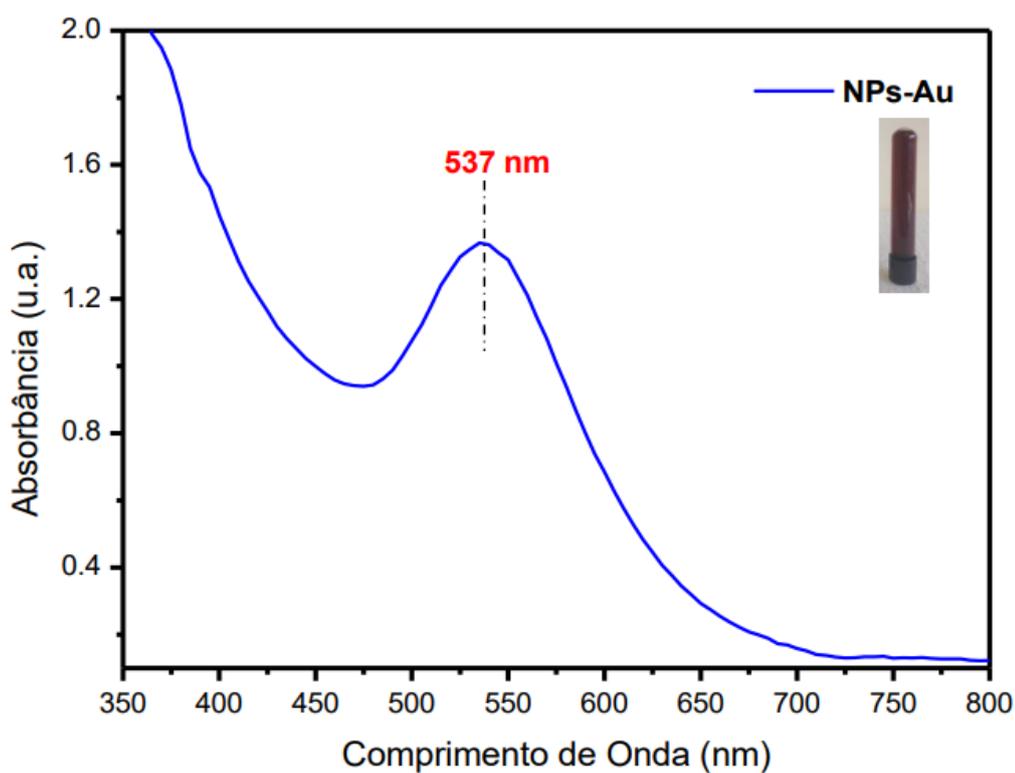
Fonte: Próprio autor, 2020.

Figura 23 – Espectro de absorção eletrônica no UV-Vis da solução HAuCl_4 (1 mM).



Fonte: Próprio autor, 2020.

Figura 24 – Espectro de absorção eletrônica no UV-Vis da solução coloidal de NPs-Au sintetizadas com extrato de sementes de *Eugenia uniflora* L., à temperatura de 25 °C.

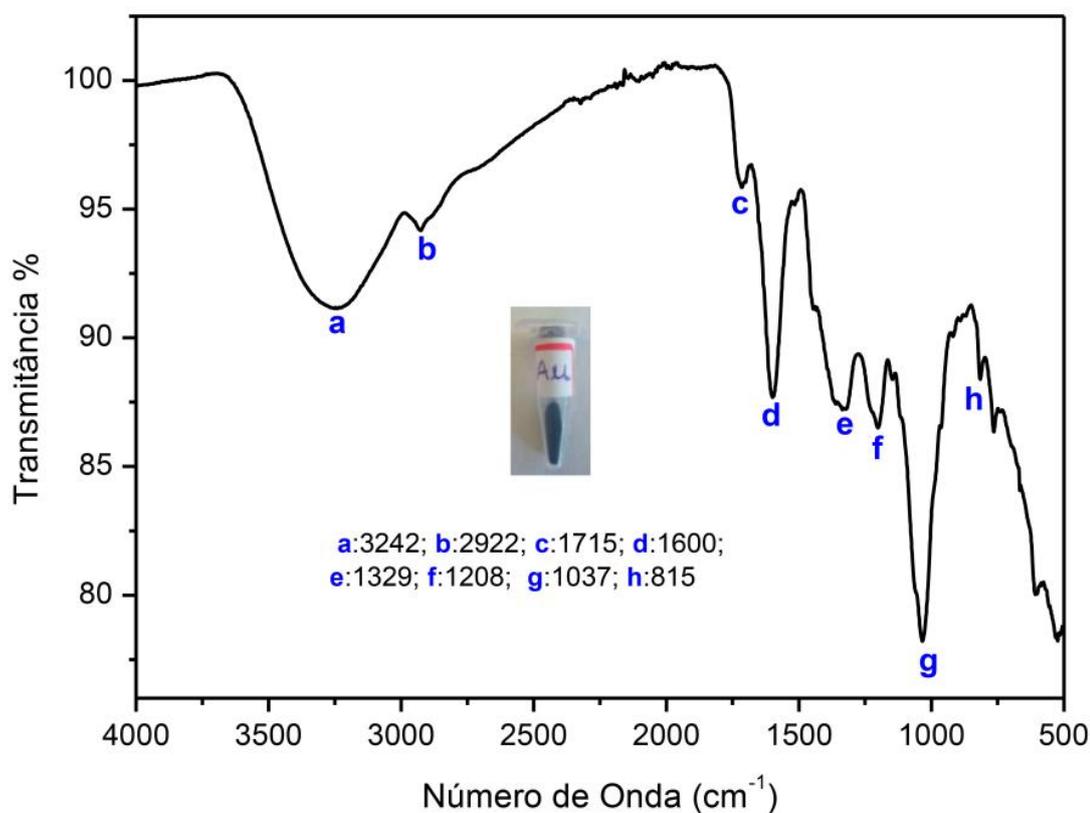


Fonte: Próprio autor, 2020.

6.2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de Espectroscopia no infravermelho (FTIR) foi realizada com o propósito de identificar as moléculas químicas bioativas do extrato de semente de *Eugenia uniflora* L. que possam estar associadas com a redução do íon Au^{3+} . Foram realizadas medições de FTIR-ATR das NPs-Au obtidas após o processo de centrifugação e secagem. O resultado espectroscópico desse estudo é mostrado na Figura 25 e a interpretação dos resultados presentes na Tabela 3. O espectro no infravermelho das NPs-Au (Figura 25) mostra várias bandas de absorção entre 815 cm^{-1} e 3240 cm^{-1} sendo algumas de maior e outras de menor intensidade. A banda em 3242 cm^{-1} no espectro foi atribuída aos grupos álcool e fenol (-OH) (CIMIRRO *et al.*, 2020). O pico na região de 2922 cm^{-1} indica compostos alceno (-CH) (CIMIRRO *et al.*, 2020). A banda intensa em 1715 cm^{-1} é uma característica da amida I ($\text{C}=\text{ONH}_2$) (KARTHIK *et al.*, 2017). A banda em 1600 cm^{-1} indica a presença de aminas (NH), e a banda em 1329 cm^{-1} sugere a presença de álcoois e aromáticos (OH, C=C). A banda em 1208 cm^{-1} indica a presença de ácidos carboxílicos (C=O), em 1037 cm^{-1} denota a vibração de alongamento dos grupos éteres (-COC), éster (-COO) e carboxílico (-COOH) (YOUNUS, 2018). A banda em 815 cm^{-1} foi atribuída a grupos de alcenos e anéis aromáticos (C-H, $\text{C}=\text{CH}_2$). Esses resultados obtidos revelam que biomoléculas contendo grupos OH, NH, $\text{C}=\text{ONH}_2$, COC, COOH, C=O e $\text{C}=\text{CH}_2$, estão associadas a redução do íon Au^{3+} .

Figura 25 – Espectro no infravermelho das NPs-Au sintetizadas com extrato de sementes de *Eugenia uniflora* L., à temperatura de 25 °C.



Fonte: Próprio autor, 2021.

Tabela 3 – Interpretação dos resultados de FTIR das NPs-Au sintetizadas com extrato de sementes de *Eugenia uniflora* L., à temperatura de 25 °C.

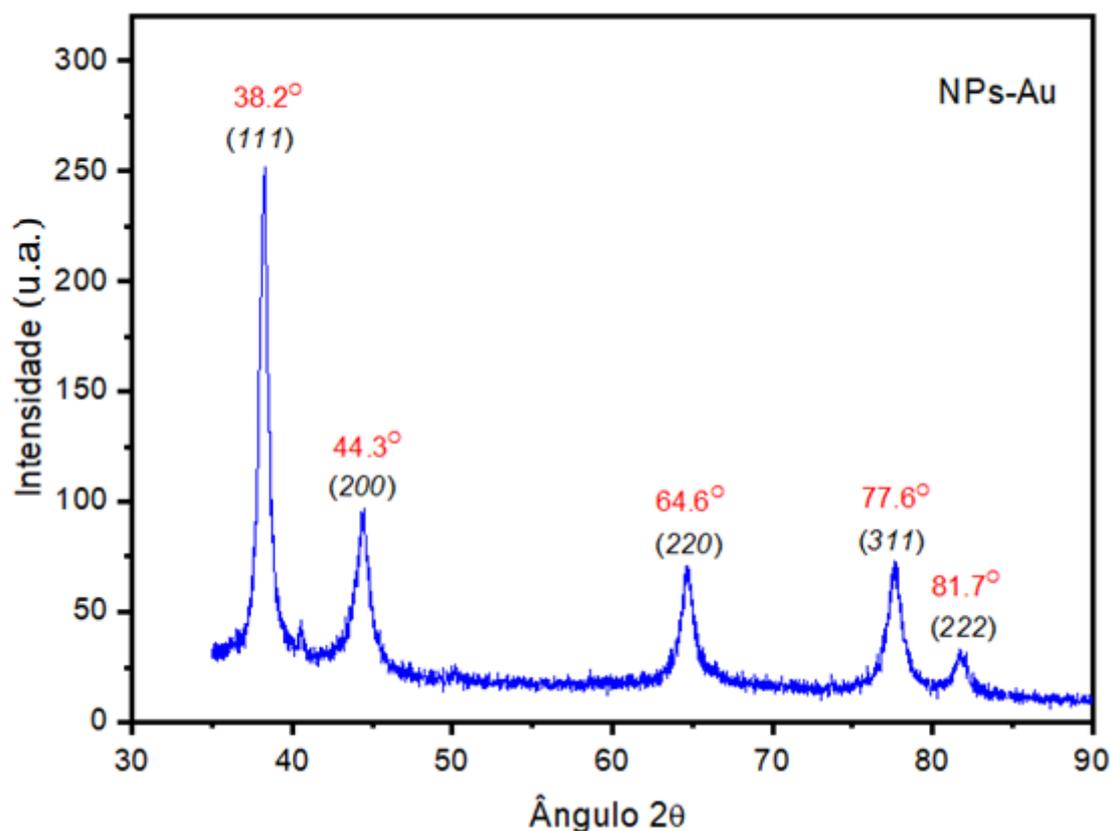
Bandas	Frequências (cm ⁻¹)	Grupos funcionais	Tipos de compostos químicos
a	3242	OH	Álcoois, fenol
b	2922	CH	Alcanos e aldeídos
c	1715	(C=O)NH ₂	Amidas
d	1600	NH	Aminas
e	1329	C-O, O-H, C-N, C=C,	Álcoois e aromáticos
f	1208	C=O	Ácidos carboxílicos
g	1037	COC; C=C; COO; COOH	Ésteres e ácidos carboxílicos
h	815	C-H, C=CH ₂	Aromáticos

Fonte: Próprio autor, 2021.

