



PAULIZE HONORATO RAMOS

**COMPLEXOS METÁLICOS (FERRO, NÍQUEL E
COBALTO) EM SISTEMAS DE OXIDAÇÃO DO
TIPO FENTON: REAÇÕES E MECANISMOS**

**LAVRAS - MG
2011**

PAULIZE HONORATO RAMOS

**COMPLEXOS METÁLICOS (FERRO, NÍQUEL E COBALTO) EM
SISTEMAS DE OXIDAÇÃO DO TIPO FENTON: REAÇÕES E
MECANISMOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Agroquímica e Agrobioquímica, para obtenção do título de Doutor.

Orientador

Dr. Mário César Guerreiro

Co-orientador

Dr. Teodorico de Castro Ramalho

LAVRAS - MG

2011

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Ramos, Paulize Honorato.

Complexos metálicos (ferro, níquel e cobalto) em sistemas de oxidação do tipo Fenton : reações e mecanismos / Paulize Honorato Ramos. – Lavras : UFLA, 2011.

114 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2011.

Orientador: Mário César Guerreiro.

Bibliografia.

1. Complexos. 2. Metais de transição. 3. Oxidação. 4. Compostos orgânicos. 5. Cálculos teóricos. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 547.23

PAULIZE HONORATO RAMOS

**COMPLEXOS METÁLICOS (FERRO, NÍQUEL E COBALTO) EM
SISTEMAS DE OXIDAÇÃO DO TIPO FENTON: REAÇÕES E
MECANISMOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Agroquímica e Agrobioquímica, para obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 25 de fevereiro de 2011.

| | |
|------------------------------------|------|
| Dr. Jonas Leal Neto | UFLA |
| Dra. Zuy Maria Magriotis | UFLA |
| Dr. Alexandre dos Santos Anastácio | UFES |

Dr. Mário César Guerreiro
Orientador

Dr. Teodorico de Castro Ramalho
Co-orientador

LAVRAS - MG

2011

A DEUS por guiar meus passos e me proporcionar a
realização de um sonho.

A minha família: Pai, Mãe, Pamella e Paula pelo apoio
e amor incondicional.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar presente nos momentos de alegria ou tristeza, me mostrando que os obstáculos existem para serem vencidos, dando-me força para seguir sempre adiante.

Em especial ao meu orientador, Mário César Guerreiro, pelo incentivo, ensinamentos, amizade e por acreditar em mim e no nosso trabalho. E por toda a oportunidade de crescimento profissional e pessoal que me proporcionou através de seus ensinamentos.

Ao Téo, pela atenção, sugestões, ajuda nos cálculos teóricos e co-orientação.

Aos meus pais, Paulo Milton e Elizabete, que sempre estiveram presentes na minha vida, e a quem devo tudo que sou sem vocês isso não seria possível. Obrigada pelo exemplo de vida, pelo amor incondicional e por terem me ensinado que com trabalho e dedicação conquistamos nossos objetivos. **AMO VOCÊS.**

À minhas irmãs, Pamella e Paula, pela amizade, conselhos nas horas difíceis, pelo exemplo de força de vontade e torcida. Duchas vocês são **FERAS.**

À tia Aninha, pelo apoio, incentivo e amor de mãe. Obrigada por tudo.

Ao meu namorado e amigo, Júlio, pelo amor, carinho e paciência. Com você os meus dias em Lavras foram mais felizes. **TE AMO.**

À companheira e amiga Eliane, que sempre esteve do meu lado ajudando nos experimentos e me apoiando nos dias em que tudo dava errado. Valeu por tudo.

Às amigas Maraísa, Iara, Fabiana e Marcelle, pela amizade e por tornar os dias no laboratório mais divertidos.

Aos amigos de trabalho Kassiana, Cris, Pri, Valéria, Aline Tireli, Dedé, Gui, Amanda, Isabela, Alines, Anaelise, Estelinha, Deyse, Nayara, Fran, Felipe, Diana, Sarah, Elaine, Deicy, Lu, Cristian, Kele, Lilian, Fabiana, Cinthia e Zé. Obrigada pela convivência agradável.

Ao professor Luiz Carlos Oliveira, pelos ensinamentos, amizade e convivência.

Aos professores do departamento Malu, Walcleé, Adelir, Matheus, Elaine e Graça pela convivência.

Aos funcionários Joalis, Xulita, Silvana, Anas e Shirley pela ajuda.

Aos meus amigos Lili, Paulo, Janaína, Natália, Rita, Flavinha, Arine, pelos anos de amizade e convivência.

Aos amigos que conquistei em Lavras, Patrícia, André, Valcimar, Andressa, Dona Tiana. Obrigada pela convivência e amizade.

Aos meus tios, madrinhas (dindinha Waneska e Marlene) e afilhados (Leon, João Daniele e Ana). Obrigada pelo incentivo e apoio.

Aos membros da banca Zuy, Jonas e Alexandre, pelas sugestões e contribuição para o enriquecimento do trabalho.

Ao Tio Alex pelas sugestões, amizade e pelas risadas no lab.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química, pela infraestrutura e oportunidade que possibilitou a realização deste trabalho.

À FAPEMIG pelo apoio financeiro.

À CAPES e CNPq pela concessão da bolsa.

Ao professor Luiz Fernando Cappa, pela análise de espectroscopia Raman.

Aos meus avós e tios que lá de cima torceram por mim. Saudade de vocês.

Enfim, a todos que, de alguma forma, contribuíram e torceram por mim, para realização desta conquista. **MUITO OBRIGADA.**

“Aquele que leva a preciosa semente, andando e chorando, voltará, sem dúvida, com alegria, trazendo consigo a sua colheita”.

Salmo 126:6

RESUMO

As reações do tipo Fenton utilizando complexos de metais de transição na decomposição de peróxido de hidrogênio para geração do radical hidroxila têm recebido atenção especial devido às suas vantagens em relação ao processo homogêneo clássico envolvendo sais solúveis de ferro. O objetivo deste trabalho foi investigar a utilização dos complexos de metais de transição (Ni, Co e Fe) com o ligante ácido dipicolínico (PDC) como um catalisador homogêneo para a degradação de compostos orgânicos. Os complexos sintetizados foram caracterizados e testados na oxidação do composto modelo azul de metileno. O complexo de ferro mostrou-se mais eficiente e foi utilizado também na oxidação da quinolina e desetilatrizona. Os testes foram monitorados por espectroscopia UV-Vis e espectrometria de massas. Além disso, a fim de lançar alguma luz sobre a formação de radicais hidroxilas e do mecanismo da reação global, alguns cálculos teóricos no nível DFT foram realizados. Os resultados deste estudo demonstraram que o complexo de ferro e ácido dipicolínico sólido e formado *in situ* são bons catalisadores para a oxidação de contaminantes orgânicos através de um mecanismo de *Fenton-like*. Todos os dados teóricos mostram boa concordância com os resultados experimentais.

Palavras-chave: Complexos. Metais de transição. Oxidação. Compostos orgânicos. Cálculos teóricos.

ABSTRACT

Fenton-like reactions using transition metal complexes in the decomposition of hydrogen peroxide to hydroxyl radical generation have received special attention due to its advantages over classical homogeneous process involving soluble salts of iron. The objective of this study was to investigate the use of transition metal complexes (Ni, Co and Fe) with the ligand dipicolinic acid (PDC) as a homogeneous catalyst for the degradation of organic compounds. The complexes have been characterized and tested in the oxidation of methylene blue model. The iron complex was more efficient and was also used in the oxidation of quinoline and desethylatrazine. The tests were monitored by UV-Vis spectroscopy and mass spectrometry. Moreover, in order to shed some light on the formation of hydroxyl radicals and the overall reaction mechanism, some theoretical calculations at the DFT level were performed. The results of this study demonstrated that the complex of iron and dipicolinic acid solid and synthesized *in situ* are good catalysts for the oxidation of organic contaminants through a Fenton-like mechanism. All theoretical data indicated good agreement with experimental results.

Keywords: Complex. Transition metals. Oxidation. Organic compounds. Theoretical calculations.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Figura 1 | Esquema representativo da partícula de um semiconductor. BV: banda de valência; BC: banda de condução..... | 31 |
| Figura 2 | Representação esquemática do anel piridínico..... | 34 |
| Figura 3 | Representação do ácido piridino 2,6-dicarbixílico (PDC, ácido dipicolínico)..... | 35 |
| Figura 4 | Representação esquemática da síntese do complexo $\text{FePDC}_2 \cdot \text{H}_5\text{O}_2$ | 46 |
| Figura 5 | Representação esquemática do sistema utilizado para decomposição de H_2O_2 | 49 |
| Figura 6 | Estrutura dos complexos $[\text{Fe}^-(\text{PDC})_2] \cdot \text{H}_5\text{O}_2^+$, $[\text{Co}(\text{HPDC}^-)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{HPDC}^-)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 56 |
| Figura 7 | Esquema ilustrativo das possíveis estruturas intermediárias da oxidação da azul de metileno..... | 79 |
| Figura 8 | Possíveis estruturas referente ao sinal $m/z = 300$ | 80 |
| Figura 9 | Representação das estruturas propostas para os intermediários para oxidação da quinolina..... | 84 |
| Figura 10 | Esquema com intermediário $m/z = 164$ proposto para oxidação da quinolina..... | 86 |
| Figura 11 | Mecanismo proposta para oxidação da quinolina utilizando complexo de ferro..... | 87 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| Figura 12 | a) Representação da estrutura do Fe-PDC e b) Curva de Energia Potencial (CEP) do catalisador..... | 88 |
| Figura 13 | Ciclo catalítico proposto, modelo de estruturas..... | 90 |
| Figura 14 | Esquema ilustrativo sobre a formação de possíveis estruturas intermediárias da oxidação da desetilatrizina..... | 103 |

LISTA DE GRÁFICOS

| | | |
|-----------|---|----|
| Gráfico 1 | Testes preliminares da atividade catalítica dos metais na presença do PDC. [metais] = $3,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ , [PDC] = $6,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 0,15 mol L ⁻¹ [AM] = $3,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ | 52 |
| Gráfico 2 | Espectro de infravermelho do ligante livre PDC e dos complexos..... | 54 |
| Gráfico 3 | Espectro Raman do ligante livre PDC e do complexo Fe-PDC..... | 55 |
| Gráfico 4 | Espectro de massas do íon complexo Fe(PDC) ₂ ⁻ | 57 |
| Gráfico 5 | Espectro Mössbauer a 77 K do complexo Fe(PDC) ₂ .H ₅ O ₂ ⁺ | 58 |
| Gráfico 6 | Análise termogravimétrica dos complexos em ar. a) PDC, b) complexo de ferro, c) complexo de cobalto, d) complexos de níquel..... | 59 |
| Gráfico 7 | Decomposição de peróxido de hidrogênio utilizando os materiais preparados como catalisadores..... | 61 |
| Gráfico 8 | Decomposição de peróxido de hidrogênio utilizando o complexo de ferro e os precursores como catalisador..... | 61 |
| Gráfico 9 | Decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de azul de metileno. a) complexo de cobalto e b) complexo de níquel..... | 63 |

| | | |
|------------|---|----|
| Gráfico 10 | Decomposição do peróxido de hidrogênio com o complexo de ferro na presença dos compostos orgânicos..... | 63 |
| Gráfico 11 | Teste de oxidação do AM na presença do complexo de cobalto. $[AM] = 3,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} \sim 4,5$, $T = \text{ambiente}$ | 65 |
| Gráfico 12 | Teste de oxidação do AM em diferentes valores de pH na presença do complexo de cobalto. $[AM] = 3,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{complexo}] = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-5}$, $[H_2O_2] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$, $T = \text{ambiente}$ | 66 |
| Gráfico 13 | Teste de oxidação do AM em diferentes $[H_2O_2]$ na presença do complexo de cobalto. $[AM] = 3,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{complexo}] = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,0$, $T = \text{ambiente}$ | 67 |
| Gráfico 14 | Teste de oxidação do AM na presença do complexo de níquel. $[AM] = 3,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} \sim 4,5$, $T = \text{ambiente}$ | 68 |
| Gráfico 15 | Teste de oxidação do AM em diferentes valores de pH na presença do complexo de níquel. $[AM] = 3,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{complexo}] = 3,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-5}$, $[H_2O_2] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$, $T = \text{ambiente}$ | 69 |
| Gráfico 16 | Teste de oxidação do AM na presença do complexo de ferro $[AM] = 3,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} \sim 4,5$, $T = \text{ambiente}$ | 70 |

| | | |
|------------|--|----|
| Gráfico 17 | Efeito do pH na oxidação do AM. [AM] = $3,5 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 0,15 mol L ⁻¹ ; [complexo] = $6,5 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹ , T = ambiente..... | 71 |
| Gráfico 18 | Teste de oxidação do AM em diferentes [H ₂ O ₂] na presença do complexo de ferro. [AM] = $3,5 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ , [complexo] = $6,5 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹ , pH = 4,5, T = ambiente..... | 72 |
| Gráfico 19 | Influência da temperatura na oxidação do AM. [complexo] = $8,6 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ , [AM] = $8,8 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 0,15 mol L ⁻¹ , pH = 4,5..... | 73 |
| Gráfico 20 | Efeito da concentração do complexo Ferro-PDC na oxidação do azul de metileno. [AM] = $3,5 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 0,15 mol L ⁻¹ ; pH = 4,5; T = 25°C..... | 75 |
| Gráfico 21 | Espectros de massas por ionização com electrospray no monitoramento das reações de oxidação do AM. [complexo] = $7,8 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ , [AM] = $7,8 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 0,15 mol L ⁻¹ ; T = 25°C..... | 78 |
| Gráfico 22 | Oxidação do AM em reações consecutivas. [complexo] = $2,9 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ , [AM] = $3,5 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 0,15 mol L ⁻¹ | 81 |

| | | |
|------------|---|----|
| Gráfico 23 | Espectros de massas por ionização com electrospray no monitoramento das reações de oxidação da quinolina em diferentes valores de pH. Tempo de reação = 180 minutos, [complexo] = $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, [quinolina] = $7,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$ | 82 |
| Gráfico 24 | Espectros de massas por ionização com electrospray no monitoramento das reações de oxidação da quinolina. [complexo] = $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, [quinolina] = $1,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 4,5$, $T = 25^\circ\text{C}$ | 83 |
| Gráfico 25 | Espectro de masas do ferro (III) – PDC sintetizado <i>in situ</i> | 91 |
| Gráfico 26 | Decomposição do H_2O_2 na presença do complexo Fe (III) e PDC formado <i>in situ</i> | 92 |
| Gráfico 27 | Efeito do pH na oxidação do AM com complexo <i>in situ</i> . [AM] = $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, [PDC]= $6,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ T = ambiente..... | 94 |
| Gráfico 28 | Teste de oxidação do AM em diferentes $[\text{H}_2\text{O}_2]$ na presença do complexo <i>in situ</i> . [AM] = $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, [PDC]= $6,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ T = ambiente..... | 95 |
| Gráfico 29 | Influência da temperatura na oxidação do AM. $[\text{Fe}^{3+}] = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, [PDC] = $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, [AM] = $8,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 4,5$ | 96 |

| | | |
|------------|--|-----|
| Gráfico 30 | Efeito da concentração do complexo <i>in situ</i> na oxidação do azul de metileno [AM] = $1,8 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 0,15 mol L ⁻¹ ; pH = 4,5; T = 25°C..... | 97 |
| Gráfico 31 | Espectros de massas por ionização com electrospray no monitoramento das reações de oxidação do AM. [Fe ³⁺] = $1,5 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ , [PDC] = $3,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ [AM] = $8,8 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 0,15 mol L ⁻¹ ; T = 25°C..... | 99 |
| Gráfico 32 | Espectros de massas por ionização com electrospray no monitoramento das reações de oxidação da quinolina. [Fe ³⁺] = $1,5 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ , [PDC] = $3,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ , [quinolina] = $1,9 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 0,15 mol L ⁻¹ , pH = 4,5, T = 25°C..... | 100 |
| Gráfico 33 | Espectros de massas por ionização com electrospray no monitoramento das reações de oxidação da desetilatrastina. [complexo] = $5,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ , [desetilatrastina] = $8,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 0,15 mol L ⁻¹ ; pH ~4,5, T = 25°C..... | 102 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|----------|--|----|
| Tabela 1 | Sistemas mais utilizados para a geração do radical hidroxila..... | 25 |
| Tabela 2 | Análise elementar dos complexos..... | 56 |
| Tabela 3 | Velocidade de reação da decomposição de peróxido de hidrogênio..... | 62 |
| Tabela 4 | Relação da temperatura com a velocidade inicial de descoloração..... | 74 |
| Tabela 5 | Relação da concentração inicial de complexo com a velocidade inicial de descoloração..... | 77 |
| Tabela 6 | A energia livre de Gibbs (kcal mol ⁻¹). Cálculos dos intermediários I, II e III em B3LYP/6-31G (d, p)..... | 85 |
| Tabela 7 | Relação da temperatura com a velocidade inicial de descoloração..... | 96 |
| Tabela 8 | Relação da concentração inicial de complexo com a velocidade inicial de descoloração..... | 98 |