6.2.3 Análise de Difração de raios X (DRX)

Para caracterizar qual a natureza cristalina das NPs-Au sintetizadas, foi realizada a análise estrutural da amostra através da técnica de Difração de raios X. Para esta análise foi utilizada a amostra de NPs-Au (*pellet seco*). O difratograma de raios X das NPs-Au sintetizadas é mostrado na Figura 26. O difratograma obtido pela amostra de NPs-Au mostra cinco picos de difração Bragg em 2θ de $38,2^\circ$, $44,3^\circ$, $64,6^\circ$, $77,6^\circ$ e $81,7^\circ$ correspondentes aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) da estrutura cúbica de face centrada (cfc) de ouro (PHILIP, 2010). Os resultados obtidos confirmam que a amostra se trata de ouro cristalino. O tamanho médio de cristalito calculado utilizando a equação de Sherrer foi de 11 ± 7 nm.

Figura 26 – Difratograma de DRX das NPs-Au sintetizadas com extrato de sementes de *Eugenia uniflora* L., à temperatura de 25°C .

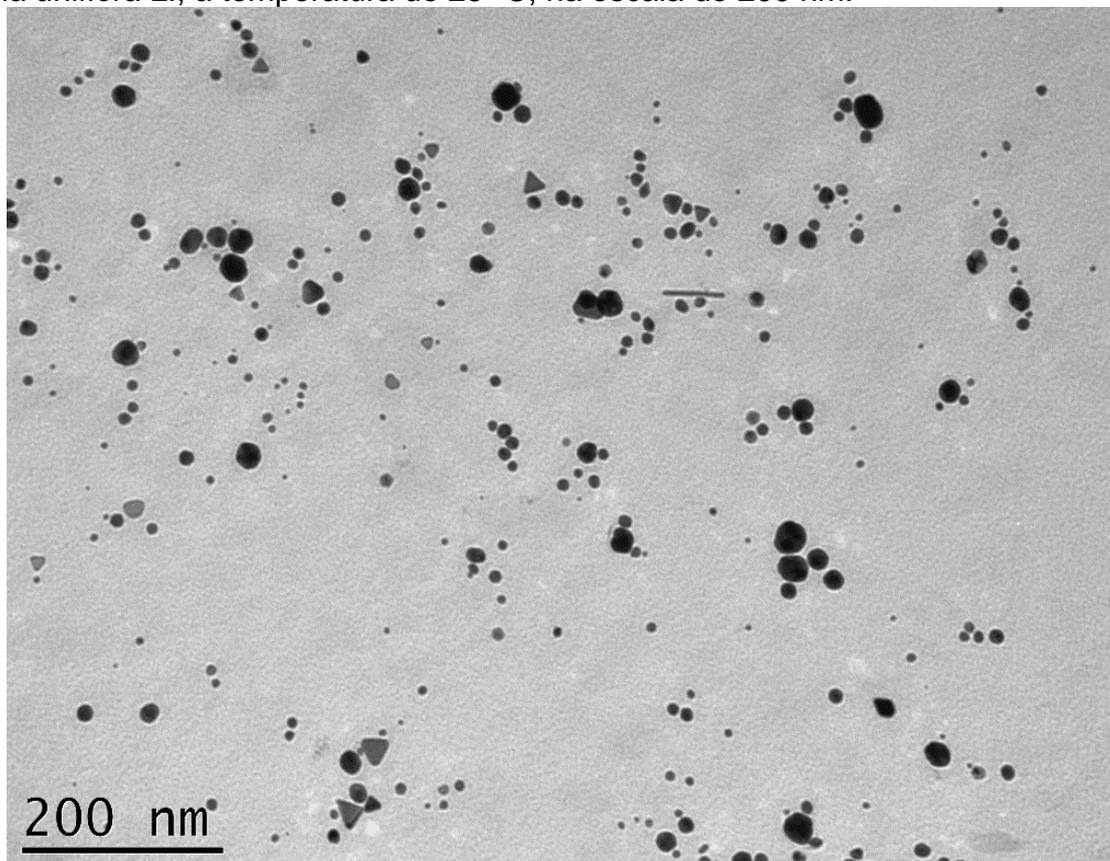


Fonte: Próprio autor, 2021.

6.2.4 Análise de Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

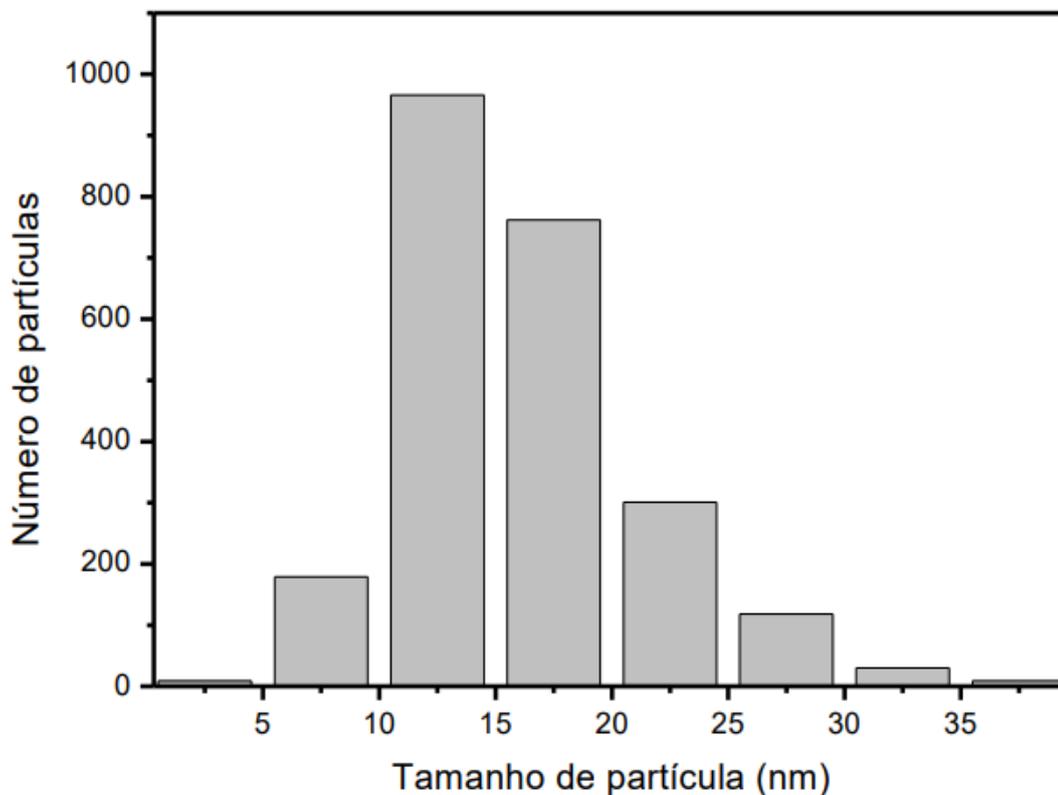
A Microscopia eletrônica de transmissão (MET), foi utilizada para estudar a morfologia e a distribuição de tamanhos das NPs-Au a partir da solução do coloide. Os resultados destes estudos são mostrados nas Figuras 27 e 28, respectivamente. A Figura 27 refere-se à imagem de MET das NPs-Au com amplificação de 120.000X e na escala de 200 nm. A imagem obtida confirma a presença de nanopartículas dispersas, predominando formas com contornos esféricos e triangulares. A análise de MET também foi realizada para medir o tamanho de partícula das NPs-Au. O resultado deste estudo é mostrado na Figura 28, que se refere ao histograma de distribuição de tamanho de partícula baseado em imagem de MET e na contagem de 1.000 nanopartículas com auxílio do software SigmaPro. O histograma (Figura 28), revela que as NPs-Au possuem tamanhos variando entre 3 à 38 nm, com diâmetro médio de partícula de 18 nm, sendo a maioria com tamanho entre 12 e 18 nm. A curva de distribuição Gaussiana apresenta desvio padrão de ± 3 nm.

Figura 27 – Imagem de MET das NPs-Au sintetizadas com extrato de sementes de *Eugenia uniflora* L., à temperatura de 25 °C, na escala de 200 nm.



Fonte: Próprio autor, 2022.

Figura 28 – Histograma de distribuição de tamanho de partícula das NPs-Au de acordo com resultado de MET.



Fonte: Próprio autor, 2022.

6.3 Atividade catalítica das NPs-Au

Numa terceira e última etapa do trabalho, estudou-se a performance catalítica das NPs-Au como catalisadores na redução dos corantes catiônicos Azul de metileno (AM) e Azul de toluidina (AT).

Pretende-se com este experimento apresentar uma alternativa aos métodos físicos e químicos tradicionais utilizados para tratamentos de águas contendo poluentes não biodegradáveis (corantes), métodos esses que, por vezes, não permitem a eliminação eficiente destes contaminantes, são caros e podem gerar subprodutos potencialmente tóxicos ao meio ambiente (SILVA, 2019).

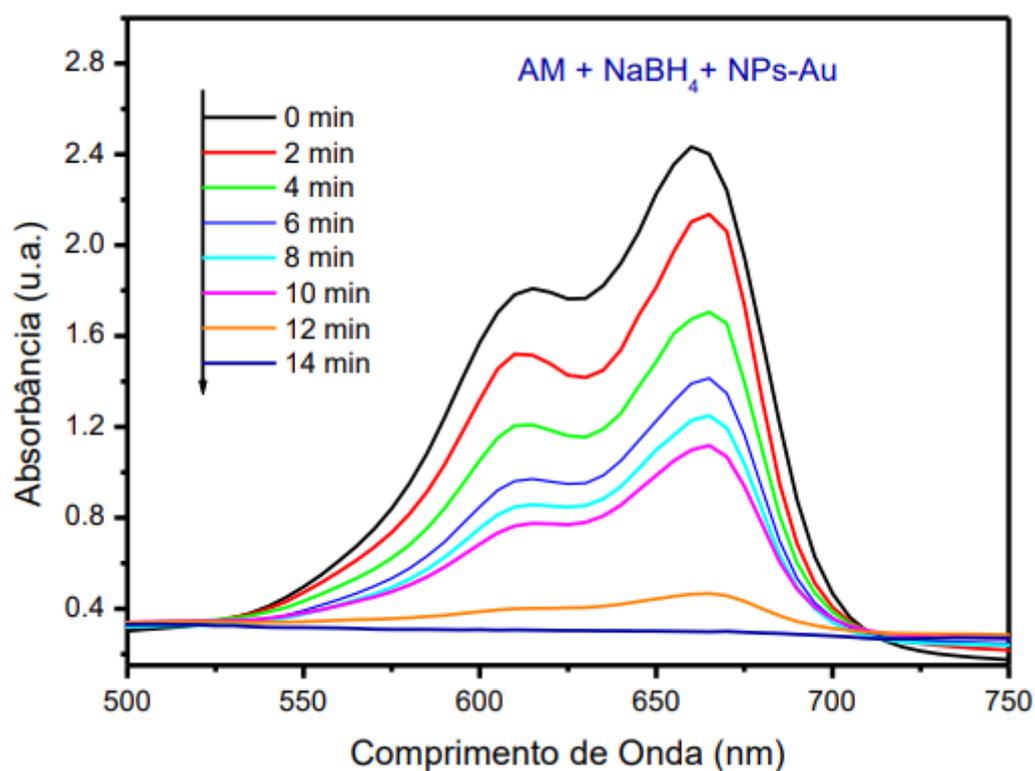
A atividade catalítica das NPs-Au (*pellet seco*) na redução do AM e do AT ocorreu em meio aquoso, na presença de borohidreto de sódio (NaBH_4) como redutor e a temperatura de 25 °C. Ensaio controle foi realizado, porém, sem a presença de NPs-Au, para fins comparativos. Efeitos de concentração de catalisador (NPs-Au) e concentração de agente redutor (NaBH_4) não foram investigados. As concentrações utilizadas foram baseadas nas condições comumente empregadas em processos

catalíticos. A reação de redução foi monitorada por meio da espectroscopia no UV-Vis baseando-se nas medidas de intensidade das bandas de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$), 660 nm para o AM e 620 nm para AT.

As diminuições de intensidades das referidas bandas de absorções com a evolução do tempo reacional, vem acompanhada de descoloração das soluções dos corantes (BATOOL; MEHBOOB, 2018). Os percentuais de descolorações foram calculados (%D), usando a Equação 1. Os resultados desses estudos são demonstrados nas Figuras 29 a 41 e nas Tabelas 4 a 7.

Os espectros eletrônicos de absorção da redução de AM com NPs-Au em diferentes tempos de reação são demonstrados na Figura 29. A Figura 29 mostra que a intensidade da banda de absorção do AM em 660 nm diminuiu gradativamente com a evolução do tempo de reação. Com base na Figura 29, após 14 min iniciada a reação de redução a banda em 660 nm desaparece completamente indicando que a redução do AM na concentração de 0,05 M pelas NPs-Au foi quantitativa.

Figura 29 – Espectros eletrônicos no UV-Vis da redução do AM com NaBH_4 e NPs-Au, à temperatura de 25 °C.



Fonte: Próprio autor, 2021.

Os resultados das medições nos valores de absorvância (u.a.) durante a redução catalítica do AM com a evolução do tempo de reação referente a Figura 29, estão demonstrados na Tabela 4.

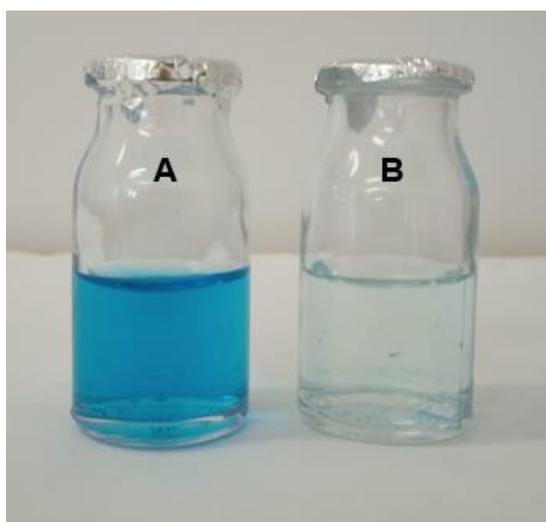
Tabela 4 – Valores de absorvância com evolução do tempo de reação na redução do AM com NaBH_4 e NPs-Au, à temperatura de 25 °C.

Número de experimentos	Intervalo de tempo (min)	Valor de Absorvância (660 nm)
0	0	2.425
1	2	2.124
2	4	1.693
3	6	1.399
4	8	1.243
5	10	1.099
6	12	0.468
7	14	0.042

Fonte: Próprio autor, 2021.

A Figura 30 ilustra a descoloração da solução de AM na presença de NPs-Au usando NaBH_4 , à temperatura de 25 °C.

Figura 30 – Observação visual da descoloração da solução de AM (0,05 M) com NaBH_4 e NPs-Au, à temperatura de 25 °C. A: coloração antes da redução; B: coloração após redução.

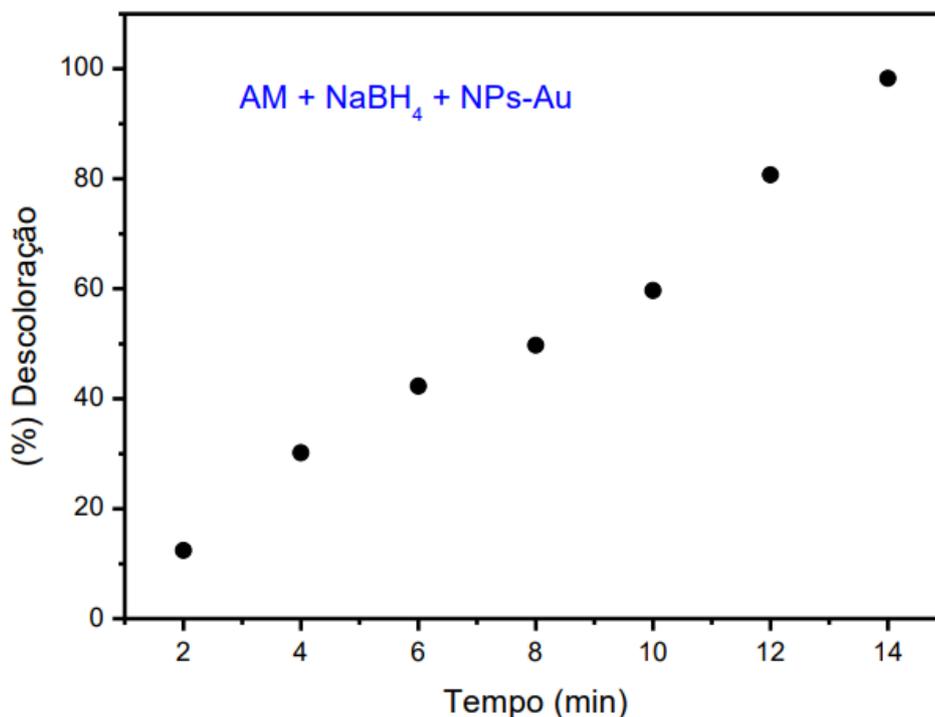


Fonte: Próprio autor, 2022.

O percentual de descoloração (%D) do AM (0,05 M) com NaBH_4 e NPs-Au foi calculado usando a Equação 1 com base nos valores de absorvância apresentados na Tabela 4. O percentual de descoloração do AM (0,05 M) foi de 99% confirmando

que as NPs-Au sintetizadas com extrato aquoso da semente de *Eugenia uniflora* L. apresentam atividade catalítica. Esses resultados estão demonstrados na Figura 31.

Figura 31 – Percentual de descoloração (%D) do AM com NaBH₄ e NPs-Au em função do tempo de reação.

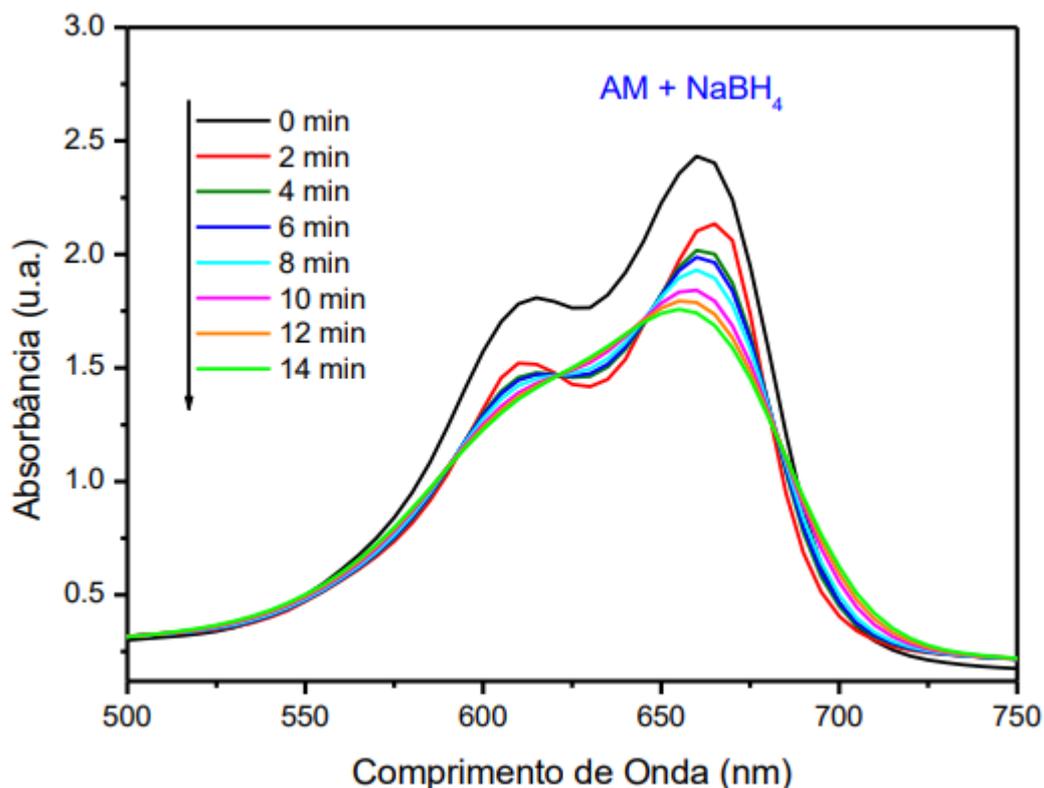


Fonte: Próprio autor, 2021.

Para não restar dúvidas da atividade catalítica das NPs-Au sintetizadas, um experimento similar para a redução do AM (0,05 M) na presença de NaBH₄ e na ausência de NPs-Au foi realizado. Esses resultados estão demonstrados nas Figuras 32 a 34 e na Tabela 5.

Os espectros eletrônicos de UV-Vis da redução de AM (0,05 M) com NaBH₄ e na ausência de NPs-Au são demonstrados na Figura 32. A Figura 32 mostra que a reação de redução de AM na ausência de NPs-Au é bem mais lenta quando comparada aquela na presença das NPs-Au (Figura 29). Para a redução quantitativa do AM somente na presença de NaBH₄ é necessário tempo de reação bem superior a 14 min. Esses resultados obtidos confirmam a atividade catalítica de NPs-Au sintetizadas, bem como seu papel como promotores de eficiência na transferência de elétrons entre NaBH₄ e moléculas de corante durante o processo de redução.

Figura 32 – Espectros eletrônicos no UV-Vis da redução do AM com NaBH_4 , à temperatura de 25 °C, sem a presença de NPs-Au.



Fonte: Próprio autor, 2021.

Os resultados das medições dos valores de absorvância (u.a.) durante a redução catalítica do AM, com a evolução do tempo de reação referente a Figura 32, estão demonstrados na Tabela 5.