SUMÁRIO

| | | |
|---------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 21 |
| 2 | REFERENCIAL TEÓRICO | 23 |
| 2.1 | Complexos de coordenação | 23 |
| 2.2 | Processos oxidativos avançados (POAs)..... | 25 |
| 2.2.1 | Processos H ₂ O ₂ /UV..... | 27 |
| 2.2.2 | Ozonização (O ₃) e O ₃ /UV | 28 |
| 2.2.3 | Fotocatálise heterogênea..... | 30 |
| 2.2.4 | Reagente de Fenton | 32 |
| 2.2.4.1 | Piridina | 34 |
| 2.3 | Peróxido de hidrogênio | 36 |
| 2.4 | Poluição dos recursos hídricos | 38 |
| 2.4.1 | Contaminação da água por pesticidas | 39 |
| 2.4.1.1 | Atrazina..... | 40 |
| 2.4.2 | Contaminação por corantes..... | 41 |
| 2.5 | Química computacional | 42 |
| 3 | MATERIAL E MÉTODOS..... | 45 |
| 3.1 | Testes preliminares | 45 |
| 3.2 | Síntese dos complexos | 45 |
| 3.3 | Caracterização..... | 46 |
| 3.3.1 | Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)..... | 46 |
| 3.3.2 | Espectroscopia Raman..... | 47 |
| 3.3.3 | Análise elementar (CHNS) | 47 |
| 3.3.4 | Espectrometria de massas (ESI-MS) | 47 |
| 3.3.5 | Espectroscopia Mössbauer | 48 |
| 3.3.6 | Análise termogravimétrica (TG)..... | 48 |
| 3.4 | Testes catalíticos | 48 |
| 3.4.1 | Decomposição do peróxido de hidrogênio..... | 48 |
| 3.4.2 | Oxidação dos compostos orgânicos..... | 49 |
| 3.4.2.1 | Complexo sólido..... | 49 |
| 3.4.2.2 | Complexo <i>in situ</i> | 50 |
| 3.5 | Métodos computacionais..... | 51 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 52 |
| 4.1 | Testes preliminares | 52 |
| 4.2 | Caracterizações dos complexos | 53 |
| 4.2.1 | Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e espectroscopia Raman..... | 53 |
| 4.2.2 | Análise elementar CNH | 55 |
| 4.2.3 | Espectrometria de massas (ESI-MS) | 57 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| 4.2.4 | Espectroscopia Mössbauer | 57 |
| 4.2.5 | Análise térmica (TG)..... | 58 |
| 4.3 | Testes catalíticos | 60 |
| 4.3.1 | Decomposição do peróxido de hidrogênio..... | 60 |
| 4.3.2 | Oxidação do azul de metileno (AM) | 64 |
| 4.3.2.1 | Complexo de cobalto | 64 |
| 4.3.2.1.1 | Efeito de concentração do complexo..... | 64 |
| 4.3.2.1.2 | Efeito do pH..... | 66 |
| 4.3.2.1.3 | Efeito da concentração inicial de H ₂ O ₂ | 67 |
| 4.3.2.2 | Complexo de níquel..... | 68 |
| 4.3.2.2.1 | Efeito da concentração do complexo | 68 |
| 4.3.2.2.2 | Efeito do pH..... | 69 |
| 4.3.2.3 | Complexo de ferro..... | 70 |
| 4.3.2.3.1 | Efeito do pH..... | 70 |
| 4.3.2.3.2 | Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio | 72 |
| 4.3.2.3.3 | Efeito da temperatura | 73 |
| 4.3.2.3.4 | Efeito da concentração inicial de catalisador..... | 75 |
| 4.4 | Avaliação dos produtos de oxidação do AM por espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS) | 77 |
| 4.5 | Teste de reutilização do catalisador | 80 |
| 4.6 | Testes de oxidação da quinolina..... | 81 |
| 4.7 | Estudo teórico do catalisador | 87 |
| 4.8 | Aplicações do complexo de ferro (III) - PDC <i>in situ</i> | 91 |
| 4.8.1 | Decomposição de peróxido de hidrogênio | 92 |
| 4.8.2 | Oxidação do AM utilizando Fe-PDC <i>in situ</i> | 93 |
| 4.8.2.1 | Efeito do pH..... | 93 |
| 4.8.2.2 | Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio complexo <i>in situ</i> | 94 |
| 4.8.2.3 | Efeito da temperatura na oxidação do AM com complexo <i>in situ</i> | 95 |
| 4.8.2.4 | Efeito da concentração inicial de catalisador..... | 97 |
| 4.8.2.5 | Avaliação dos produtos de oxidação da quinolina por ESI-MS utilizando complexo <i>in situ</i> | 100 |
| 4.9 | Outras aplicações do complexo de ferro - oxidação da desetilatrizona..... | 101 |
| 5 | CONCLUSÕES | 104 |
| | REFERÊNCIAS | 106 |

1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos anos os problemas decorrentes da poluição ambiental têm merecido grande destaque na sociedade. O aumento da atividade industrial e o desenvolvimento de novos produtos químicos têm melhorado significativamente a qualidade de vida da população e o avanço de outros setores como agricultura, transporte, saúde entre outros. Esse avanço, observado em praticamente todas as áreas ligadas à ciência, tem originado inúmeras consequências, como principalmente, a geração de grandes quantidades de resíduos e subprodutos indesejados.

Os resíduos agroindustriais que são oriundos do uso indevido de agrotóxicos como herbicidas, inseticidas, raticidas, fungicidas e bactericidas que, aplicados de forma indevida, acabam atingindo as águas superficiais e subterrâneas por meio da lixiviação do contaminante pela água da chuva ou lavagem inadequada de embalagens vazias ou, até mesmo, pelos efluentes de indústrias de biocidas.

Outro contaminante potencial são os corantes, utilizados pelas indústrias têxteis, que são descartados nos recursos hídricos em processos de lavagem e tingimento. As moléculas orgânicas que constituem os corantes são muitas vezes estáveis podendo causar além da poluição visual, alterações na biota afetando o processo de fotossíntese.

A legislação ambiental, que define o padrão de qualidade de emissão de efluentes, está cada vez mais restritiva e o aumento da fiscalização por órgãos governamentais está forçando as empresas a se responsabilizarem e assumirem o tratamento dos seus efluentes com o objetivo de minimizar a poluição ambiental. Com isso novas tecnologias que visam o tratamento de efluentes vêm sendo

desenvolvidas por cientistas a fim de minimizar os impactos causados ao ambiente.

Os processos oxidativos avançados (POA) têm merecido um destaque no tratamento de efluentes, pois em muitos casos é possível a total mineralização do contaminante. Dentre os POA, o reagente Fenton (Fe(II) + peróxido de hidrogênio) é um método muito usado e estudado em tratamentos catalíticos. Esse sistema tem sido aplicado no tratamento de diversos resíduos como os encontrados nas indústrias têxtil e química. Algumas modificações na reação Fenton clássica vem sendo realizadas na tentativa de resolver aparentes desvantagens como a utilização de grandes quantidades de ácidos, problemas associados a características higroscópicas e oxidação dos sais de ferro (II). A utilização de complexos vem sendo destacada como vantajosa pois permite a aplicação numa ampla faixa de pH além de muitas vezes os ligantes utilizados serem produtos naturais que são facilmente degradados.

Neste contexto, os principais objetivos do trabalho foram: sintetizar e caracterizar os complexos de níquel, cobalto e ferro utilizando o ligante ácido piridina 2,6-dicarboxílico (PDC); monitorar a oxidação do azul de metileno, quinolina e desetilatrastina em água utilizando o sistema complexo/composto orgânico/peróxido de hidrogênio e estudar o mecanismo da reação pelo monitoramento por ESI-MS e cálculos teóricos empregando DFT.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Complexos de coordenação

Entre 1875 e 1915 o químico dinamarquês S. M. Jorgensen e o suíço Alfred Werner, iniciaram as primeiras investigações da Química de Coordenação. No entanto, a química de compostos de coordenação ou química de complexos como se conhece hoje começou com os trabalhos de Alfred Werner, prêmio Nobel de Química de 1916. Os complexos de coordenação são definidos como compostos constituídos por átomos ou íons metálicos ligados a átomos ou grupos de átomos chamados ligantes. Os íons metálicos são os ácidos de Lewis (espécie receptora de pares de elétrons) e os ligantes são as bases de Lewis (espécies doadoras de pares de elétrons).

Nos primeiros trabalhos utilizando complexos, tentava-se entender e/ou encontrar novos compostos com novas cores, geometrias, estados de oxidação e número de coordenação do metal. Posteriormente, com o avanço dos modelos teóricos necessários para explicar o comportamento destes compostos, começou-se a buscar complexos que apresentassem características como: propriedades magnéticas interessantes, atividade biológica, aplicações como medicamentos e como catalisadores.

Os complexos de coordenação eram pouco utilizados como catalisadores, porém a partir de 1960, houve uma rápida emergência de novos sistemas catalíticos, devido, principalmente, ao grande desenvolvimento da Química de Organometálicos, decorrente em grande parte, da utilização de complexos organometálicos (e/ou de coordenação) em três reações

industrialmente importantes: os processos Ziegler, Wacker e Oxo (BUFFON, 2002).

A aplicação de complexos em catálise envolve a combinação de ligantes e metais que apresentem elevadas atividades e seletividade. Os complexos de metais de transição desempenham um papel importante em processos ambientais. Suas facilidades em mudar o estado de oxidação dos íons os tornam responsáveis pela maioria dos processos redox que ocorrem na natureza (CIESLA et al., 2004). Os complexos mais estudados são os que possuem em sua estrutura nitrogênio-ligantes com configuração que permite a ligação do peróxido. Os outros são os que apresentam ferro e ligantes piridínicos em sua estrutura (TANASE et al., 2010).

Os complexos de ferro com ligantes piridínicos vêm sendo aplicado em diversas reações de oxidação. Carvalho, Horn e Antunes (2006) utilizando complexo de ferro com o ligante bis-(2-piridilmetil)amina, H_2O_2 e *t*-BuOOH como oxidantes conseguiram bons rendimentos na oxidação do cicloexano a cicloexanol e cicloexanona. Tanase et al. (2010) também obtiveram bons resultados na oxidação do hidrocarbonetos utilizando complexo de ferro, um ligante piridínico polidentado e peróxido de hidrogênio como catalisador.

Os complexos de ferro também podem ser aplicados em reações de oxidação visando a remediação de contaminantes ambientais. Ran et al. (2010) utilizaram complexo de ferro e níquel e ligante piridínico e obtiveram ótimos resultados na oxidação fotocatalítica do corante rodamina B.

As aplicações de complexos de ferro têm atraído recentemente o interesse para aplicações como catalisadores por apresentar diversas características favoráveis, como, baixa toxicidade além de serem empregados

em diversos processos catalíticos, entre esses processos vamos destacar os Processos Oxidativos Avançados (POA).

2.2 Processos oxidativos avançados (POAs)

Os POAs são processos que envolvem a geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Este radical apresenta alto poder oxidante ($E^\circ = 2,8\text{V}$, 25°C) e baixa seletividade, possibilitando a transformação de um grande número de contaminantes tóxicos, em tempos relativamente curtos (MALATO et al., 2002).

Segundo Catalkaya e Kargi (2009) para que ocorra uma oxidação eficaz dos compostos orgânicos refratários, os radicais hidroxila devem ser gerados continuamente *in situ* por meio de reações químicas ou fotoquímicas, devido à sua instabilidade. Os radicais hidroxila podem ser gerados por meio de reações envolvendo oxidantes fortes (como O_3 e H_2O_2), com ou sem radiação ultravioleta (UV) e semicondutores (como TiO_2 , ZnO) (Tabela 1).

Tabela 1 Sistemas mais utilizados para a geração do radical hidroxila

| | Sistemas | |
|-----------------------|---|--|
| | Homogêneos | Heterogêneos |
| Com irradiação | $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ | Catalisador/UV |
| | O_3/UV | Catalisador/UV/ H_2O_2 |
| | $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/ \text{UV}$ ou Vis | Fotoeletroquímico |
| Sem irradiação | O_3 | Eletro-Fenton |
| | $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ | Eletroquímico |
| | $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ | |

A oxidação dos compostos orgânicos pode ocorrer por três diferentes mecanismos (Equações 1, 2 e 3).

a) Abstração de hidrogênio



b) Adição do radical hidroxila



c) Transferência de elétron



Os POAs apresentam vantagens como provocar a destruição dos contaminantes, por meio de uma sequência de reações químicas, não provocando a transferência do contaminante para outra fase. Outra vantagem são as modificações químicas que ocorrem no substrato, podendo em um grande número de casos provocar a completa mineralização em CO_2 e H_2O .

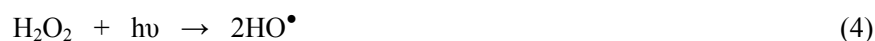
A eficiência na degradação de compostos refratários transformando-os em compostos biodegradáveis, o funcionamento em sinergia com outros processos; o forte poder oxidante, a cinética rápida da reação, a dispensa de pós tratamento e de disposição final, a potencial mineralização de contaminantes e, geralmente, a ausência de subprodutos se as quantidade certas de oxidantes forem utilizadas, o melhoramento das propriedades organolépticas da água tratada, e por fim, o consumo menor de energia que, conseqüentemente, leva a menores custos, tornam os POA o melhor tratamento de efluentes industriais atualmente (ARAÚJO, 2008).

Dentre os POAs que são utilizados para geração dos radicais hidroxila, o sistema Fenton será estudado com ênfase neste trabalho.

2.2.1 Processos H₂O₂/UV

A combinação entre a fotólise ultravioleta (UV) e o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é um dos processos oxidativos avançados mais apropriados na degradação de compostos orgânicos tóxicos uma vez que este processo ocorre na natureza de modo espontâneo. Embora a radiação UV e o H₂O₂ possam ser utilizados separadamente na degradação de moléculas orgânicas a combinação entre eles é mais eficiente visto que ocorre uma maior formação de radicais •OH a uma velocidade maior (GOMES, 2009).

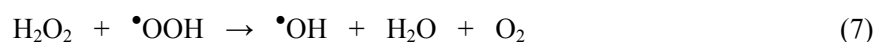
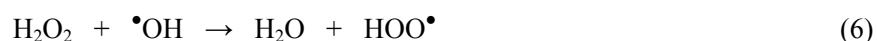
A formação dos radicais hidroxila ocorre por cisão homolítica da molécula de H₂O₂ (Equação 4).



A fotólise do H₂O₂ quase sempre se realiza utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa ou média pressão. Geralmente se usam lâmpadas de 254 nm, mas como a absorção de H₂O₂ é máxima a 220 nm, seria mais conveniente o uso de lâmpadas de Xe/Hg, mais caras, mas que emitem na faixa 210-240 nm.

A estabilidade do H₂O₂ varia em função do pH e da temperatura. Altas temperaturas e meio alcalino há o favorece a decomposição do peróxido de hidrogênio. Em excesso de peróxido de hidrogênio e com altas concentrações de •OH, acontecem reações competitivas que produzem um efeito inibitório para a

degradação (TAMBOSI, 2008). Algumas reações podem ocorrer dependendo das condições do sistema (Equações 5 a 9).



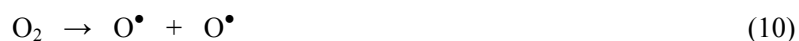
Para uma maior eficiência do processo é necessário otimizar a quantidade de peróxido a fim de evitar reações competitivas que retardam o processo.

Este processo apresenta algumas limitações e desvantagens. O elevado consumo de energia e agente oxidante que são regulados pela intensidade da radiação UV e pelo tempo de reação para uma remoção eficaz dos poluentes, assim como, o custo dos reatores fotoquímicos e fontes de radiação podem tornar o método $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ pouco viável (GOMES, 2009).

2.2.2 Ozonização (O_3) e O_3/UV

O ozônio é um gás incolor de odor pungente e um poderoso agente oxidante ($E^\circ = 2,10 \text{ V}$) que pode reagir com uma variedade de classe de compostos por meio de reações diretas e indiretas. Ele é a forma triatômica do oxigênio e, em fase aquosa, se decompõe rapidamente a oxigênio e espécies radiculares (KUNZ et al., 2002).

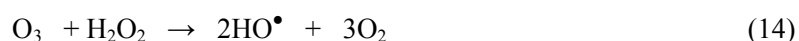
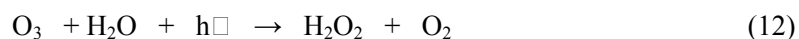
O processo de formação do ozônio está demonstrado nas equações 11 e 12.



O tempo de meia vida do ozônio depende do meio reacional em que ele se encontra, podendo variar de minutos até horas. A estabilidade do ozônio no meio depende de diversos fatores, dentre eles, o pH merece especial atenção, uma vez que os íons hidroxila iniciam o processo de decomposição do ozônio.

A reação do ozônio com a matéria orgânica pode se processar via dois mecanismos: reação direta (eletrofílica ou cicloadição), ou indireta, através do radical hidroxila (OH^\bullet) formado pela decomposição do ozônio. A reação indireta é mais eficiente, uma vez que o potencial de oxidação do radical hidroxila ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$) é mais elevado que do ozônio molecular ($E^\circ = 2,07 \text{ V}$) (MORAES, 1999).

Quando combinado com radiação UV, o ozônio absorve no comprimento de onda de 254 nm e se decompõe em radicais (HO^\bullet). Os radicais hidroxila gerados podem se recombinar e formar H_2O_2 que pode sofrer fotólise ou reagir com ozônio (Equações 12 a 14).



Embora a oxidação por ozônio seja uma técnica altamente eficiente e que não produz resíduos finais para disposição, o alto investimento para aquisição de uma planta, a baixa solubilidade deste em água (dificuldade de transferência de massa) e sua toxicidade dificultam o uso desta técnica. Além disso, o alto custo de energia elétrica associado faz com que seja empregado apenas como processo complementar de tratamento.

2.2.3 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise é um processo que vem apresentando excelentes resultados, e já possui várias aplicações para destruição de poluentes em emissões atmosféricas. O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. Um semicondutor (Figura 1) é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de “bandgap”. A absorção de fótons com energia superior à energia de “bandgap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

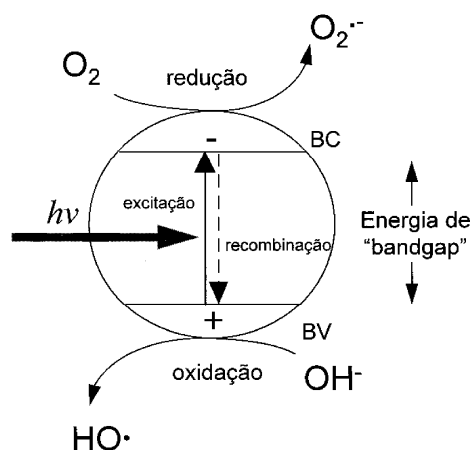
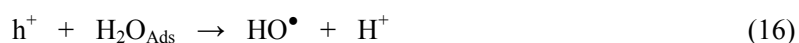
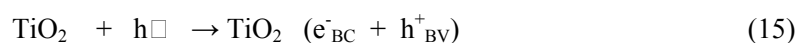


Figura 1 Esquema representativo da partícula de um semicondutor. **BV**: banda de valência; **BC**: banda de condução
 Fonte: (NOGUEIRA; JARDIM, 1998)

As lacunas fotogeradas têm potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado. Este potencial é suficientemente positivo para gerar os radicais (HO^\bullet) a partir de moléculas de água do meio (Equações 15, 16 e 17) (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).



A eficiência do processo depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de

recombinação do par elétron/lacuna, o qual resulta na liberação de calor (GOMES, 2009).

Estudos mais recentes têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente por meio do radical hidroxila mas também por meio de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio (O_2^{\bullet} , HOO^{\bullet} , etc.) formadas pela captura de elétrons foto gerados (Equações 18 e 19) (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).



Os fotocatalisadores mais utilizados para estas reações são: sulfeto de cádmio (CdS), óxido de estanho (SnO_2), óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de tungstênio (WO_3), óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO_2) (CARVALHO, 2009).

O processo fotocatalítico heterogêneo tem se mostrado bastante eficaz no tratamento de certos compostos químicos, porém sua utilização em grande escala tem mostrado alguns inconveniente como dificuldade de penetração da radiação, necessidade de fontes artificiais de radiação, entre outras.

2.2.4 Reagente de Fenton

O reagente Fenton foi descoberto em 1894 quando H. J. H. Fenton observou que a oxidação do ácido tartárico pelo peróxido de hidrogênio era catalisada na presença de íons ferro. Entretanto, somente a partir da década de

60 vem sendo aplicado como um processo oxidativo avançado para destruição de compostos orgânicos (HUANG; DONG; TONG, 1993).

A reação de Fenton clássica consiste na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio por sais de ferro em formas intermediárias de radicais livres, que possuem um potencial de oxidação maior do que o próprio peróxido (Equação 20).

O radical hidroxila gerado em meio ácido ataca os compostos orgânicos presentes na solução. O mecanismo é bastante complexo, no entanto, pode ser resumido pela equação:



O ferro (II) atua como catalisador tendo que ser regenerado e parece ocorrer por meio do seguinte esquema (RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010):



O reagente Fenton é muito utilizado para oxidação de diversos contaminantes refratários de águas residuárias. A aplicação de sais de ferro (II) exige o controle do pH devido a precipitação do Fe^{3+} como oxi-hidróxido $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ que não se dissolve facilmente inibindo a reciclagem de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (ELSHAFEI et al., 2010).

Algumas modificações na reação Fenton clássico vem sendo realizadas na tentativa de resolver aparentes desvantagens, como a utilização de grandes

quantidades de ácidos, problemas associados a características higroscópicas e oxidação dos sais de ferro (II) (LAINE; CHENG, 2007). O uso de quelatos de ferro (tipicamente ácidos orgânicos) em reações do tipo Fenton vem sendo estudado, porque eles podem ser aplicados em pH neutro (LIPCZYNSKA-KOCHANY; KOCHANY, 2008; WATTS; DILLY, 1996).

A utilização de complexos orgânicos de ferro vem sendo empregado em reações do tipo Fenton e tem sido destacada como vantajosa por alguns autores, considerando a estabilização do ferro em uma faixa mais ampla de pH em relação àquela na ausência de complexos e o aumento da eficiência de absorção da luz, pois estendem a banda de absorção para a região do visível (ELSHAFEI et al., 2010; NOGUEIRA et al., 2007). Outra vantagem é que a maior parte dos quelatantes são produtos naturais que são facilmente degradados por microorganismos. Assim, esta alteração na reação Fenton não representa uma preocupação ambiental e pode ser diretamente compatível com o processo de biodegradação.

2.2.4.1 Piridina

As piridinas são ligantes aromáticos que possuem um átomo de nitrogênio em sua estrutura (Figura 2).

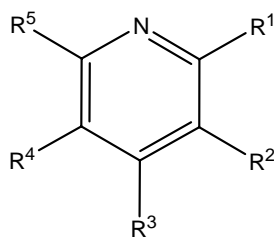


Figura 2 Representação esquemática do anel piridínico

Complexos de ferro (II) contendo ligantes de piridina pentadentados reagem com H_2O_2 , formando intermediários metaestáveis Fe-OOH que catalisam a hidroxilação de alcanos e oxidação de cicloexano (TANASE et al., 2010). Entre os ligantes derivados de piridina pode-se destacar ao ácido piridino-2,6-dicarboxílico (PDC ou ácido dipicolínico).

O ácido piridino 2,6-dicarboxílico (ácido dipicolínico, PDC, H_2dipic) (Figura 3) é uma substância encontrada no núcleo de esporos de *Bacillus* provavelmente formando quelatos com cátions divalentes como Ca^{2+} , sendo responsável pela resistência térmica dos esporos durante a esporulação (HINTZE; NICHOLSON, 2010; SETLOW, 2006). O ácido dipicolínico está presente em outros sistemas naturais como produto de degradação oxidativa de vitaminas, coenzimas, alcalóides, ácidos flúvicos, como um intermediário na via de degradação do triptofano e como precursor para a enzima NAD (SIDDIQI et al., 2010).

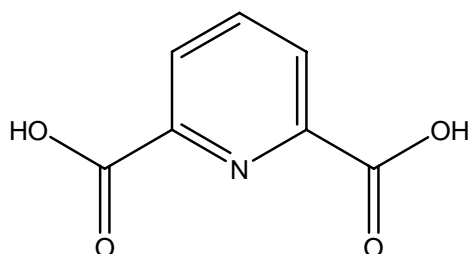


Figura 3 Representação do ácido piridino 2,6-dicarboxílico (PDC, ácido dipicolínico)

Complexos contendo PDC vêm sendo utilizado como ligantes para modelagem de compostos ativos farmacologicamente devido a sua baixa toxicidade, natureza anfífilica e diversas atividades biológicas (BARÓ et al. 2005; SIDDIQI et al. 2010). Outra aplicação do PDC é sua utilização em

química analítica para determinação de ferro em baixas concentrações e utilização na descontaminação de reatores nucleares. Quando complexados com ferro, os compostos têm sido utilizados como carreadores de elétrons em sistemas biológicos modelo bem como ferramentas moleculares específicas na clivagem do DNA (LAINE; GOURDON; LAUNAY, 1995)

A ampla utilização do PDC é devido a ele ser um ligante versátil que forma quelatos estáveis com íons metálicos e cátions simples (YENIKAYA et al., 2009), ser multidentado podendo atuar como bidentado, tridentado, meridiano ou ponte (BARÓ et al., 2005; CHATTERJEE et al.; 1998; LAINE; GOURDON; LAUNAY, 1995). Complexos com PDC e metais de transição vêm sendo objeto de vários estudos. Os complexos utilizando o PDC como ligante têm sido empregado em diversas áreas como exemplo os complexos utilizando ferro que podem ser utilizados como catalisadores (SANYAL et al., 2002) e os complexos de vanádio que tem sido proposto como mimetizador de insulina para diabéticos (CRANS et al., 2000).

2.3 Peróxido de hidrogênio

Devido a sua baixa toxicidade e por razões ecológicas o peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais utilizados atualmente. Comercializado desde 1800, o peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis que existe. Quando combinado com agentes catalíticos (compostos de ferro, luz, UV, semicondutores, etc.), pode ser convertido em radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) com reatividade inferior apenas ao flúor.

O peróxido de hidrogênio é um metabólito natural de muitos organismos, quando decomposto, resulta em oxigênio molecular e água e

dependendo da sua concentração pode inibir ou promover o crescimento microbiano. Ele também está presente em inúmeras reações biológicas como o principal produto de várias oxidases e é um parâmetro importante na quantificação desses bioprocessos. É reconhecidamente citado como o oxidante mais eficiente na conversão de SO_2 em SO_4^{2-} , um dos grandes responsáveis pela acidez da água da chuva (MATTOS et al., 2003).

O H_2O_2 apresenta algumas propriedades como: é um líquido incolor, límpido e de baixa viscosidade. É comercializado em soluções aquosas com concentrações que variam entre 27,5 e 70,0 % em massa. É miscível em água em todas as proporções, corrosivo e não inflamável. Por ser altamente oxidante, o H_2O_2 exige cuidados especiais durante o seu manuseio. Ele é considerado uma substância de toxicidade média, cuja menor dose letal reportada (LDLo) para os seres humanos é de 1429 mg kg^{-1} , via oral (EVONIK, 2010). Mesmo não sendo considerado um explosivo, quando misturado com substâncias orgânicas a determinadas concentrações, pode resultar em um componente explosivo bastante perigoso.

Por ser bastante versátil, o peróxido de hidrogênio é utilizado para as mais variadas finalidades (branqueamento de fibras, celulose e papel, indústrias de alimento, petroquímica, etc), podendo ser aplicado de forma isolada ou combinado (compostos de ferro, luz, UV, semicondutores, etc) dependendo da necessidade do processo. Apresenta uma vasta seletividade quando tratado sob determinadas condições experimentais, ou seja, controlando-se a temperatura, concentração, tempo de reação, adição ou não de catalisadores etc. O H_2O_2 pode ser utilizado para oxidar um determinado poluente mesmo na presença de outro, ou ainda originar diferentes produtos de oxidação para uma mesma espécie oxidável.

Nos últimos 25 anos, o uso do H_2O_2 em aplicações ambientais tem crescido enormemente graças a sua utilização no tratamento de águas residuárias e correntes gasosas contaminadas de indústrias. O peróxido de hidrogênio é relativamente estável em solução, sendo necessária uma espécie orgânica, um metal de transição ou radiação para ativá-lo. Esta ativação pode ser feita de diferentes maneiras: (i) reagindo H_2O_2 com espécies metálicas capazes de gerar espécies metal-peroxo ou metal hidroperoxo; (ii) utilizando H_2O_2 como doador de oxigênio, produzindo espécies metal-oxo, que são muito reativas e (iii) por meio de decomposição radicalar de H_2O_2 , utilizando pares redox Fe(II)/Fe(III). Esses sistemas levam à formação de radicais $\bullet\text{OH}$, que apresenta aplicações importantes (CARVALHO, 2009).

2.4 Poluição dos recursos hídricos

A água é considerada um elemento essencial para a existência do ser humano sendo ela utilizada para abastecimento, cultivo agropecuário, lazer e atividades industriais.

Atualmente, é grande a preocupação mundial com a qualidade da água, já que muitos mares, rios, lagos e outras fontes de recursos hídricos encontram-se em processo de degradação, com altos índices de substâncias orgânicas e inorgânicas muito prejudiciais à saúde humana e ao equilíbrio ecológico. Diversos processos físico-químicos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de minimizar os impactos causados pelo desenvolvimento.

As principais fontes de contaminação dos recursos hídricos são: esgotos sem tratamento de cidades lançados em rios e lagos, lixões (pseudo-aterros sanitários) que afetamos lençóis freáticos; defensivos agrícolas escoando com a

chuva, os garimpos que jogam produtos químicos e indústrias que utilizam os rios como carreadores de seus resíduos tóxicos (MACEDO, 2007).

2.4.1 Contaminação da água por pesticidas

Os agrotóxicos são os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais. Sua finalidade é alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento (BRASIL, 2002).