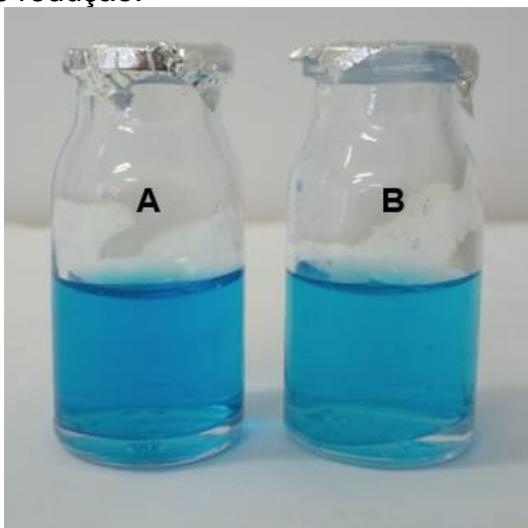
Tabela 5 – Valores de absorvância com evolução do tempo de reação na redução do AM com NaBH_4 .

Número de experimentos	Intervalo de tempo (min)	Valor de Absorvância (660 nm)
0	0	2.425
1	2	2.125
2	4	2.004
3	6	1.978
4	8	1.914
5	10	1.830
6	12	1.778
7	14	1.745

Fonte: Próprio autor, 2021.

A Figura 33 representa descoloração da solução de AM na ausência das NPs-Au sintetizadas, usando somente NaBH_4 , à temperatura de 25 °C.

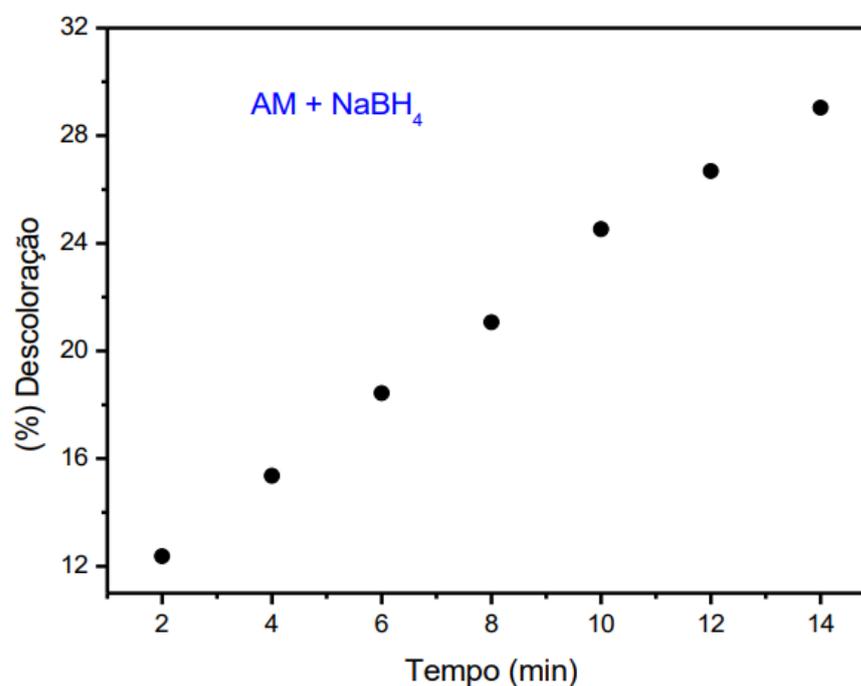
Figura 33 – Observação visual da descoloração da solução de AM (0,05 M) com NaBH_4 , à temperatura de 25 °C, sem a presença de NPs-Au. A: coloração antes da redução; B: coloração após redução.



Fonte: Próprio autor, 2022.

O percentual de descoloração (%D) do AM (0,05 M) com NaBH_4 foi calculada usando a Equação 1 com base nos valores de absorvância apresentados na Tabela 5. O percentual de descoloração do AM (0,05 M) na ausência de NPs-Au foi de 28%, bem inferior àquela obtida na presença de NPs-Au (Figura 31). Esses resultados estão demonstrados na Figura 34.

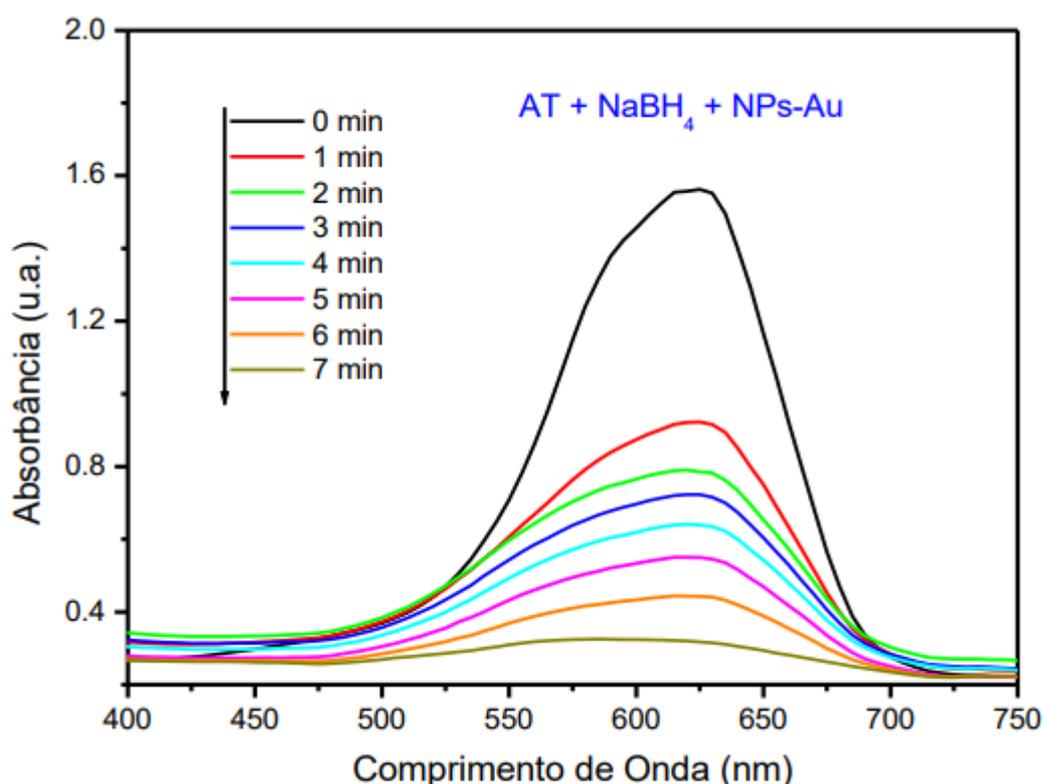
Figura 34 – Percentual de descoloração (%D) do AM sem a presença de NPs-Au em função do tempo de reação.



Fonte: Próprio autor, 2021.

Os espectros eletrônicos de absorção da redução de AT com NPs-Au em diferentes tempos de reação são demonstrados na Figura 35. A Figura 35 mostra que a intensidade da banda de absorção do AT em 620 nm diminuiu gradativamente com a evolução do tempo de reação. Com base na Figura 35, após 7 min iniciada a reação de redução a banda em 620 nm diminui quase até o seu desaparecimento, mantendo-se assim no decorrer do tempo. Isso indica que a redução do AT na concentração de 0,05 M pelas NPs-Au foi quantitativa.

Figura 35 – Espectros eletrônicos no UV-Vis da redução do AT com NaBH₄ e NPs-Au, à temperatura de 25 °C.



Fonte: Próprio autor, 2022.

Os resultados das medições nos valores de absorbância (u.a.) durante a redução catalítica do AT com a evolução do tempo de reação referente a Figura 35 estão demonstrados na Tabela 6.

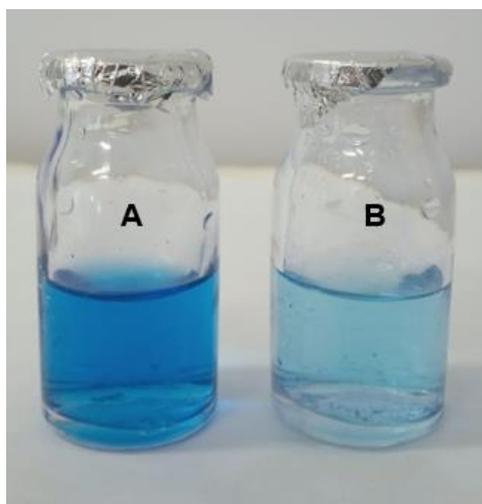
Tabela 6 – Valores de absorvância com evolução do tempo de reação na redução do AT com NaBH₄ e NPs-Au.

Número de experimentos	Intervalo de tempo (min)	Valor de Absorvância (620 nm)
0	0	1.561
1	1	0.922
2	2	0.788
3	3	0.718
4	4	0.646
5	5	0.548
6	6	0.449
7	7	0.309

Fonte: Próprio autor, 2022.

A Figura 36 ilustra a descoloração da solução de AT na presença de NPs-Au usando NaBH₄, à temperatura de 25 °C.

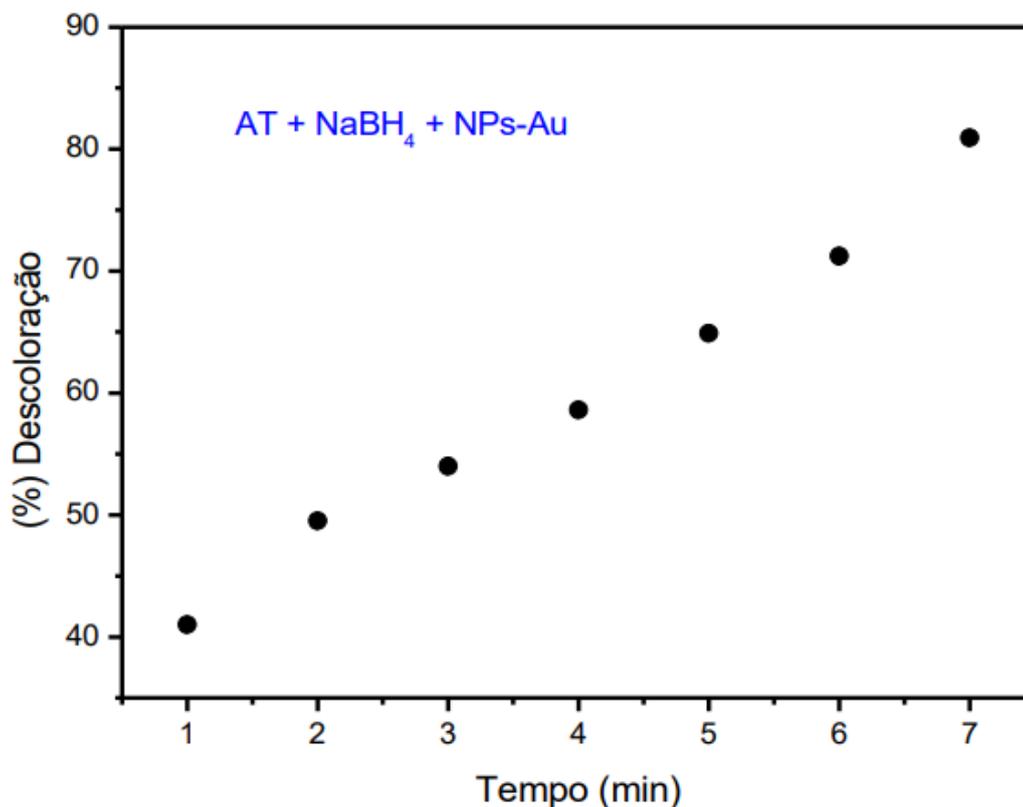
Figura 36 – Observação visual da descoloração da solução de AT (0,05 M) com NaBH₄ e NPs-Au, à temperatura de 25 °C. A: coloração antes da redução; B: coloração após redução.