Como resultado da busca por maiores produtividades, o uso de fertilizantes e agrotóxicos na agricultura tem se intensificado consideravelmente. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, em 2008, o Brasil ocupou a posição de maior consumidor de agrotóxico do mundo, posição essa ocupada anteriormente pelos Estados Unidos (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA, 2009).

A utilização indiscriminada de agrotóxicos na agricultura tem gerado graves problemas ao meio ambiente, como a contaminação de águas superficiais e mananciais hídricos utilizados no abastecimento de água potável das cidades. Esta contaminação ocorre por fontes diversas, as quais se podem destacar: o lançamento direto de restos de formulações; lavagem dos equipamentos de pulverização em águas de riachos, rios e lagoas; culturas feitas à margem das

águas; lavagem e carreamento dos pesticidas pelas chuvas; respingos acidentais de formulações de pesticidas em lagoas, fontes, riachos e rios; aplicação direta de pesticidas nas águas para controlar larvas e mosquitos, caramujos e vegetação aquática excessiva.

A contaminação dos solos por uso de pesticidas pode comprometer seriamente ecossistemas ambientais e a saúde do homem. Dentre os agrotóxicos utilizados no Brasil vamos dar ênfase aos pesticidas pertencente à classe das triazinas.

2.4.1.1 Atrazina

Os herbicidas do grupo das triazinas compreendem cerca de 30% da produção mundial de agrotóxicos, dentre eles destaca-se a atrazina, que tem sido utilizado nos últimos 30 anos em todo o mundo, principalmente nos Estados Unidos, Brasil e Europa (FONSECA, 2010). A atrazina (1-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-2,3,5-triazina) é um herbicida pertencente a classe das triazinas utilizado no controle de ervas daninhas nas culturas de milho, cana-de-açúcar e sorgo.

A atrazina é um contaminante potencial em virtude das suas características químicas, como: hidrólise lenta, alta solubilidade em solventes orgânicos e de moderada a baixa em água. A baixa pressão de vapor e a baixa constante da lei de Henry favorecem o escoamento e movimentação na fase aquosa do solo. A meia vida da atrazina pode variar de 2 a 300 dias em água e de 20 a 385 dias em solo (JACOMINI, 2002)

As três principais vias de degradação da atrazina são: a desalquilação biológica, hidrólise química e a hidrólise biológica. Os principais produtos

gerados na degradação da atrazina incluem compostos hidroxilados (encontrados em plantas) e clorados. Dentre os produtos de degradação podemos destacar: a desetilatraxina, desisopropilatraxina, desetil-desisopropilatraxina, hidroxiatraxina, desetilhidroxiatraxina, desisopropilatraxina e amelina (BARREIRO, 2006).

2.4.2 Contaminação por corantes

A importância dos corantes para a civilização humana é evidente e bem documentada. Os corantes sintéticos são extensivamente utilizados na indústria têxtil, gráfica, fotográfica e como aditivos em derivados de petróleo. Aproximadamente 10.000 diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente, o que representa um consumo anual de cerca de 7×10^5 tons no mundo e 26.500 tons somente no Brasil (KUNZ et al., 2002).

As indústrias têxteis consomem grandes volumes de água e produtos químicos em seus processos de transformação. Os reagentes químicos utilizados são bastante diversificados na composição química, variando dos compostos inorgânicos aos polímeros e produtos orgânicos (AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009).

De acordo com Dantas (2005), a indústria têxtil consome 15% de toda a água destinada à indústria brasileira, sendo que as etapas de lavagem e tingimento são as que mais consomem água no processamento têxtil. Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que durante o processo de tingimento não se fixam na fibra (O'NEILL et al., 1999), resultando em grandes danos ambientais. Estes impedem que a luz solar de chegue até ao ecossistema aquático, prejudicando o desenvolvimento da biota e a qualidade da água para consumo.

Os métodos mais utilizados para o tratamento de efluentes contendo corantes são os processos químicos e físicos como adsorção, biodegradação, filtração entre outros. Atualmente, novas tecnologias que são capazes de destruir os compostos orgânicos vêm sendo desenvolvidas como, por exemplo, os processos oxidativos avançados (POA). Esta tecnologia tem sido amplamente utilizada como estratégia no tratamento de resíduos contendo corantes.

A fim de compreender o mecanismo de oxidação dos corantes utilizando os POA, métodos computacionais vêm sendo utilizados. Carvalho (2009) realizou cálculos teóricos para elucidar o mecanismo de oxidação do azul de metileno utilizando nióbio como catalisador.

2.5 Química computacional

Com o avanço da ciência aliado a sofisticação da informática, cresce a busca por informações mais precisas. Nas últimas décadas, a química computacional vem conquistando definitivamente seu espaço entre as metodologias que investigam os fenômenos químicos (ARROIO et al., 2005).

As técnicas espectroscópicas em conjunto com a química computacional e os métodos teóricos, fornecem resultados confiáveis sobre geometria molecular e outras propriedades, que são provenientes de experimentações químicas ou derivados de abordagens puramente teóricas, além de se tornar possível os cálculos de estabilidade de intermediários e caminhos de reações (LEAL et al., 2010).

Os métodos da química quântica mais utilizados para investigar sistemas moleculares baseiam-se na resolução da equação de Schrödinger independente do tempo, empregando aproximações como o método *ab initio* de Hartree-Fock-

Roothaan (HFR) ou fundamentam-se nas relações entre as propriedades dos sistemas com a densidade eletrônica, como a teoria do funcional da densidade (DFT) (PINTO, 2007).

A teoria do Funcional de Densidade (*Density Functional Theory*, DFT) é o método mais utilizado nos dias de hoje para cálculos de estrutura eletrônica. Esta teoria teve sua formação em um artigo escrito por P. Hohenberg e Kohn, em 1964 (KOHN; HOHENBERG, 1964) e valeu, e este último, o prêmio Nobel de química, em 1998. Estes autores mostraram que, para um sistema quântico de muitos corpos, a densidade eletrônica tem um papel central: a densidade pode ser considerada como variável básica, isto é, todas as propriedades do estado fundamental do sistema podem ser consideradas como funcional único de densidade eletrônica.

Os métodos DFT se baseiam no cálculo da correlação eletrônica por meio de funcionais (matematicamente definidos como função de uma função) de densidade eletrônica, dentre eles o funcional de Becke com correlação de Lee-Yang-Par (B3LYP) fornece geometrias semelhantes ou melhores do que os métodos que utilizam a teoria de perturbação com correções de segunda ordem de Moller-Plesset (MP2), além de necessitar de menos recursos computacionais e, portanto, uso de conjunto de bases mais sofisticado podem ser utilizadas, por exemplo, o conjunto de bases augcc-pVTZ (correlation consistent polarized Valence Triple Zeta) que apresenta cálculos refinados (DUNNING, 1989; FORESMAN; FRISCH, 1996).

A DFT permite definir formalmente propriedades que outrora foram definidos de forma empírica. O potencial químico (ou seja, a eletronegatividade de Pauling) é formalmente definido por essa teoria. Além disso, índices de reatividade tais como dureza, maciez, funções de Fukui e outras funções de

maior ordem são atualmente grandezas bem definidas no âmbito da DFT (CHERMETTE, 1999; GUIMARÃES, 2005). A DFT também vem sendo utilizada com sucesso no estudo de sistemas químicos envolvendo metais de transição, agregados metálicos e compostos de coordenação com ligantes orgânicos, estudo esse que será realizado neste trabalho.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Testes preliminares

Os testes preliminares foram realizados a fim de verificar atividades dos complexos formados *in situ*, a partir dos dados foi realizado a síntese e os que formaram cristais foram utilizados.

Os testes foram realizados utilizando 0,1 mL de uma solução 30 mmolL⁻¹ dos metais (cobalto, cobre, níquel, zinco, estanho, manganês, ferro e cromo III) e 0,1 mL de uma solução de ácido dipicolínico (PDC) 60 mmolL⁻¹. O metal e o PDC foram adicionados em 10 mL de azul de metileno (AM) (10 mg L⁻¹) juntamente com 0,1 mL de H₂O₂ 50%. Em intervalos de tempos pré-determinados foram retiradas alíquotas da solução e feita a leitura no espectrofotômetro de UV visível (Biosystems SP-2000) no comprimento de onda de 665 nm.

3.2 Síntese dos complexos

A síntese do complexo foi realizada baseada na metodologia proposta por Sanyal et al. (2002). O ácido dipicolínico, 60 mmol L⁻¹ (PDC) (Fluka), foi dissolvido em água e deixado sob agitação a 80°C em seguida foi adicionado o sal do metal (nitrato férrico ou cloreto de níquel ou nitrato de cobalto), 30 mmol L⁻¹ (Fe(NO₃)₃·9H₂O, NiCl₂·6H₂O, Co(NO₃)₃·6H₂O) (Ecibra), na proporção molar de 1:2 metal/ligante. A mistura foi deixada sob agitação para redução do volume a aproximadamente 50%.

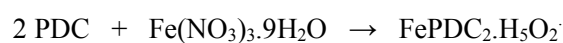
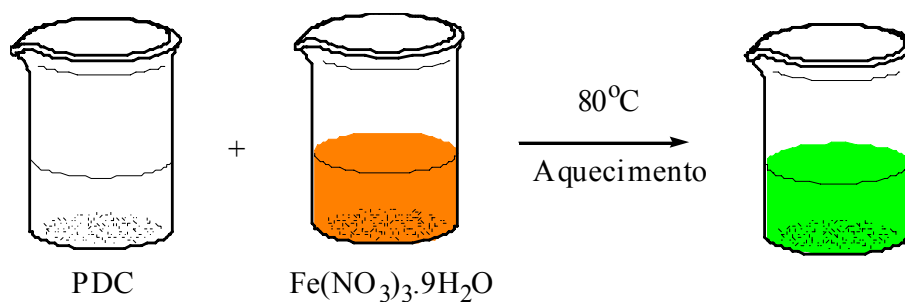


Figura 4 Representação esquemática da síntese do complexo $\text{FePDC}_2 \cdot \text{H}_5\text{O}_2$

Após 48 horas foi observada a formação de um precipitado verde claro, que foi filtrado da solução. Os complexos de níquel e cobalto formaram cristais após 30 dias.

3.3 Caracterização

3.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os materiais foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho Digilab Excalibur, série FTS 3000 com faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 8 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em forma de pastilha de KBr.

3.3.2 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Bruker RFS 100, com laser Nd³⁺/YAG operando com uma linha de excitação de 1064 nm na região do infravermelho próximo utilizando um detector CCD refrigerado por N₂ líquido. Uma boa razão sinal/ruído para as medidas foi obtida a partir da realização de 2000 varreduras acumuladas por um período de aproximadamente 30 minutos, utilizando uma resolução espectral de 4 cm⁻¹. Essas medidas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora sob orientação do professor Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira.

3.3.3 Análise elementar (CHNS)

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizados em aparelho FLASH EA serie 1112 com analisador de CHNS-O. Todas as análises foram realizadas em triplicatas.

3.3.4 Espectrometria de massas (ESI-MS)

As análises foram realizadas por LC/MS Trap (Agilent-1100), as amostras foram inseridas no aparelho por infusão a um fluxo de 15 µL/min, com controle de carga no quadrupolo (ICC) ajustado para 30000. A temperatura do gás de secagem (N₂) foi de 325° C e fluxo de 5 L min⁻¹, pressão de nebulização de 10 psi, com potencial de extração de íons de -3500 V.

3.3.5 Espectroscopia Mössbauer

O complexo de ferro foi submetido a análise por espectroscopia Mössbauer em espectrômetro convencional na temperatura do ambiente e a 77 K no modo de transmissão. A calibração foi feita com uma folha de α -Fe e o deslocamento isomérico corrigido para esse padrão.

3.3.6 Análise termogravimétrica (TG)

As análises foram realizadas em um analisador Shimadzu-DTG 60 AH. As amostras foram aquecidas de 30°C a 600°C a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, sob fluxo de 150 mL min⁻¹ de Ar.

3.4 Testes catalíticos

3.4.1 Decomposição do peróxido de hidrogênio

A decomposição do peróxido de hidrogênio foi estudada por meio de medidas de formação de O₂ gasoso. As medidas foram realizadas a partir 2,0 mL de solução de H₂O₂ 50%, 5 mg do complexo diluído em 5,0 mL de água destilada mantidos sob agitação constante e temperatura mantida a 25 ± 1°C.

Os testes *in situ* foram realizados a partir de 0,4 mL de solução de ferro (III) (30 mmol L⁻¹) e PDC (60 mmol L⁻¹), 2,0 mL de solução de H₂O₂ 50% e 5,0 mL de água destilada mantidos sob agitação constante e temperatura mantida a 25 ± 1°C.

Foram realizadas medidas de formação de O₂ complementares, na presença dos compostos orgânicos, em que a água foi substituída por uma solução orgânica (Azul de metileno (50 mg L⁻¹), Quinolina (50 mg L⁻¹), Ácido ascórbico (50 mg L⁻¹) e Atrazina (15 mg L⁻¹)).

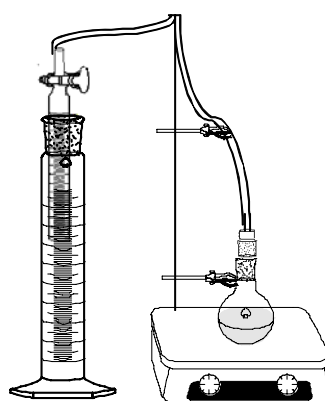


Figura 5 Representação esquemática do sistema utilizado para decomposição de H₂O₂

3.4.2 Oxidação dos compostos orgânicos

3.4.2.1 Complexo sólido

Os testes catalíticos utilizando o complexo sólido foi realizada utilizando azul de metileno, quinolina e desetilatrazina em diferentes concentrações. A cinética de oxidação foi realizada utilizando 10 ml da solução do composto orgânico ($3,0 \times 10^{-5}$ a $3,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹), 0,1 mL de H₂O₂ (50%) e complexo em diferentes concentrações. Em intervalos pré-determinados alíquotas foram retiradas e a concentração do AM determinada por espectrofotometria UV-VIS (Biosystems SP-2000) em 665 nm.

Foram realizados testes catalíticos em diferentes pH. Os testes foram realizados utilizando as mesmas condições descritas anteriormente. O pH das soluções foram ajustados com ácido fórmico ou hidróxido de sódio utilizando um pHmetro Tecnal.

Os testes catalíticos realizados variando a concentração de peróxido ($0,015$ a $0,15 \text{ mol L}^{-1}$) de hidrogênio foram realizados utilizando as mesmas condições dos testes de oxidação.

Os testes catalíticos utilizando a quinolina foram monitorados apenas por espectrometria de massas. Os produtos de oxidação foram identificados por espectrometria de massas. A análise foi realizada por LC/MS Trap (Agilent-1100). As amostras foram inseridas no aparelho por infusão a um fluxo de $15 \mu\text{L}/\text{min}$, com controle de carga no quadropolo (ICC) ajustado para 30000. A temperatura do gás de secagem (N_2) foi de 325°C e fluxo de 6 L min^{-1} , com potencial de extração de íons de -3500 V , estabilidade do composto 100 e target mass 300.

3.4.2.2 Complexo *in situ*

Os testes catalíticos *in situ* foram realizados a partir das soluções de ferro III (30 mmol L^{-1}) e dos ligantes (60 mmol L^{-1}). A cinética de degradação foi realizada utilizando 10 ml da solução do composto orgânico (AM) ($3,0 \times 10^{-5}$ a $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), $0,1 \text{ mL}$ de H_2O_2 (50%) e alíquotas de ferro e ligante em diferentes concentrações. Em intervalos pré-determinados alíquotas foram retiradas e a concentração do AM determinada por espectrofotometria UV-VIS (Biosystems SP-2000) em 665 nm .

Foram realizados testes catalíticos em diferentes pH. Os testes foram realizados utilizando as mesmas condições descritas anteriormente. O pH das soluções foram ajustados com ácido fórmico ou hidróxido de sódio utilizando um pHmetro Tecnal.

Os testes catalíticos realizados variando a concentração de peróxido (0,015 a 0,15 mol L⁻¹) de hidrogênio foram realizados utilizando as mesmas condições dos testes de oxidação.

3.5 Métodos computacionais

Todos os cálculos deste trabalho foram realizados com o pacote Gaussian98 (FRISCH et al, 1998). Todos os estados de transição, intermediários e precursores envolvidos foram calculados. Todas as estruturas foram otimizadas calculadas em nível DFT com o funcional B3LYP (BECKE, 1993; LEE; YANG; PARR,1988) e a função de base 6-31g(d,p). A análise NBO e os cálculos de carga eletrostática foram realizados no mesmo nível.

Para o estudo do complexo Fe-PDC, foram realizados inicialmente cálculos para determinar a multiplicidade do complexo. Além disto, uma superfície de energia potencial ao longo do ângulo diedro foi medido e a formação de radicais peróxido. Estes cálculos foram realizados usando o método DFT em nível B3LYP com a função básica B'.

Para os cálculos da ativação do complexo, os intermediários e as estruturas de transição foram caracterizados por frequências imaginárias. A análise NBO e os cálculos de carga eletrostática foram realizados no mesmo nível utilizado em todo esse estudo teórico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Testes preliminares

Inicialmente foram realizados testes preliminares de atividade catalítica de diversos metais na presença do ácido dipicolínico (PDC). Os testes foram realizados *in situ*, a fim de verificar o potencial catalítico dos metais utilizando o PDC como ligante (Gráfico 1) para formação do complexo.

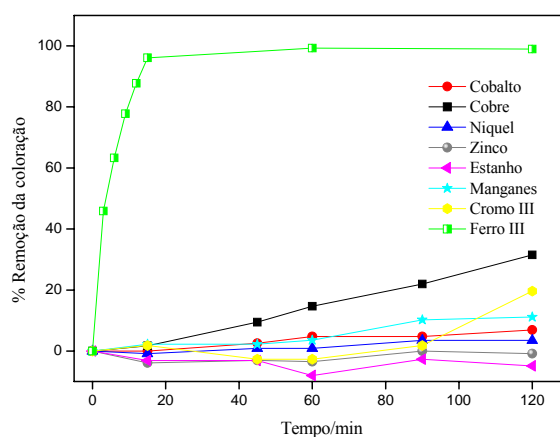


Gráfico 1 Testes preliminares da atividade catalítica dos metais na presença do PDC. $[\text{metais}] = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{PDC}] = 6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$ $[\text{AM}] = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

Observa-se que o ferro(III) foi o mais ativo na descoloração do azul de metileno quando comparado aos demais metais, com apenas 5 minutos de reação cerca 100 % da coloração foi removida. Em uma segunda etapa foram preparados complexos do tipo $\text{M}(\text{PDC})_n^x$ utilizando os metais que foram testados

in situ. Em que M representa o íon metálico, PDC o ligante e o x a carga do complexo.

Empregando-se o método de síntese proposto formaram cristais os complexos de ferro, níquel e cobalto. Foram utilizados para os testes apenas os complexos que formaram cristais.

4.2 Caracterizações dos complexos

4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e espectroscopia Raman

As análises de FTIR (Gráfico 2) e as análises Raman para o complexos de ferro (Gráfico 3) mostraram bandas que confirmam a formação do complexo. A forte absorção na região de $3100-2500\text{ cm}^{-1}$ no ligante não coordenado é devida ao estiramento do grupo COOH, sobreposta com a banda C-H. A grande irregularidade desse sinal é indicativo de hidrogênio ligado à estrutura do ácido. A banda em 1701 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=O, devido às vibrações fora de fase das unidades monoméricas no PDC. A respectiva fase é observada em 1659 cm^{-1} no Raman. A vibração C-O é observada por duas fortes bandas no IV em 1337 e 1302 cm^{-1} , o que corresponde às bandas 1297 e 1331 cm^{-1} no Raman. Os modos de vibração referentes ao anel em 1577 , 1257 , 998 e 648 cm^{-1} no IV e 1576 , 1269 , 996 e 648 no Raman também foram observadas.

Nos espectros de FTIR do complexo de ferro observa-se em 1660 cm^{-1} uma vibração referente ao íon carboxilato (COO^-) a mesma vibração pode ser observada em 1337 cm^{-1} no Raman. O desaparecimento das deformações correspondente ao C-OH dentro e fora do plano em 1418 cm^{-1} e 923 cm^{-1}

indicam, portanto, a desprotonação do grupo carboxílico na formação do complexo (GONZALEZ-BARÓ et al., 2005; PARAJÓN-COSTA et al.; 2006).

Nos complexos de níquel e cobalto as bandas são semelhantes as encontradas no complexo de ferro com alguns deslocamentos. Para os complexos observa-se uma forte absorção na região de 3000 a 3500 cm^{-1} referente a O-H, próximo de 1620 cm^{-1} correspondente ao íon carboxilato e a banda em 1280 cm^{-1} , presente apenas nos complexos de cobalto e níquel, referente a ácido carboxílico (YANG et al., 2002).

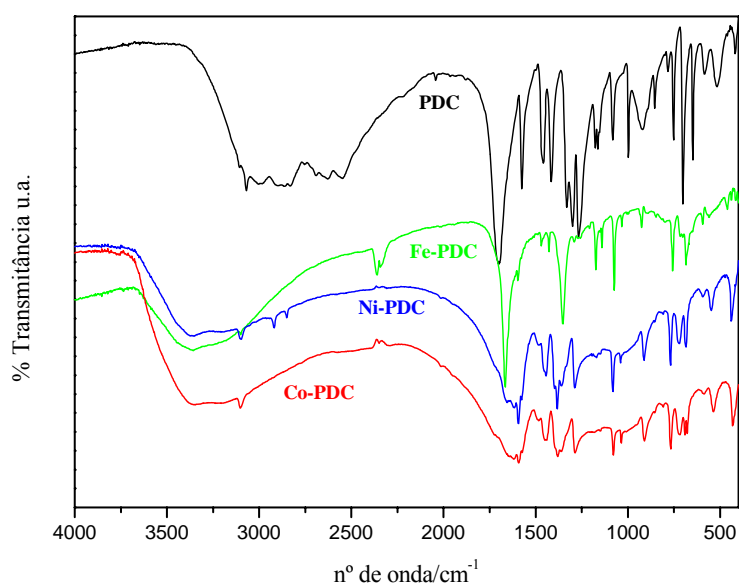


Gráfico 2 Espectro de infravermelho do ligante livre PDC e dos complexos

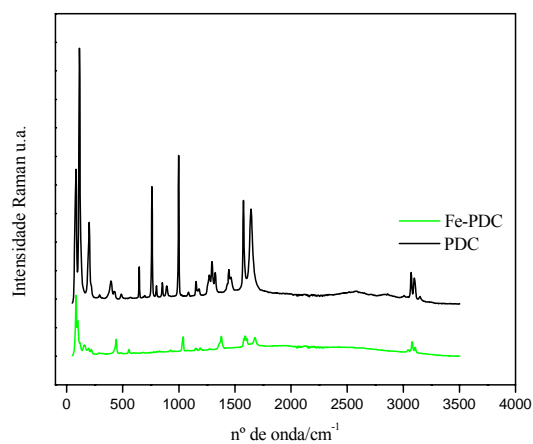


Gráfico 3 Espectro Raman do ligante livre PDC e do complexo Fe-PDC

4.2.2 Análise elementar CHN

Os resultados de CHN (Tabela 2) determinam a estrutura dos complexos na proporção molar de 1:2 metal-PDC. O complexo de ferro, pelos valores observados, apresenta como contra íon o H_5O_2^+ (HSEU et al., 1991), já o complexo de cobalto e níquel apresentam como contra íon 3 H_2O e dois hidrogênios na sua estrutura (WANG et al., 2011; YANG et al., 2002).

Tabela 2 Análise elementar dos complexos

| | C (%) | H (%) | N (%) |
|----------------------------|-------|-------|-------|
| Fe(PDC)₂ | | | |
| Teórico | 39,7 | 2,6 | 6,6 |
| Experimental | 39,9 | 2,63 | 6,55 |
| Co(PDC)₂ | | | |
| Teórico | 37,7 | 3,1 | 6,3 |
| Experimental | 37,6 | 3,2 | 6,1 |
| Ni(PDC)₂ | | | |
| Teórico | 37,7 | 3,1 | 6,3 |
| Experimental | 37,8 | 3,1 | 6,1 |

A partir dos valores de CHN foi possível prever as estruturas dos complexos (Figura 6)

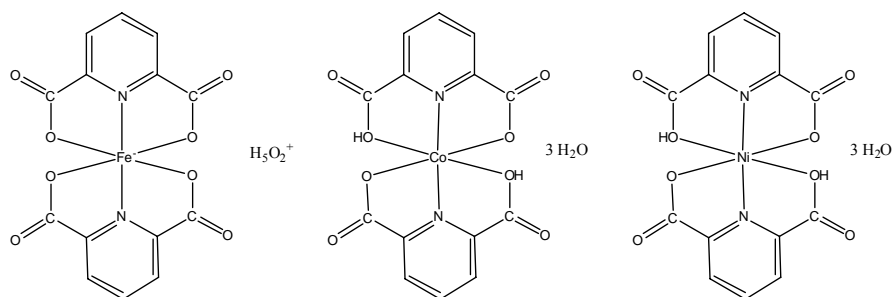


Figura 6 Estrutura dos complexos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PDC})_2] \cdot \text{H}_3\text{O}_2^+$, $[\text{Co}(\text{HPDC})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{HPDC})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

4.2.3 Espectrometria de massas (ESI-MS)

O complexo de ferro apresentou um sinal $m/z = 386$ referente a sua formação. A partir do sinal ($m/z = 386$) obtido é possível confirmar a estrutura do complexo formado (Gráfico 4), na proporção 1:2 metal para o ligante. A carga negativa simples também revela que o complexo apresenta ferro(III) na estrutura. O perfil isotópico do íon 386 é muito semelhante ao calculado para a fórmula molecular $C_{14}H_6FeN_2O_8$ (386 Da): $[M]=100\%$, $[M-2]=6,34\%$, $[M+1]=19,17\%$ e $[M+2]=3,71\%$.

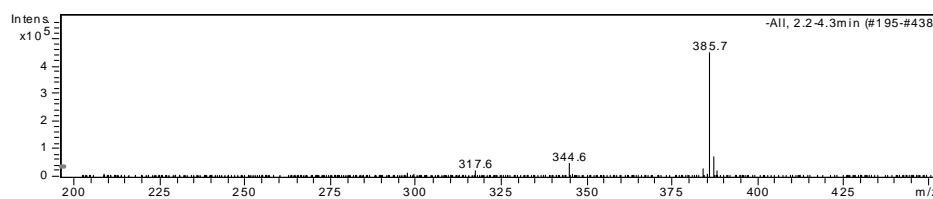


Gráfico 4 Espectro de massas do íon complexo $Fe(PDC)_2^-$

Para os complexos de níquel e cobalto não foram observados os sinais correspondentes aos respectivos íons moleculares. Isso se deve, provavelmente, a baixa quantidade de espécies iônicas nas condições de análise.

4.2.4 Espectroscopia Mössbauer

Foi realizada a análise de espectroscopia Mössbauer para o complexo de ferro (Gráfico 5). O espectro Mössbauer foi ajustado com um dupletto com linhas assimétricas. Os parâmetros Mössbauer indicam a presença de Fe(III) característico de compostos de spin alto, com o deslocamento isomérico

ligeiramente superior daquele descrito na temperatura do ambiente. Essa diferença pode ser atribuída ao menor tempo de cristalização utilizado nesse trabalho, que introduz maiores defeitos estruturais no cristal (HSEU et al., 1991).

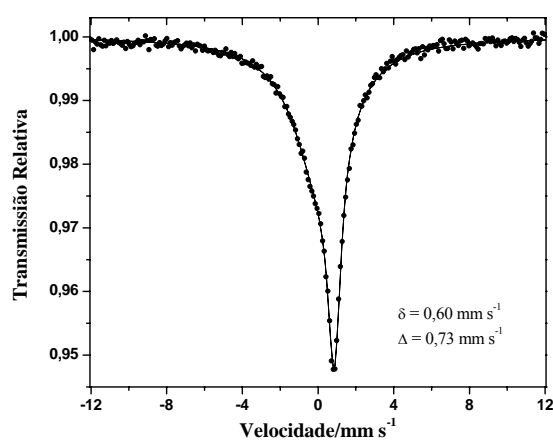


Gráfico 5 Espectro Mössbauer a 77 K do complexo $\text{Fe}(\text{PDC})_2 \cdot \text{H}_5\text{O}_2^+$

A assimetria é devido à anisotropia das frações livres de recuo, reflexo dos diferentes comprimentos de ligação Fe-O e Fe-N do complexo (efeito Karyagin-Goldanskii) (HSEU et al., 1991). Isso é também uma evidência da complexação do ferro ao ácido dipicolínico.

4.2.5 Análise térmica (TG)

As curvas TG do ligante e dos complexos em ar estão no Gráfico 6. O ligante PDC é estável até cerca de 250°C. Já para os complexos a estabilidade térmica diminui significativamente observando-se perda de massa a

temperaturas próximas de 100°C. A partir de 100°C são observadas perdas referentes águas de coordenação na faixa de temperatura de 100-150°C.

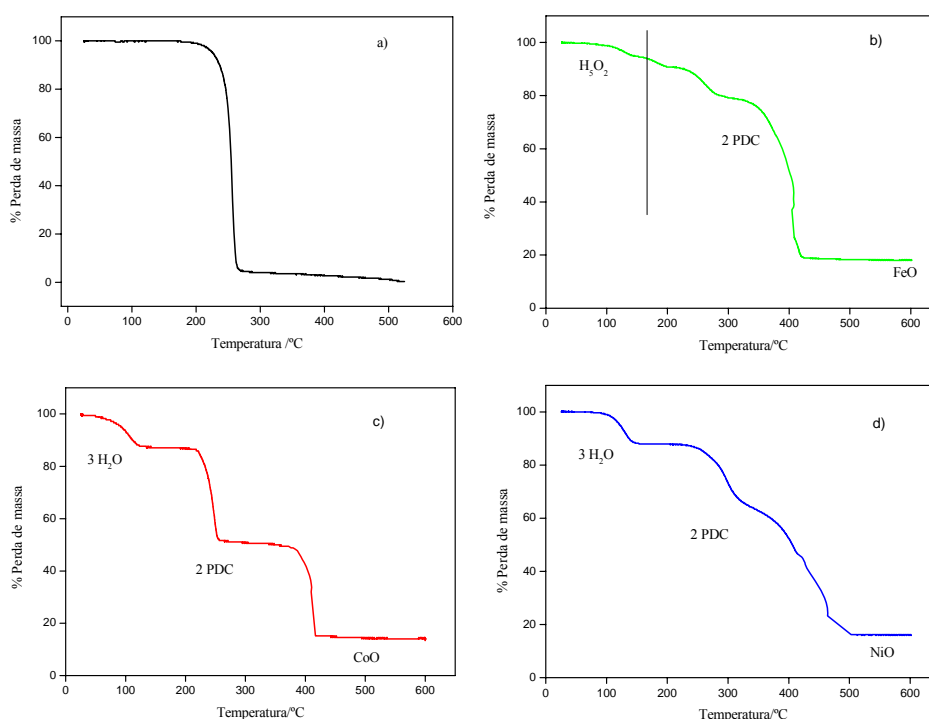


Gráfico 6 Análise termogravimétrica dos complexos em ar. a) PDC, b) complexo de ferro, c) complexo de cobalto, d) complexos de níquel

As perdas de massas subsequentes estão relacionadas a decomposição térmica dos ligantes. Segundo Vargová et al. (2004) a primeira etapa de decomposição do ligante na faixa de temperatura de 200-265°C e a segunda faixa de 385-485°C ocorre devido a quebra da ligação C-C em cada um dos ligantes e formação de dois radicais livres $\bullet C_5H_3NCOOH$. Posteriormente os radicais que foram liberados reagiram formando o ácido 3,5-dipiridil-2,6-

dicarboxílico. A temperatura mais elevada observa-se a carbonização completa da fração orgânica restante na esfera de coordenação do metal. Apenas o complexo de cobalto apresentou perdas de massas, semelhantes às descritas por Vargová et al. (2004). Nos complexos de ferro e níquel observa-se a perda contínua de massa, com algumas pequenas inflexões até a massa residual referente ao óxido do metal, confirmando que todo o ligante foi carbonizado.