Fonte: Próprio autor, 2022.

O percentual de descoloração (%D) do AT (0,05 M) com NaBH₄ e NPs-Au foi calculado usando a Equação 1 com base nos valores de absorvância apresentados na Tabela 6. O percentual de descoloração do AT (0,05 M) foi de 81,2%, confirmando que as NPs-Au sintetizadas com extrato aquoso da semente de pitanga apresentam atividade catalítica. Esses resultados estão demonstrados na Figura 37.

Figura 37 – Percentual de descoloração (%D) do AT com NaBH₄ e NPs-Au em função do tempo de reação.

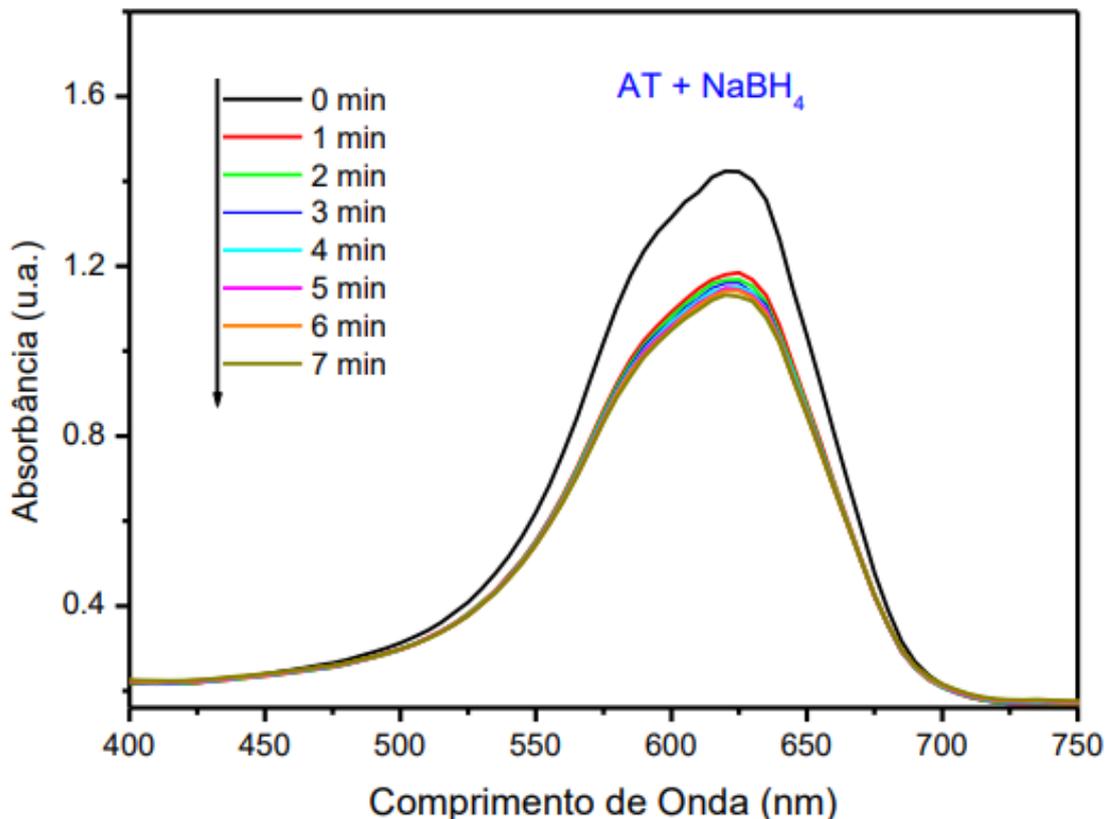


Fonte: Próprio autor, 2022.

Para evitar dúvidas sobre a atividade catalítica das NPs-Au produzidas, um experimento semelhante foi realizado para a redução do AT (0,05 M) na presença de NaBH₄ e na ausência de NPs-Au. Esses resultados são mostrados nas Figuras 38 a 40 e na Tabela 7.

A Figura 38 mostra os espectros eletrônicos de UV-Vis da redução de AT (0,05 M) com NaBH₄ e na ausência de NPs-Au, onde demonstra-se que a reação de redução de AT na ausência de NPs-Au é bem mais lenta quando comparada aquela na presença das NPs-Au (Figura 35). Para a redução quantitativa do AT na presença de apenas NaBH₄ é necessário tempo de reação bem superior a 7 min. Esses resultados confirmam a atividade catalítica de NPs-Au sintetizadas e seu papel como promotores de eficiência na transferência de elétrons entre NaBH₄ e moléculas de corante durante o processo de redução.

Figura 38 – Espectros eletrônicos no UV-Vis da redução do AT com NaBH_4 , à temperatura de 25 °C, sem a presença de NPs-Au.



Fonte: Próprio autor, 2022.

Os resultados das medições dos valores de absorvância (u.a.) durante a redução catalítica do AT, com a evolução do tempo de reação referente a Figura 38, estão demonstrados na Tabela 7.

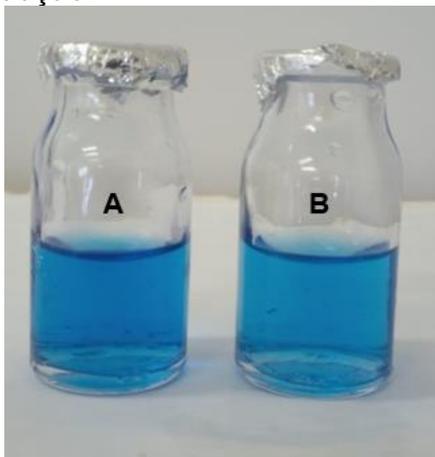
Tabela 7 – Valores de absorvância com evolução do tempo de reação na redução do AT com NaBH_4 .

Número de experimentos	Intervalo de tempo (min)	Valor de Absorbância (620 nm)
0	0	1.561
1	1	1.182
2	2	1.176
3	3	1.165
4	4	1.151
5	5	1.144
6	6	1.135
7	7	1.130

Fonte: Próprio autor, 2022.

A Figura 39 representa descoloração da solução de AT na ausência das NPs-Au sintetizadas, usando somente NaBH_4 , à temperatura de 25 °C.

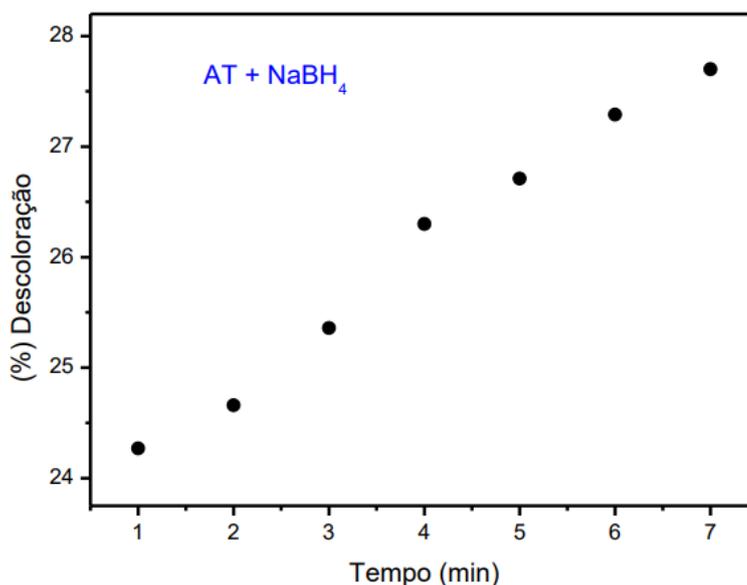
Figura 39 – Observação visual da descoloração da solução de AT (0,05 M) com NaBH_4 , à temperatura de 25 °C, sem a presença de NPs-Au. A: coloração antes da redução; B: coloração após redução.



Fonte: Próprio autor, 2022.

O percentual de descoloração (%D) do AT (0,05 M) com NaBH_4 foi calculada usando a Equação 1 com base nos valores de absorvância apresentados na Tabela 7. O percentual de descoloração do AT (0,05 M) na ausência de NPs-Au foi de 27,7%, bem inferior àquela obtida na presença de NPs-Au (Figura 37). Esses resultados estão demonstrados na Figura 40.

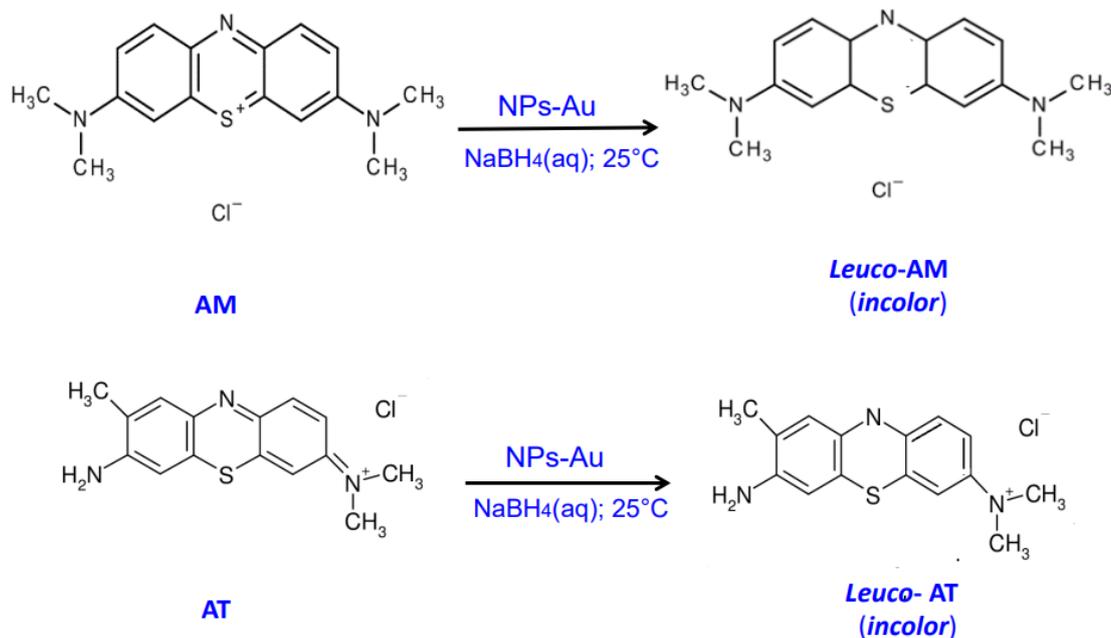
Figura 40 – Percentual de descoloração (%D) do AT sem a presença de NPs-Au em função do tempo de reação.



Fonte: Próprio autor, 2022.

A Figura 41 ilustra a representação esquemática da redução dos corantes Azul de metileno e Azul de toluidina por NPs-Au, na presença de NaBH₄ e à temperatura de 25 °C, formando como produtos os corantes em suas formas *Leuco*.

Figura 41 – Representação esquemática das reduções catalíticas dos corantes Azul de metileno e Azul de toluidina em solução aquosa, ambos na presença de NaBH₄ e NPs-Au, à temperatura de 25 °C.



Fonte: Próprio autor, 2022.