4.3 Testes catalíticos

4.3.1 Decomposição do peróxido de hidrogênio

Uma das formas de avaliar de forma indireta a atividade catalítica de um catalisador do tipo redox é medindo a capacidade que o composto tem de gerar radicais $\cdot\text{OH}$ por meio da decomposição do peróxido de hidrogênio. Foram realizados os testes de decomposição de H_2O_2 utilizando-se os três complexos em meio aquoso (Gráfico 7).

Apenas o complexo de ferro mostrou-se ativo na decomposição de peróxido. Os complexos de cobalto e níquel apresentaram atividades desprezíveis sendo o mesmo observado nos testes utilizando apenas o PDC e os íons metálicos.

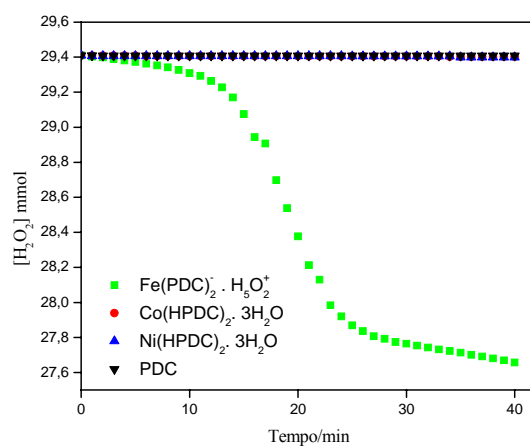


Gráfico 7 Decomposição de peróxido de hidrogênio utilizando os materiais preparados como catalisadores

A fim de investigar a eficiência do complexo de ferro comparada ao ferro (III) e PDC foi realizado um teste utilizando ambos separadamente (Gráfico 8).

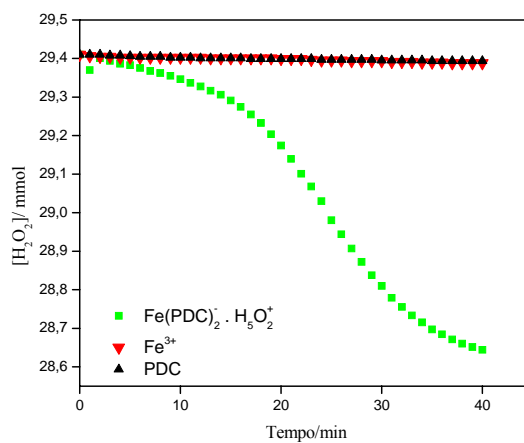


Gráfico 8 Decomposição de peróxido de hidrogênio utilizando o complexo de ferro e os precursores como catalisador

Comparando a atividade dos brancos contendo Fe^{3+} e PDC observa-se que ambos separados não são ativos na decomposição do peróxido de hidrogênio. A partir do resultado podemos confirmar que a decomposição se dá apenas na presença do complexo já que os precursores são considerados inativos quando comparado ao complexo.

A partir dos dados de decomposição do peróxido na presença do complexo de ferro foi possível observar que o processo se divide em três etapas sendo a primeira de indução ou formação da espécie ativa, seguida por uma etapa com maior atividade e finalizando com uma etapa de desativação do catalisador.

Considerando-se que o início da reação de cada etapa é uma cinética de pseudo-primeira ordem, $v_{decomp.} = k_{decomp.}[\text{H}_2\text{O}_2]$ as constantes de velocidade para o complexo (Tabela 3).

Tabela 3 Velocidade de reação da decomposição de peróxido de hidrogênio

| Etapa | k /mmol min⁻¹ | R² |
|---------------------------|---------------------------------|----------------------|
| Indução (k_1) | $3,0 \times 10^{-4}$ | 0,99 |
| Maior atividade (k_2) | $4,8 \times 10^{-3}$ | 0,99 |
| Desativação (k_3) | $4,0 \times 10^{-4}$ | 0,98 |

Foram realizadas decomposição do peróxido de hidrogênio na presença dos compostos orgânicos a fim de investigar a ocorrência de reações competitivas na decomposição do H_2O_2 (Figura 9 e 10).

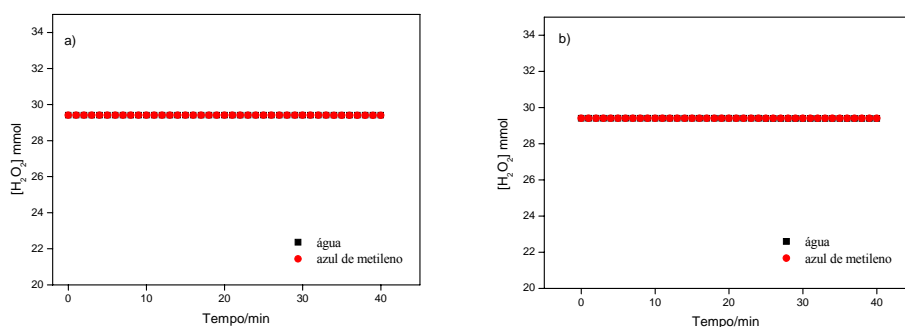


Gráfico 9 Decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de azul de metileno. a) complexo de cobalto e b) complexo de níquel

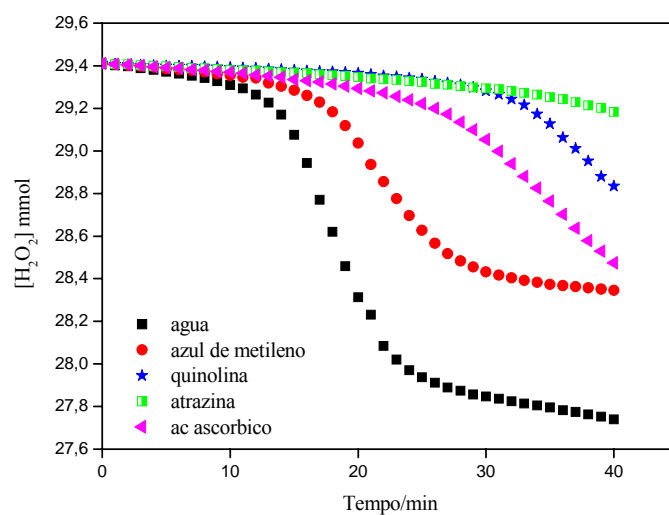


Gráfico 10 Decomposição do peróxido de hidrogênio com o complexo de ferro na presença dos compostos orgânicos

Os complexos de níquel e cobalto não apresentaram atividade alguma, nem mesmo na presença de substâncias orgânicas. Já para o complexo de ferro (Gráfico 10), observa-se uma diminuição da velocidade de formação de O_2 ,

indicando que os intermediários formados na decomposição do H_2O_2 devem estar sendo consumidos pelos compostos orgânicos. Para todas as substâncias orgânicas testadas observou-se a diminuição da velocidade de decomposição, sugerindo que o mecanismo da reação leva a formação de radicais como espécies intermediárias (LEE et al., 2001).

Não foram observadas para os compostos orgânicos utilizados variação significativa na diminuição da velocidade para a primeira etapa de reação (etapa de indução). Foram calculadas as constantes de velocidade para os compostos modelo azul de metileno (AM) e quinolina (QUI). Observa-se uma diminuição das velocidades de formação de O_2 na presença de AM e QUI que pode ser mostrada pela diminuição das constantes de velocidade para segunda etapa da reação $k_2\text{AM} = 2,7 \times 10^{-3} \text{ mmol min}^{-1}$ e $k_2\text{QUI} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mmol min}^{-1}$. Verifica-se uma diminuição de 44% e 97% na constante de velocidade para a segunda etapa da cinética de decomposição do H_2O_2 para o AM e quinolina respectivamente.

4.3.2 Oxidação do azul de metileno (AM)

4.3.2.1 Complexo de cobalto

4.3.2.1.1 Efeito de concentração do complexo

Foram realizados testes de oxidação do AM utilizando o complexo de cobalto em diferentes proporções (Gráfico 11).

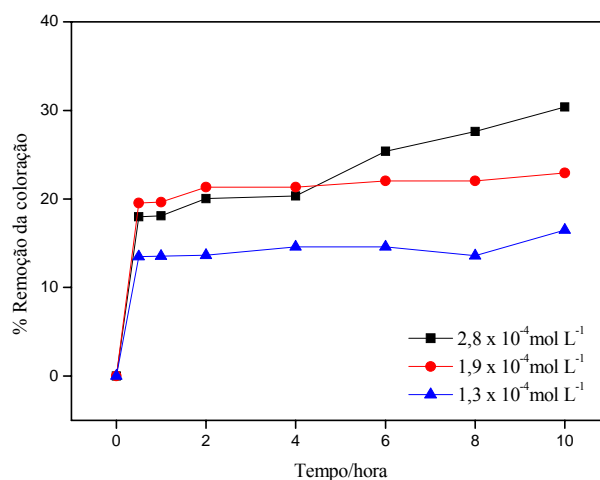


Gráfico 11 Teste de oxidação do AM na presença do complexo de cobalto. [AM] = $3,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$, pH $\sim 4,5$, T = ambiente

O complexo de cobalto apresentou baixa atividade na oxidação do AM, já que com 10 horas de reação apenas 30% da coloração foi removida. Zhang et al. (2010) utilizando compósitos de cobalto/óxido de manganésio e peroximonosulfato como oxidante com apenas 7 minutos de reação 100% de remoção da coloração do azul de metileno foi removida. Xu et al. (2011) utilizando sais de cobalto (II), carbonato de sódio e peróxido de hidrogênio removeram completamente a coloração do AM em apenas 120 minutos de reação. Ambos os experimentos foram realizados em meio básico.

4.3.2.1.2 Efeito do pH

Com base nesses dados realizamos os testes de oxidação em diferentes valores de pH (Gráfico 12).

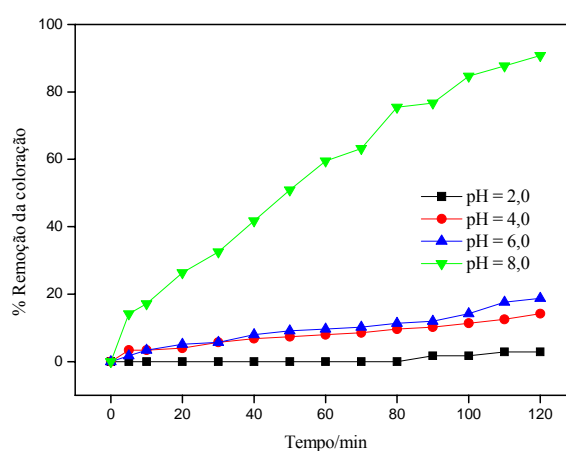


Gráfico 12 Teste de oxidação do AM em diferente valores de pH na presença do complexo de cobalto. $[AM] = 3,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{complexo}] = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$, T = ambiente

O pH influencia na reação de forma significativa com 2 horas de reação em pH 8,0 quase 100% da coloração foi removida, já em valores de pH ácido descoloração alguma foi observada. A influencia do pH do meio na eficiência do catalisador pode estar relacionada a formação da ligação Co-OH observado quando é utilizado suportes básicos (ZHANG et al., 2010). Observa-se que quando se eleva os valores de pH a atividade aumenta, esse efeito pode ser devido a formação da ligação Co-OH responsável pela ativação do peróxido hidrogênio e formação dos radicais hidroxila.

4.3.2.1.3 Efeito da concentração inicial de H_2O_2

Foi avaliado o efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na remoção da coloração de azul de metileno utilizando o complexo de cobalto em pH 8,0 (Gráfico 13).

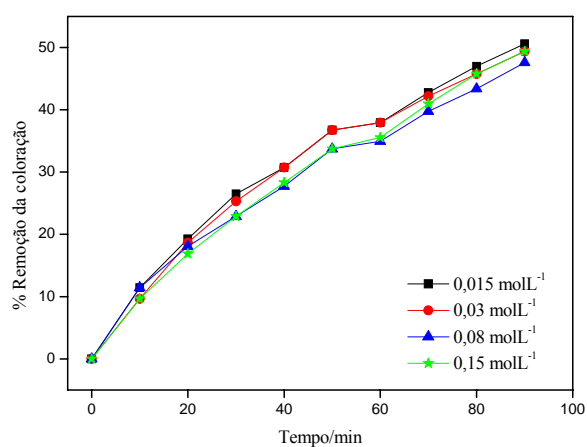


Gráfico 13 Teste de oxidação do AM em diferentes $[\text{H}_2\text{O}_2]$ na presença do complexo de cobalto. $[\text{AM}] = 3,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{complexo}] = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 8,0, T = ambiente

O excesso de peróxido de hidrogênio pode diminuir a eficiência da reação, já que os radicais gerados no meio podem reagir com o H_2O_2 . Para as concentrações de peróxido de hidrogênio utilizadas não foram observadas diferença significativa na remoção da coloração.

4.3.2.2 Complexo de níquel

4.3.2.2.1 Efeito da concentração do complexo

Os testes de oxidação do azul de metileno utilizando o complexo de níquel, em diferentes concentrações, estão no Gráfico 14. O complexo de níquel mostrou-se pouco ativo na oxidação do AM. Após 10 horas de reação observa-se que apenas um pouco mais 20 % da coloração foi removida.

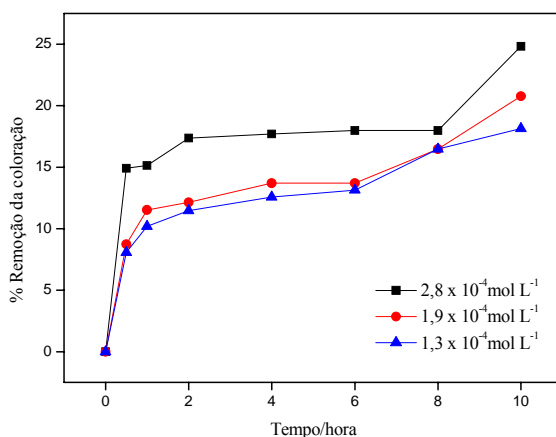


Gráfico 14 Teste de oxidação do AM na presença do complexo de níquel. $[\text{AM}] = 3,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} \sim 4,5$, $T = \text{ambiente}$

4.3.2.2.2 Efeito do pH

A fim de verificar a influencia do pH na descoloração do AM na presença do complexo de níquel foram realizados testes e foi observado que o pH não influenciou significativamente na porcentagem de descoloração, embora, em pH ácido o resultado mostrou-se um pouco melhor comparado ao básico (Gráfico 15).

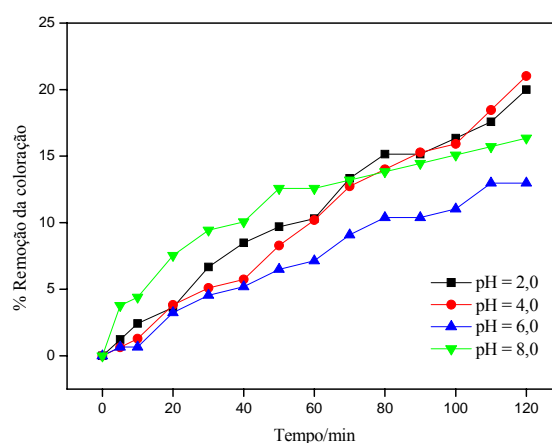


Gráfico 15 Teste de oxidação do AM em diferentes valores de pH na presença do complexo de níquel. $[AM] = 3,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{complexo}] = 3,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$, $T = \text{ambiente}$

Os resultados observados mostram que o pH não influencia a atividade do complexo de níquel na descoloração oxidativa do AM. Ao contrário do observado por Bokare et al. (2008), que utilizaram nanopartículas de ferro e níquel na descoloração de um corante do tipo azo e observaram que a atividade do catalisador aumenta com a diminuição do pH.