7 CONCLUSÃO

No presente trabalho, foi proposto um método verde de síntese de NPs-Au utilizando extrato aquoso de sementes de *Eugenia uniflora* L., à temperatura de 25 °C. Parâmetros de síntese como volume, pH e quantidade de biomassa utilizada no preparo do extrato, influenciaram na formação das NPs-Au. A síntese de NPs-Au pelo extrato aquoso de semente de *Eugenia uniflora* L. ocorreu em única etapa, em não mais que 2 minutos de reação. O extrato de *Eugenia uniflora* L. reduziu e estabilizou as NPs-Au, e a solução coloidal de NPs-Au sintetizada permaneceu estável por até 60 dias, quando sob refrigeração à 5 °C e na ausência de luminosidade. As NPs-Au sintetizadas apresentaram banda RPS com $\lambda_{\text{máx}}$ em 537 nm, natureza cristalina, com tamanho médio de cristalito de 11 nm, diversas formas geométricas, predominando contornos esféricos e triangulares, e diâmetro médio de partícula em torno de 18 nm. As NPs-Au sintetizadas demonstraram ser ativas como catalisadores na redução dos corantes catiônicos Azul de metileno e Azul de toluidina em meio aquoso.

Com os resultados obtidos, foi possível alcançar os objetivos propostos em nosso trabalho, demonstrando que é possível produzir NPs-Au através de síntese ecologicamente amigável, simples e rápida, utilizando extrato aquoso de semente de *Eugenia uniflora* L. como agente redutor de íons Au^{3+} .

Diante do exposto, conclui-se então que sementes de *Eugenia uniflora* L. podem ser usadas como biomassa alternativa para a produção de nanopartículas de ouro, podendo estas serem empregadas em diversos processos envolvendo nanotecnologia.

8 PERSPECTIVAS

Com a realização do presente trabalho, foi possível arquitetar novas ideias com relação ao uso do extrato de semente de *Eugenia uniflora* L. para a produção de NPs-Au. Dentre as possibilidades de estudos citamos algumas, tais como:

- Estudo da influência de parâmetros de síntese no tamanho e morfologia das NPs-Au;
- Desenvolvimento de nanocompósitos à base das NPs-Au sintetizadas;
- Aplicação das NPs-Au em redução catalítica de outros compostos orgânicos de interesse ambiental e econômico;
- Estudo de atividade antimicrobiana das NPs-Au sintetizadas;
- Caracterização toxicológica das NPs-Au produzidas;
- Estudo de funcionalização química das NPs-Au com fármacos para carreamento de medicamentos.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-RAOUF, N., ALHARBI, R. M., AL-ENAZI, N. M., ALKHULAIFI, M. M., & IBRAHEEM, I. B. M. Rapid biosynthesis of silver nanoparticles using the marine red alga *Laurencia catarinensis* and their characterization. Beni-Suef University. **Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 7, n. 1, p. 150-157, 2018.
- AKHTAR, B. S. et al. Biogenic synthesis of metallic nanoparticles by plant extracts. **ACS sustainable Chemistry and Engineering**. v. 1, p. 591-602, 2013.
- ALBERNAZ, V. L. **Síntese verde de nanopartículas de prata com extrato aquoso de folhas de *Brosimum gaudichaudii*, caracterização fisicoquímica, morfológica e suas aplicações no desenvolvimento de um nanobiossensor eletroquímico**. Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília. Brasília, 2014.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48 n. 305, 2002.
- ALBRECHT, M. A.; EVANS, C. W.; RASTON, C. L. Green chemistry and the health implications of nanoparticles. **Green Chemistry**, v. 8, n. 5, p. 417, 2006.
- ATTIA, Y.A.; BUCETA, D., REQUEJO, F., GIOVANETTI, L. J.; LOPEZ-QUINTELA, M. A. Photostability of gold nanoparticles with different shapes: role of Ag clusters –, **Nanoscale**, v 7, 2015,
- BAGETTI, M.; Rodrigues D.B.; Facco E.M.P.; Vizzotto M.; Emanuelli T. Teor de Compostos Fenólicos e Atividade Antioxidante de Polpas de Pitanga Roxa, Vermelha e Laranja. **Anais: 7 Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos**, 2007. 7 Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos Ciência e Tecnologia de Alimentos em Benefício a Sociedade: Ligando a Agricultura à Saúde, 2007.
- BANKAR, A; JOSHI, B; KUMAR, A; ZINJARDE, S. Nova rota mediada por extrato de casca de banana para a síntese de nanopartículas de prata. **Colóides e superfícies A: Aspectos físico-químicos e de engenharia**, v. 368, n. 1-3, p. 58-63, 2010.
- BANSAL V.; RAUTARAY D.; AHMAD A.; SASTRY M. Biosynthesis of zirconia nanoparticles using the fungus *Fusarium oxysporum*, *J. Mater. Chem.* v.14 p.3303–3305, 2004.
- BARBOSA, V. T. **Síntese Biogênica de Nanopartículas de Prata usando Própolis Vermelha de Alagoas**. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal de Alagoas. Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas, Maceió, 2018. Disponível em: <http://www.repositorio.ufal.br/bitstream/riufal/3148/1/S%C3%ADntese%20biog%C3%AAAnica%20de%20nanopart%C3%ADculas%20de%20prata%20usando%20pr%C3%B3polis%20vermelha%20de%20Alagoas.pdf>. Acesso em: 07 out. 2020.

BHARGAVA, A.; JAIN, N.; GANGOPADHYAY, S.; PANWAR, J. Development of gold nanoparticle- fungal hybrid based heterogeneous interface for catalytic applications. **Process Biochem.** 50, 1293–1300. doi:10.1016/j.procbio. 2015.

BINDHU, M. R.; UMADEVI, M. (2015). Antibacterial and catalytic activities of green synthesized silver nanoparticles. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 135, 373–378. Department of Physics, Mother Teresa Women's University, Tamil Nadu, Índia. 2015

BUSHAN, B. **Springer Handbook of Nanotechnology**. Springer-Verlag. Ohio, 2004.

CAO, J.; SUN, T.; GRATAN, K. T. V. Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 195, p. 332-351. 2014

CASANOVA, M. C. R. **Síntese, caracterização e estudo da estabilidade de nanopartículas metálicas estabilizadas com polieletrólitos e tióis**. Dissertação (Mestrado em Ciências – Área Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP. 2010.

CAVALCANTE, N. B. **Atividade antibacteriana e antifúngica de nanopartículas de prata produzidas por *Curvularia inaequalis* (Shear) Boedijn**. 2014. 79 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Recursos Naturais, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Petrolina, 2014.

CIMIRRO N. F. G. M., LIMA E. C., CUNHA M. R., DIAS S. L. P., THUE P. S., MAZZOCATO A. C., DOTTO G. L., GELESKY M. A., PAVAN F. A. Removal of pharmaceutical compounds from aqueous solution by novel activated carbon synthesized from Lovegrass (Poaceae). **Environ Sci Pollut Res Int** 17 21442-21454, 2020.

CHANDHRU, M; LOGESH, R; RANI, S. K; AHMED, N; VASIMALAI, N. One-pot green route synthesis of silver nanoparticles from jack fruit seeds and their antibacterial activities with escherichia coli and salmonella bacteria. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 20, p. 101241, 2019.

DJAJADISASTRA, J.; SUTRIYO; PURNAMASARI, P.; PUJIYANTO, A. Antioxidant activity of gold nanoparticles using gum arabic as a stabilizing agent. **J. Pharm. Pharm.I Sci.**, v. 6, p. 462-465, 2014.

DURAN, N.; DE MORAIS, P.C.; MATTOSO, L.H.C. **Nanotecnologia** – introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo: Artliber, 2006.

EUSTIS, S.; EL-SAYED, M. A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. **Chem. Soc. Rev.**, v. 35, p. 209-217, 2006.

FERREIRA, D. M. **Biossíntese otimizada de nanopartículas de ouro com extrato de Virola oleífera**. Dissertação de mestrado em Biotecnologia. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2016.

GELESKY, M. A. et al., **J. Am. Chem. Soc.** 2005.

GRASSIAN, V. H. When size really matters: size-dependent properties and surface chemistry of metal and metal oxide nanoparticles in gas and liquid phase environments. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 47, p. 18303-18313, 2008.

GULLOTTI E.; YEO, Y. Extracellularly activated nanocarriers: a new paradigm of tumor targeted drug delivery. **Mol Pharm**;6:1041-51, 2009.

HAES, A. J.; HALL, W. P.; CHANG, L.; KLEIN, W. L.; VAN DUYN, R. P. A Localized Surface Plasmon Resonance Biosensor: First Steps toward an Assay for Alzheimer's Disease. **Nano Letters**, v. 4, pag. 1029–1034, 2004

HELLAND, A.; KASTENHOLZ, H. J. **Cleaner Production**. 2008.

HOLISOVÁ *et al.* Estabilidade coloidal de nanopartículas de ouro fitossintetizadas e seus efeitos catalíticos para a degradação do agente nervoso. **Scientific Reports**. n.4071, 2021. <https://www.nature.com/articles/s41598-021-83460-1>

IRAVANI, S. Green synthesis of metal nanoparticles using plants. **Green Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 2638-2650, 2011.

ISAEVA, E. I.; KIRYUKHINA, S. N.; GORBUNOVA, V. V. Photochemical synthesis of silver and gold nanoparticles in polyhydric alcohols. **Russ. J. Gen. Chem.** 83, 619–623 (2013).

JANA, N.R.; GEARHEART, L.; MURPHY, C.J. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio. **Chemical Communications**. 2001.

KARTHIK R., SARAVANAKUMAR K., CHEN S-M., KUMAR J.V., LEE C-M., LOU BS., MUTHURAJ V., ELANGOVA A., KULANDAIVEL S. Eco-friendly Synthesis of Gold Nanoparticles by Using *B. javanica* Blume Leaves Extract Encapsulated with Graphene Oxide for Selective Electrochemical Detection of Dopamine. **Int J Electrochem Sci** 12 p. 1474 – 1491, 2017.

KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal Of Chemistry**, [s.l.], 2017

KHAN, M. S.; VISHAKANTE, G. D.; SIDDARAMAIAH, H. Gold nanoparticles: A paradigm shift in biomedical applications. **Adv. Colloid Interface Sci**, v. 199- 200, p. 44-58, 2013.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction procedures: for Polycrystalline and Amorphous Materials. **John Wiley & Sons**, 1974.

KUMARI, A.R.; SOBHA, K. Nanobiotechnology as a prospective approach For safe environmental remediation – A Review. **International Journal of Pharma and Bio Sciences**. v. 4, n. 4, p. 69-95, 2013.

LI, F.; WANG J.; LAI Y.; WU C.; SUN S.; He Y.; Ma H. Ultrasensitive and selective detection of copper (II) and mercury (II) ions by dye-coded silver nanoparticle-based SERS probes. **Biosens. Bioelectron.** 39, 82–87, 2013.

LINK, S.; EL-SAYED, M. A. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 21, p. 4212, 1999.

LIU, F. et al., **Catalysts**, v. 8, p. 1-16. 2018.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v.27, n.4, p.670-673, 2004.

LUZIA, D. M. M.; BERTANHA, B. J.; JORGE, N. Sementes de pitanga (*Eugenia uniflora* L.): potencial antioxidante e perfil de ácidos graxos. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 69, p. 1-6, 2010.

MARANGONI, V. S. **Estudo e desenvolvimento de nanocompósitos contendo nanopartículas de ouro conjugadas com biomoléculas: síntese e aplicações em nanomedicina**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2012.

MARCONE, G. P. DE S. Nanotecnologia e Nanociência: Aspectos gerais, aplicações e perspectivas no contexto do Brasil. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, v. 7, p. 1–24, 2015.

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1434-1446, 2012.

MEDEIROS, F. Um mar de Possibilidades: a medicina no passado, presente e futuro. 1 Ed. São Paulo: **Biblioteca 24 horas**, abril de 2010.

MEDINA-RAMIREZ, I.; BASHIR, S.; LUO, Z.; LIU, J.L. Green Synthesis and Characterization of Polymer-Stabilized Silver. **Nanoparticles. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.73, p. 185– 191. 2009.

MILANEZE, B. A. **Síntese e caracterização de nanopartículas de ouro com resina de *Virola oleifera* e avaliação do seu efeito antibacteriano**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo. Espírito Santo, 2015.

MITTAL, A. K.; CHISTI, Y.; BANERJEE, U. C. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. **Biotechnol. Adv.**, v. 31, n. 2, p. 346-356, 2013.

MOHAMMADLOU M.; MAGHSOUDI H.; JAFARIZADEH-MALMIRI H. A review on green silver nanoparticles based on plants: Synthesis, potential applications, and eco-friendly approach. **Int Food Res J.** 23 p. 446-463, 2016.

NABIKHAN, A; KANDASAMY, K; RAJ, A; ALIKUNHI, N. M. Synthesis of antimicrobial silver nanoparticles by callus and leaf extracts from saltmarsh plant, *Sesuvium portulacastrum* L. **Colloids and surfaces B: Biointerfaces**, v. 79, n. 2, p. 488- 493, 2010.

NARAYANAN, K. B.; SAKTHIVEL, N. Green synthesis of biogenic metal nanoparticles by terrestrial and aquatic phototropic and heterotropic eukaryotes and biocompatible agents. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 169, n. 2, p. 59-79, 2011.

NASCIMENTO, L. R. B. A. **Síntese de nanopartículas anisotrópicas de ouro e aplicação das mesmas em reações de redução química do p-nitrofenol.** Trabalho de conclusão de curso de Química Tecnológica e Industrial. Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2019.

OMIDFAR, K.; KHORSAND, F.; DARZIANI AZIZI, M. New analytical applications of gold nanoparticles as label in antibody based sensors. **Biosens. Bioelectron.** 43, 336–347, 2013.

PADILHA, F. A. – **Microscopia Eletrônica de Transmissão** – Dept^o de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – EPUSP, 2010.

PARVEEN, S.; MISRA, R.; SAHOO, S.K. Nanoparticles: a boon to drug delivery, therapeutics, diagnostics and imaging. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and medicine**, v. 8, n. 2, p. 147-166, 2012.

PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P. S.; JARDIM, W. F. Os nanomateriais e a questão ambiental. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 421–430, 2010.

PEREIRA, S. S. **Compostos bioativos e caracterização de sementes de frutas tropicais.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2018.

PETRYAYEVA, E.; KRULL, U. J. Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing-A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 706, n. 1, p. 8–24, 2011.

PHILIP, D. Rapid green synthesis of spherical gold nanoparticles using *Mangifera indica* leaf. **Spectrochimica Acta Part A** 77, p. 807–810, 2010.

PISSUWAN, D. *et al.* Functionalised gold nanoparticles for controlling pathogenic bacteria.[s.l.] **Elsevier Ltd**, 2010.

POMPERMAYER, N. B.; SOUZA, E. F. Estudo Do Impacto Ambiental Dos Métodos De. **Anais: III Encontro de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação-PUC Campinas (SP)**, 2013.

QUINA, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente: Perspectivas e riscos. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 1028–1029, 2004.

RAI, M. Nanobiotecnologia verde: biossínteses de nanopartículas metálicas e suas aplicações como nanoantimicrobianos. **Ciência e Cultura**, v.65. São Paulo, 2013.

RAOTA, C.S. **Síntese verde de nanopartículas de prata a partir do extrato do bagaço de *Vitis labrusca* (cultivar Ives), caracterização e aplicação na desinfecção de efluentes industriais**. Dissertação de mestrado. Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2018.

RAFIQUE, M; SADAF, I; RAFIQUE, M. S; TAHIR, M. B. A review on green synthesis of silver nanoparticles and their applications. **Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology**, v. 45, n. 7, p. 1272-1291, 2017.

RIBEIRO, N.; SOUZA, M. Nanocatálise: aspectos fundamentais e aplicações. **Com Ciência**, n. 130, p. 1–5, 2011.

RICHTER, K.; BIRKNER, A.; MUDRING, A. V. **Angew. Chem.** 2010.

ROCH, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. **Química Nova**, v. 27, n. 5, 807-812, 2004.

ROCHA, T. C. R. **Nanopartículas metálicas anisotrópicas: mecanismos de formação e aplicações ópticas**. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2008.

SADEGHI, B.; MOHAMMADZADEH, M.; BABAKHANI, B. Green synthesis of gold nanoparticles using Stevia rebaudiana leaf extracts: Characterization and their stability. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 148, p. 101–106, 2015.

SAHOO S.K.; PARVEEN, S.; PANDA J.J. The present and future of nanotechnology in human health care. **Nanomedicine** 3:20-31. 2007

SANTIN, J. G. B.; PEREIRA, B. S.; NISHI, L.; BERGAMASCO, R.; OLIVEIRA, D. M. F.; PINEDA, E. A. G.; HECHENLEITNER, A. A. W. Síntese verde de nanopartículas de prata com polvilho azedo. **Anais: 22º CBECiMat**, Natal, Rio Grande do Norte. 2016.

SANTOS, H. W. L. **Síntese de nanopartículas metálicas por deposição física de vapor em líquidos iônicos e óleos vegetais**. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2011.

SCARIOT, M. **Desenvolvimento de nanocatalisadores de cobalto e rutênio em líquidos iônicos**. Dissertação de Mestrado- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

SCURO, V. M. **Síntese fito-assistida de nanopartículas de prata utilizando extrato folhar de capim annoni (*Eragrostis Plana* Ness) e sua aplicação para**

redução catalítica de corantes tóxicos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Pampa. Bagé, 2021.

SENAPATI, S.; AHMAD, A.; KHAN, M. I.; SASTRY, M.; KUMAR, R. Extracellular biosynthesis of bimetallic Au–Ag alloy nanoparticles. **Small** 1p. 517–520, 2005.

SHAMAILA S.; SAJJAD A. K. L.; RYMA N.; FAROOQI S. A.; JABEENA N.; MAJEED S.; FAROOQ I. Advancements in nanoparticle fabrication by hazard-free eco-friendly green routes. **Appl Mater Today**. 5 p. 150-199, 2016.

SHANMUGAVADIVU, M.; KUPPUSAMY, S. Green synthesis of silver nanoparticles using Citrus reticulate fruit peels aqueous extract and their antibacterial activity. **Int J Adv Res**. 5 p. 700-708, 2017.

SIGNORI, A. M. **Desenvolvimento de uma nova metodologia para preparação de nanopartículas de prata estabilizadas pela polietilenoimina funcionalizada e aplicação em catálise.** Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2010

SILVA, A. A. **Síntese e estabilização de nanopartículas de ouro para fins biotecnológicos e cosméticos.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. 2016.

SILVA, E. C. **Síntese e propriedades ópticas de sistemas coloidais contendo nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2008.

SILVA, E. O. **Carvão ativado obtido a partir da palha de azevém (*Iolium multiflorum lam.*) para a adsorção do corante azul de metileno.** Dissertação (Mestrado em Engenharias) – Universidade Federal do Pampa. Bagé, 2019.

SILVA, G. T. S. T. **Estudo da interação entre nanopartículas de ouro, L. triptofano e organocalcogênios.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Grande Dourados. Dourados (MS), 2015.

SILVA, L. P. Nanopartículas verdes: Plantas do cerrado são usadas na produção de nanossistemas para controle de patógenos e pragas da agricultura, entre outras aplicações. **Pesquisa FAPESP**, São Paulo (SP), edição 223, p. 70-73, setembro 2014

SKOOG, D. A.; HOLLER, F.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**, 5o ed., Ed. Bookman, Porto Alegre, 2002.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentals of Analytical Chemistry**, 6o ed., Saunders College Publishing, USA, 1992.

SOARES, F. G.; ALMEIDA, C. A.; SILVA, J. R. N. A física do impossível: nanotecnologia, metamateriais e invisibilidade na sala de aula. **Anais: Simpósio Nacional de Ensino de Física**, 22, 2017, São Carlos. p. 1-8. Disponível em:

<<http://www1.sbfisica.org.br/eventos/snef/xxii/sys/resumos/T1130-1.pdf>>. Acesso em: 22 mar. 2021.

SONG, J. Y.; JANG, H. K.; KIM, B. S. Biological synthesis of gold nanoparticles using *Magnolia kobus* and *Diopyros kaki* leaf extracts. **Process Biochemistry**, v. 44, n. 10, p. 1133–1138, 2009.

SOONG, Y.Y; BARLOW, P.J. Antioxidant activity and phenolic content of selected fruit seeds. **Food Chemistry**, v.88, p.411- 417, 2004.

TEIXEIRA, C.E. **Sobre a teoria da difração de raios-X em estruturas tridimensionais**. Universidade Federal de Minas Gerais. 2014

TEIXEIRA, P. R. **Estrutura e propriedades de nanopartículas de ouro sintetizadas na presença de polímeros**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília. Brasília, 2016.

TOMA, H. E. **O mundo nanométrico: A dimensão do novo século**. Oficina de Textos. São Paulo, 2004.

TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of Colloidal Gold. **Discuss. Faraday Soc.**, v. 11, n. c, p. 55–75, 1951.

VÉDRINE, J. C., **Catalysts**, v. 7, p. 1-25. 2017.

VEISI *et al.* Nanopartículas de ouro decoraram sílica mesoporosa modificada com biguanidina KIT-5 como catalisador heterogêneo recuperável para a degradação redutiva de contaminantes ambientais. 2021. **Sci Rep** 11, 2734. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-82242-z>

VO, K. D. N.; KOWANDY, C.; DUPONT, L.; COQUERET, X.; HIEN, N. Q. Radiation synthesis of chitosan stabilized gold nanoparticles comparison between e- beam and gamma irradiation. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 94, p. 84- 87, 2014.

WEBER, A. S. **Síntese de nanopartículas de ouro por precipitação**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos (SP), 2012.