4.3.2.3 Complexo de ferro

Os testes iniciais de oxidação do azul de metileno estão mostrados no Gráfico 16.

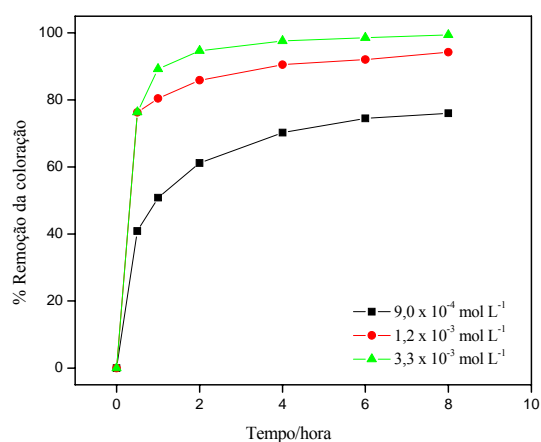


Gráfico 16 Teste de oxidação do AM na presença do complexo de ferro [AM] = $3,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$, pH $\sim 4,5$, T = ambiente

O complexo de ferro foi mais ativo, que os complexos de cobalto e níquel. Com apenas uma hora de reação praticamente 100% da coloração foi removida. Sendo o complexo de ferro mais ativo que os demais, o foco desse trabalho foi dado às reações utilizando-se o complexo Fe-PDC.

4.3.2.3.1 Efeito do pH

No Gráfico 17 são apresentados as curvas de remoção da coloração do AM com H_2O_2 na presença do complexo de ferro em função do pH do meio reacional.

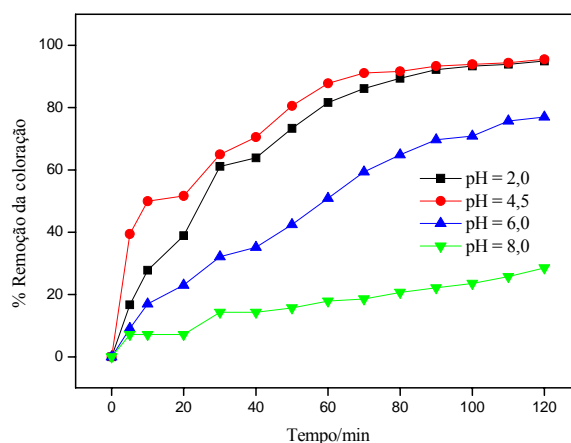


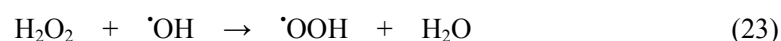
Gráfico 17 Efeito do pH na oxidação do AM. $[AM] = 3,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$; $[complexo] = 6,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, T = ambiente

Para valores de pH entre 2,0 a 4,5 observa-se que em 60 minutos de reação mais 80% da coloração foi removida. Em valores de pH superiores a 4,5 ocorre a diminuição da atividade e em valores de pH alcalino a remoção da coloração é inferior a 20% no mesmo intervalo de tempo. A diminuição da atividade do complexo em valores de pH superiores a 4,5 pode estar relacionado com a hidroxilação do ferro no complexo, porém nenhuma espécie desse tipo foi observada por ESI/MS.

Vale ressaltar que não foi feita adição de ácido no pH = 4,5 sendo esse considerado natural, ou seja, após a adição do complexo na solução de AM (pH $\sim 7,0$) ocorre uma redução do pH. Embora o pH do meio reacional seja ácido é superior aos utilizados nas reações de Fenton convencional em que o pH varia entre 2 e 3 (DUTTA et al., 2001).

4.3.2.3.2 Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio

A concentração de peróxido de hidrogênio é um parâmetro importante na reação de oxidação. O excesso de peróxido no meio reacional pode influenciar na velocidade da reação, pois pode atuar como um agente sequestrador do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) formando o radical hidroperóxido ($\cdot\text{OOH}$) diminuindo a eficiência do processo (Equação 23).



O Gráfico 18 abaixo mostra a relação da degradação do corante em função da concentração do H_2O_2 .

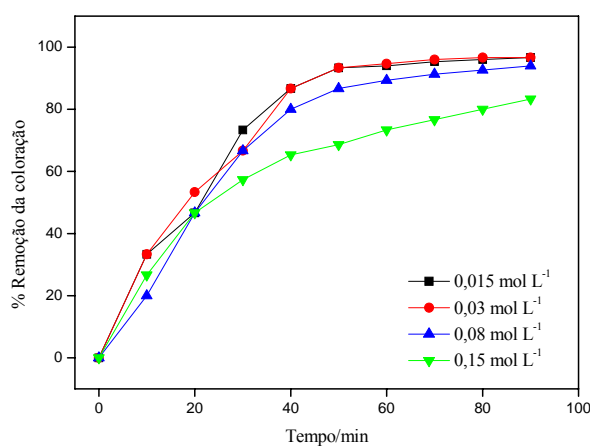


Gráfico 18 Teste de oxidação do AM em diferentes $[\text{H}_2\text{O}_2]$ na presença do complexo de ferro. $[\text{AM}] = 3,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{complexo}] = 6,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 4,5$, $T = \text{ambiente}$

Observa-se que somente após 20 min de reação e para as concentrações menores de peróxido há uma redução apreciável da remoção da coloração. O excesso de peróxido no meio reacional favorece reações de auto-decomposição deste reagente e de sequestro de radical hidroxila gerando radicais com menor poder oxidante e conseqüentemente diminuição da remoção da coloração. Foram realizados testes utilizando apenas o complexo sem peróxido e não foi observada atividade alguma.

4.3.2.3.3 Efeito da temperatura

Outro parâmetro avaliado foi a influência da temperatura na oxidação do AM. Observa-se que à medida que a temperatura aumenta a velocidade de oxidação do corante também aumenta (Gráfico 19 e Tabela 4).

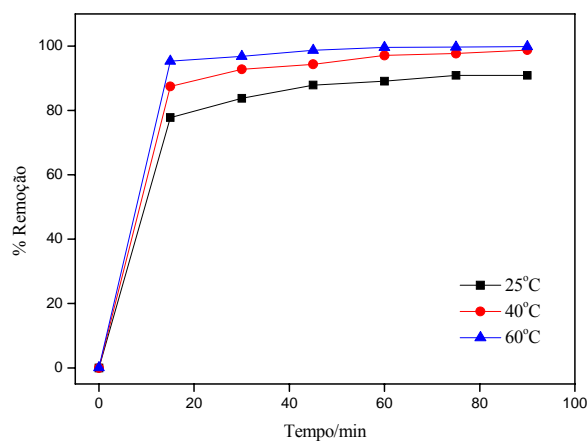


Gráfico 19 Influência da temperatura na oxidação do AM. [complexo] = $8,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, [AM] = $8,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, [H₂O₂] = $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 4,5

Tabela 4 Relação da Temperatura com a velocidade inicial de descoloração

| T/°C | k* /min ⁻¹ |
|------|-----------------------|
| 25 | 0,02232 |
| 40 | 0,04147 |
| 60 | 0,06576 |

*Os valores de k foram calculados considerando que a velocidade de descoloração é uma cinética de pseudo primeira ordem.

O aumento da temperatura implica no aumento da velocidade obedecendo claramente a dependência da constante cinética com a temperatura (Lei de Arrhenius).

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (24)$$

Em que A é o fator pré-exponencial (s⁻¹), E_a é a energia de ativação aparente (kJ mol⁻¹), R é a constante universal para gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹) e T é a temperatura (K).

Conhecido os valores de k para as diferentes temperatura é possível calcular a E_a através da equação 25:

$$\ln k = \ln A - (E_a/RT) \quad (25)$$

O valor da energia de ativação encontrada para a reação foi de 25,29 KJ mol⁻¹ valor próximo ao encontrado por Fu, Wang e Tang (2010) para descoloração do utilizando o Fenton clássico (31,98 KJ mol⁻¹).

4.3.2.3.4 Efeito da concentração inicial de catalisador

Observa-se uma maior velocidade de descoloração do AM com o aumento da concentração do complexo (Gráfico 20). No processo Fenton e em suas variações, o Ferro é responsável por catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio para a geração do radical hidroxila e obviamente quanto mais ferro estiver no meio reacional, mais rápida será essa reação (SANTOS, 2008).

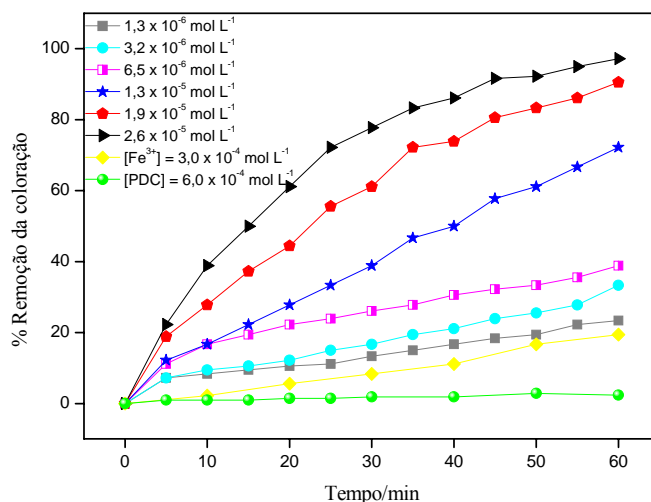


Gráfico 20 Efeito da concentração do complexo Ferro-PDC na oxidação do azul de metileno. $[AM] = 3,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$; pH = 4,5; T = 25°C

Foram realizados testes com os precursores ferro(III) e PDC, em concentrações superiores a utilizada nas reações com o complexo Fe-PDC, porém não foram observadas atividades consideráveis na descoloração do AM. Com 60 minutos de reação quase 100% da coloração foi removida utilizando concentrações maiores de complexo. Considerando-se que o número de ciclos

catalíticos, *turnover*, (razão entre o número de moles dos produtos pelo número de moles do catalisador) para as reações de Fenton é da ordem de 2 a 3 (GUERREIRO, 1998) o complexo mostra-se efetivo na oxidação do AM podendo chegar a um *turnover* próximo de 40.

Considerando-se que a velocidade de descoloração em função da concentração do complexo é uma cinética de pseudo primeira ordem, mantendo-se a concentração do complexo e a concentração de radicais $\bullet\text{OH}$ constantes pode-se aplicar a equação 26:

$$d[\text{AM}]/[\text{AM}] = -kdt \quad (26)$$

Integrando-se a equação diferencial 26 e considerando-se a concentração inicial do complexo Fe-PDC calcula-se os valores k (equação 27):

$$\ln[\text{AM}] = -kt + \ln[\text{AM}]_0 \quad (27)$$

no qual temos $[\text{AM}]$ é a concentração de AM no tempo t (mol L^{-1}) e $[\text{AM}]_0$ é a concentração inicial de AM (mol L^{-1}), k é a constante de pseudo primeira ordem (min^{-1}) e t é o tempo de reação (min). Com o aumento da concentração inicial do complexo de $1,3 \times 10^{-6}$ mol para $1,3 \times 10^{-5}$ mol há um aumento na constante de velocidade (k) de $3,8 \times 10^{-3}$ para $2,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (Tabela 5) o que confirma que com o aumento da concentração do complexo ocorre um aumento na velocidade de descoloração do AM. O aumento da velocidade de descoloração está relacionado com o aumento na concentração dos radicais hidroxila, já que a velocidade de reação está relacionada ao número de radicais gerados no meio reacional.

Tabela 5 Relação da concentração inicial de complexo com a velocidade inicial de descoloração

| [complexo] /mol L ⁻¹ | k /min ⁻¹ | R ² |
|--|------------------------|----------------|
| 1,3 x 10 ⁻⁶ | 3,8 x 10 ⁻³ | 0,96 |
| 3,2 x 10 ⁻⁶ | 5,7 x 10 ⁻³ | 0,97 |
| 6,5 x 10 ⁻⁶ | 6,8 x 10 ⁻³ | 0,95 |
| 1,3 x 10 ⁻⁵ | 2,0 x 10 ⁻² | 0,98 |
| 1,9 x 10 ⁻⁵ | 3,7 x 10 ⁻² | 0,98 |
| 2,6 x 10 ⁻⁵ | 5,6 x 10 ⁻² | 0,98 |
| [Fe ³⁺] = 3,0 x 10 ⁻⁴ | 3,6 x 10 ⁻³ | 0,97 |
| PDC = 6,0 x 10 ⁻⁴ | 2,1 x 10 ⁻⁴ | 0,9 |

4.4 Avaliação dos produtos de oxidação do AM por espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS)

Foi avaliada a eficiência do catalisador de ferro na oxidação do AM. Os produtos intermediários foram monitorados por espectrometria de massas com ionização por electrospray (Gráfico 21).

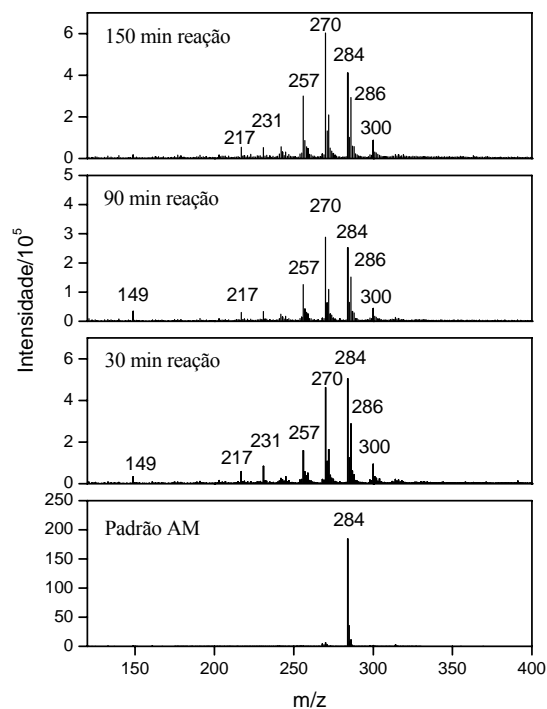


Gráfico 21 Espectros de massas por ionização com electrospray no monitoramento das reações de oxidação do AM. [complexo] = $7,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, [AM] = $7,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, [H₂O₂] = $0,15 \text{ mol L}^{-1}$; T = 25°C

O espectro da solução padrão do AM apresentou somente um sinal $m/z = 284$, correspondente a estrutura catiônica do AM. Após 30 minutos de reação observa-se a formação de intermediários hidroxilados ($m/z = 300$) e produtos de quebra. Não foi observado o desaparecimento do sinal referente ao padrão, mas com 150 min de reação ocorre uma diminuição significativa no sinal $m/z = 284$ e aumento da intensidade do sinal $m/z = 270$ que se refere a degradação da estrutura (SILVA et al., 2009).

As possíveis estruturas dos intermediários formados na reação estão relacionadas na Figura 7.