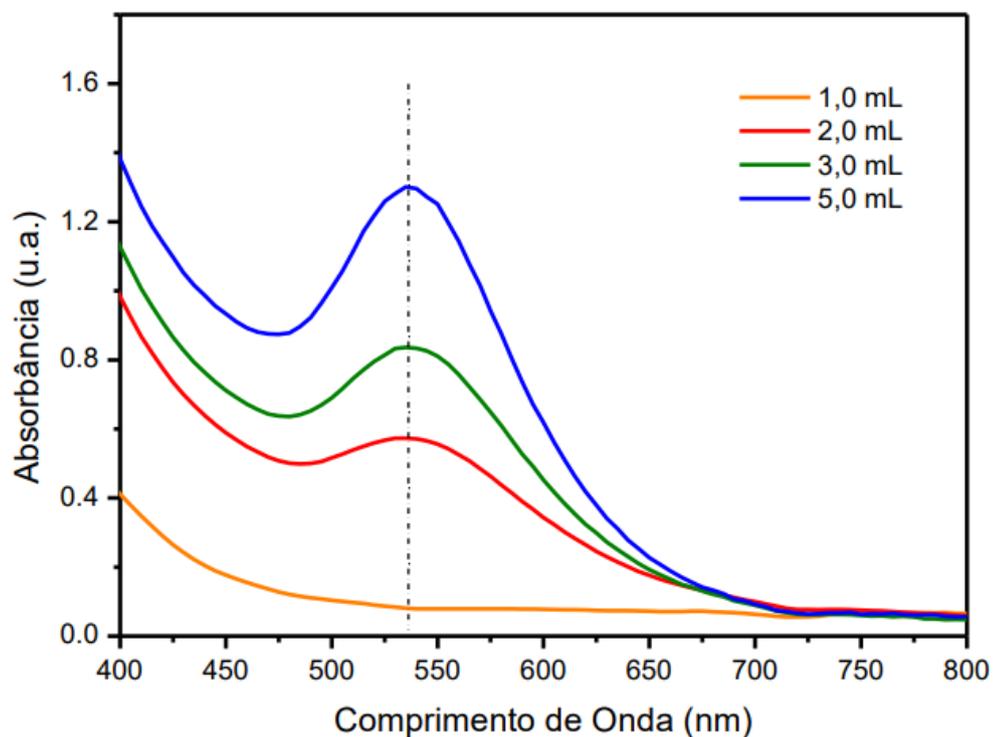
WENDER, H. *et al.*, **J. Phys. Chem.** 2010.

XIA, Y. N.; HALAS, N. J. Shape-controlled synthesis and surface plasmonic properties of metallic nanostructures. **MRS Bull.** 2005.

YOUNUS M. Silver Nanoparticles from Leaf Extract of *Celastrus Paniculatus*: Synthesis and Characterization. **Int J Adv Res Sci Eng Technol.** 5 p. 416-419, 2018.

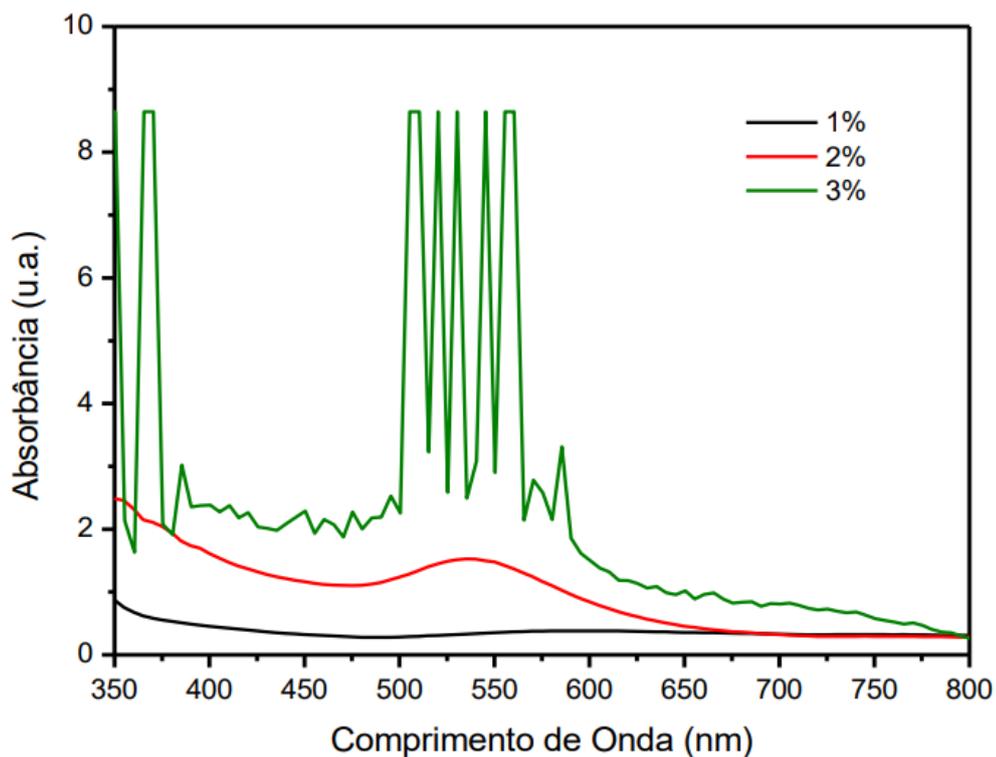
APÊNDICE A – Influência do volume de extrato

Espectros de absorção molecular no UV-Vis das NPs-Au sintetizadas em função do volume utilizado de extrato aquoso 2% (m/v) de sementes de *Eugenia uniflora* L., com pH natural (~5), em 10 mL de H_{Au}Cl₄ (1 mM), durante o período de 60 minutos, à temperatura de 25 °C.



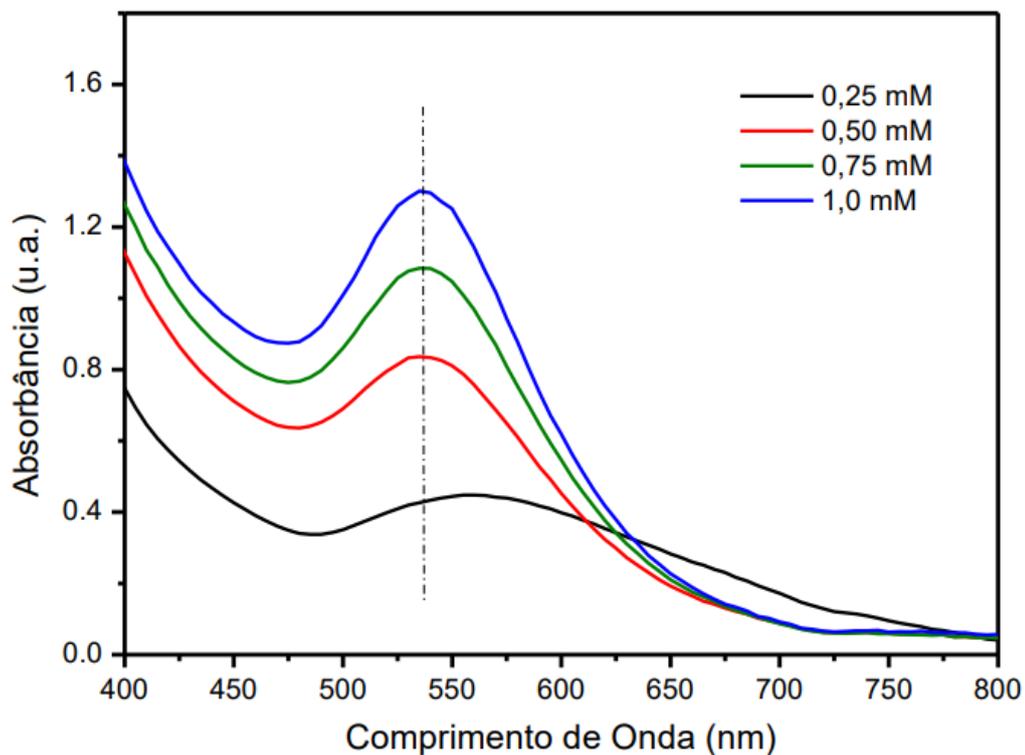
APÊNDICE B – Influência da quantidade de biomassa

Espectros de absorção molecular no UV-Vis das NPs-Au sintetizadas em função da quantidade (gramas) de biomassa utilizada para confecção de 5 mL de extrato aquoso de sementes de *Eugenia uniflora* L., com pH natural (~5), em 10 mL de HAuCl₄ (1 mM), durante o período de 60 minutos, à temperatura de 25 °C.



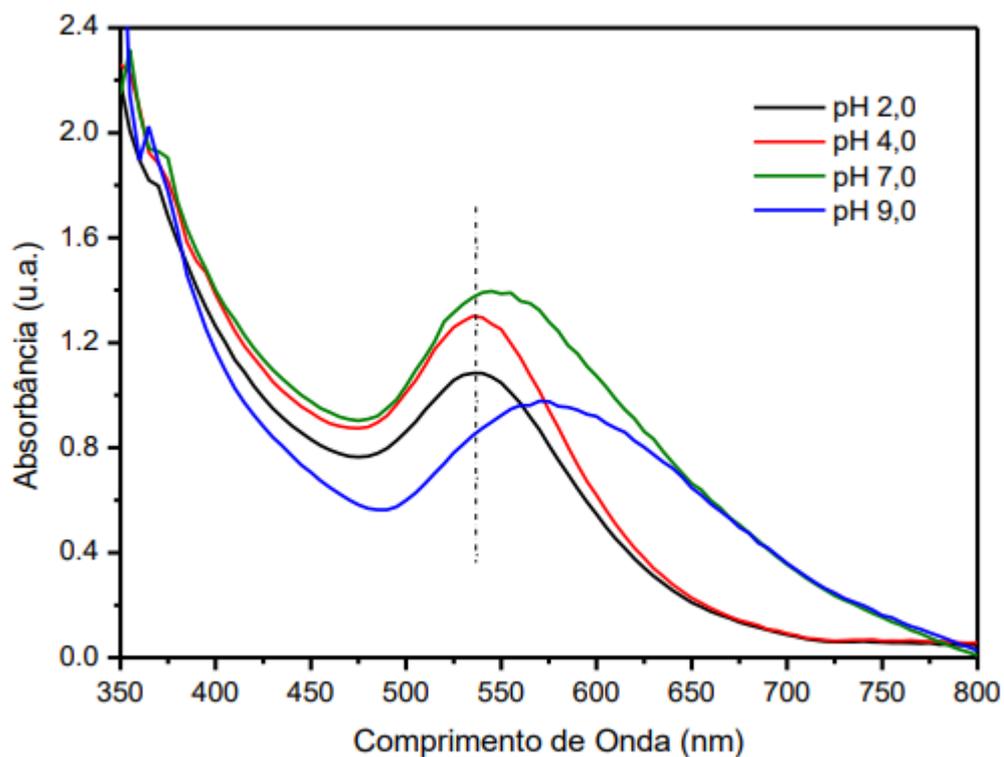
APÊNDICE C – Influência da concentração de HAuCl_4

Espectros de absorção molecular no UV-Vis das NPs-Au sintetizadas em função da concentração (mM) da solução aquosa de HAuCl_4 utilizada, com 5 mL de extrato aquoso 2% (m/v) de sementes de *Eugenia uniflora* L., com pH natural (~5), durante o período de 60 minutos, à temperatura de 25 °C.



APÊNDICE D – Influência do pH do extrato

Espectros de absorção molecular no UV-Vis das NPs-Au sintetizadas em função do pH de 5 mL do extrato bruto 2% (m/v) de sementes de *Eugenia uniflora* L., em 10 mL de HAuCl₄ (1 mM), durante o período de 60 minutos, à temperatura de 25 °C.



APÊNDICE E – Influência do tempo de síntese

Espectros de absorção molecular no UV-Vis das NPs-Au sintetizadas em função do tempo de síntese, da reação de 5 mL de extrato aquoso 2% (m/v) de sementes de *Eugenia uniflora* L., com pH natural (~5), em 10 mL de H_{Au}Cl₄ (1 mM), à temperatura de 25 °C.