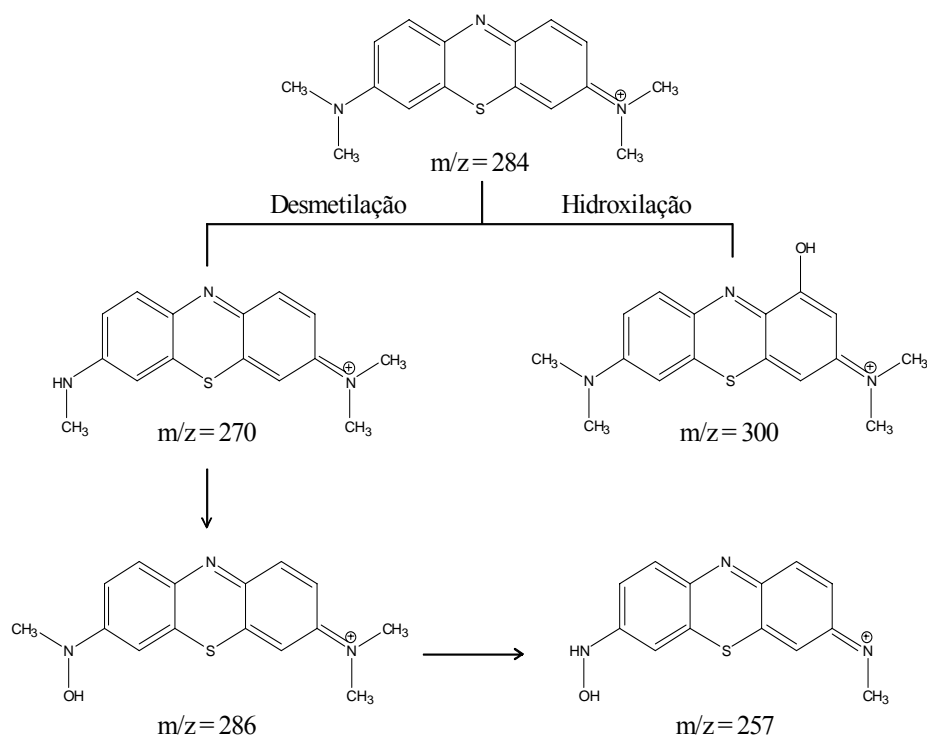


Figura 7 Esquema ilustrativo das possíveis estruturas intermediárias da oxidação da azul de metileno

As estruturas propostas para o AM podem ser determinadas a partir de cálculos teóricos em nível de DFT, que determinam a menor energia livre de Gibbs para a estrutura. Cálculos utilizando a energia livre de Gibbs relativa, em trabalhos anteriores, realizados para o sinal $m/z = 300$ mostraram que a hidroxila entra preferencialmente no carbono 2 por ser mais estável que as posições 3 e 5 (Figura 8) (CARVALHO, 2009; OLIVEIRA, et al., 2007).

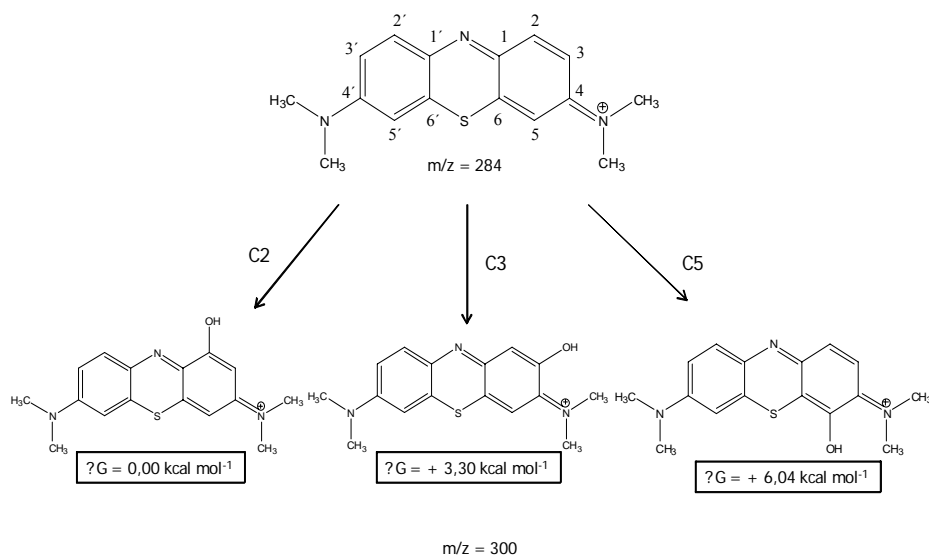


Figura 8 Possíveis estruturas referente ao sinal $m/z = 300$
 Fonte: Adaptado de CARVALHO, 2009

4.5 Teste de reutilização do catalisador

Foi realizado um teste para verificar o número de ciclos durante sucessivas adições de AM na solução (Gráfico 22). O teste foi realizado monitorando-se a descoloração do AM. Removida 50% da coloração era adicionado nova porção de AM para se restabelecer a concentração inicial.

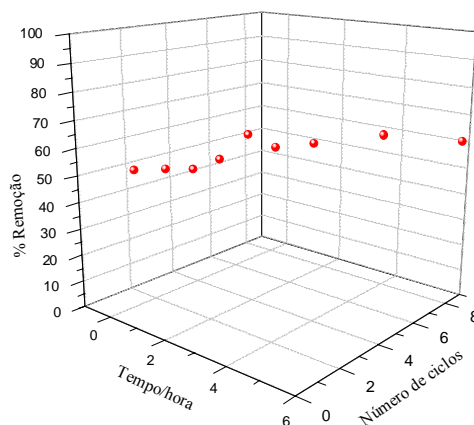


Gráfico 22 Oxidação do AM em reações consecutivas. $[\text{complexo}] = 2,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{AM}] = 3,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$

Foi possível observar 9 ciclos de reação, sendo que no nono ciclo a coloração do AM foi completamente removida em um tempo total de aproximadamente 10 horas de reação. Nos primeiros ciclos de reação a coloração é removida com apenas 15 minutos de reação, entretanto a partir do sexto ciclo esse tempo aumenta o que pode estar relacionado com a desativação do catalisador. Foi adicionado AM após o nono ciclo, mas foi observada baixa atividade. A baixa atividade pode estar relacionada à hidroxilação do complexo, tanto do centro metálico como a degradação do ligante, tornando-o inativo.

4.6 Testes de oxidação da quinolina

Foram realizados os testes de oxidação da quinolina em diferentes valores de pH a fim de verificar a influência do pH no meio reacional. Os valores de pH testados foram 2, 5 e 7, sendo 5 o pH sem adição de ácido ou base.

Para os valores de pH testados foram observados intermediários hidroxilados (Gráfico 23). A reação em pH ~5 mostrou-se mais eficiente, apresentando um maior número de produtos hidroxilados e uma redução significativa na intensidade do sinal m/z 130 referente a quinolina quando comparada as demais reações.

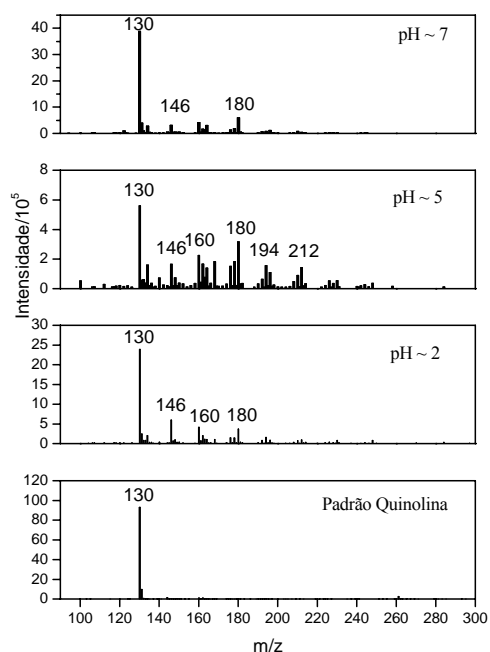


Gráfico 23 Espectros de massas por ionização com electrospray no monitoramento das reações de oxidação da quinolina em diferentes valores de pH. Tempo de reação = 180 minutos, [complexo] = $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, [quinolina] = $7,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

Para valores de pH maiores do que 7 não foram observados resultados significativos o que pode estar relacionado com a hidroxilação do complexo, tornando-o inativo.

Definido o pH ideal para oxidação da quinolina foi realizado a cinética de reação e o resultado monitorado por espectrometria de massas. O sinal m/z 130 é referente a quinolina protonada. Após 60 minutos de reação observa-se a formação de intermediários (Gráfico 24) e uma redução no sinal m/z referente ao padrão. Com 240 min de reação observa-se a predominância de produtos hidroxilados e intensa redução no sinal m/z 130.

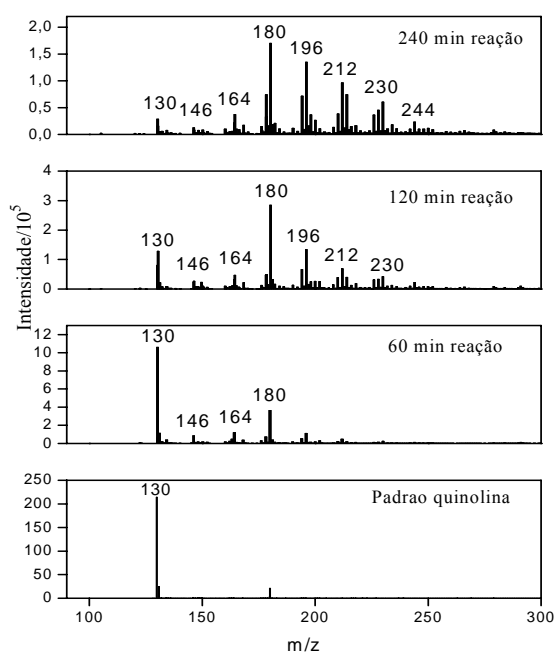


Gráfico 24 Espectros de massas por ionização com electrospray no monitoramento das reações de oxidação da quinolina. [complexo] = $1,3 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, [quinolina] = $1,9 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, [H₂O₂] = 0,15 mol L⁻¹, pH = 4,5, T = 25°C

Foram observados apenas sinais referentes a hidroxilações sucessivas como m/z 146, 180, 212 entre outros. Não foram observados produtos referentes a quebra da estrutura. A presença de produtos hidroxilados sugere que o mecanismo de oxidação da quinolina ocorre via formação de radicais hidroxila, como observado para o AM.

As estruturas dos possíveis intermediários de reação estão mostradas na Figura 9.

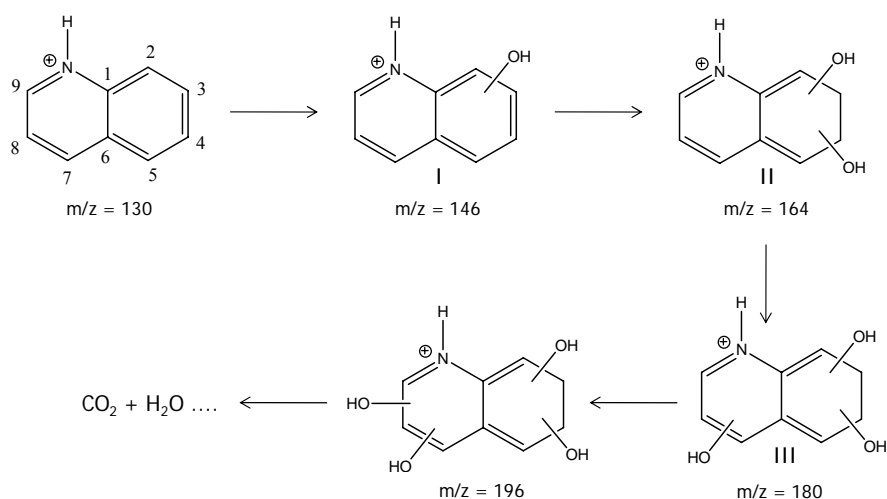


Figura 9 Representação das estruturas propostas para os intermediários para oxidação da quinolina

Cálculos teóricos sobre os possíveis produtos de oxidação possibilitam obter informações sobre a estabilidade das estruturas. As hidroxilas geradas em solução podem entrar em qualquer posição do anel. O cálculo da energia livre de Gibbs para os intermediários foi realizado pelo método implementado no pacote Gaussian 98. Os valores resultantes da energia são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 A energia livre de Gibbs (kcal mol⁻¹). Cálculos dos intermediários I, II e III em B3LYP/6-31G (d, p)

| Composto I | | | |
|---------------------|--------------|--------------|---------------------|
| (2)/1.88 | (3)/2.26 | (4)/3.38 | (5)/1.50 |
| (7)/0 | (8)/6.01 | (9)/3.75 | (N)/29.71 |
| Composto II | | | |
| (2,1)/36,90 | (2,3)/12,53 | (2,4)/10,69 | (2,5)/8,33 |
| (2,6)/39,5 | (2,7)/36,00 | (2,8)/27,39 | (2,9)/21,04 |
| (2,N)/92,04 | (3,1)/23,75 | (3,2)/12,53 | (3,4)/3,34 |
| (3,5)/3,72 | (3,6)/33,31 | (3,7)/27,74 | (3,8)/19,30 |
| (3,9)/14,16 | (3,N)/93,94 | (4,1)/33,86 | (4,2)/5,08 |
| (4,3)/5,69 | (4,5)/15,91 | (4,6)/42,85 | (4,7)/39,85 |
| (4,8)/30,15 | (4,9)/21,62 | (4,N)/89,88 | (5,1)/25,43 |
| (5,2)/7,67 | (5,3)/10,63 | (5,6)/34,12 | (5,7)/30,65 |
| (5,8)/22,18 | (5,9)/14,53 | (5,N)/93,09 | (7,1)/25,85 |
| (7,2)/0,00 | (7,3)/7,10 | (7,4)/8,19 | (7,5)/8,31 |
| (7,6)/48,71 | (7,8)/8,81 | (7,9)/7,26 | (7,N)/96,81 |
| (8,1)/38,88 | (8,2)/9,63 | (8,3)/15,36 | (8,4)/14,89 |
| (8,5)/12,05 | (8,6)/37,78 | (8,7)/34,57 | (8,9)/29,39 |
| (8,N)/93,80 | (9,1)/23,25 | (9,2)/4,62 | (9,3)/8,23 |
| (9,4)/8,56 | (9,5)/6,07 | (9,6)/40,30 | (9,7)/35,78 |
| (9,8)/30,03 | (9,N)/91,54 | (N,1)/72,08 | (N,2)/47,04 |
| (N,3)/52,64 | (N,4)/53,47 | (N,5)/50,90 | (N,6)/79,77 |
| (N,7)/76,91 | (N,8)/65,60 | (N,9)/57,99 | |
| Composto III | | | |
| (7,2,N)/90,67 | (7,2,3)/2,38 | (7,2,4)/0,47 | (7,2,5)/0,00 |
| (7,2,8)/2,91 | (7,2,9)/1,31 | | |

De acordo com os dados da Tabela 6, pode-se observar que o grupo hidroxila na posição C7 (intermediário **I**) é de cerca de 1,50 e 1,88 kcal mol⁻¹,

por exemplo, mais estável do que a alternativa **I** (5) e **I** (2), respectivamente. Esses resultados evidenciam que o local preferencial para a reação com o grupo OH, no processo Fenton, é a posição 7 (C7) da estrutura da quinolina, resultando em um fragmento intenso correspondente a $m/z = 146$. Depois disto, o caminho da reação pode ainda envolver outras hidroxilações.

A partir dos resultados de energia livre de Gibbs, a segunda hidroxilação seria mais provável ocorrer na posição 2, gerando **II** (7,2), o que resulta em um fragmento intenso correspondente a $m/z = 164$. Entretanto, durante as hidroxilações há a possibilidade de a reação ocorrer por adição (TS-I) ou por substituição (TS-II), como evidenciado na Figura 10. Esse primeiro caminho de reação pode ocorrer no processo Fenton homogêneo em meio ácido. Assim objetivando investigar a cinética preferencial de formação, fiz-se cálculos para os caminhos. De acordo com os cálculos de estado de transição a diferença de energia entre estes dois caminhos é de $+0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, um valor muito baixo, não implicando em diferença significativa entre as duas possibilidades.

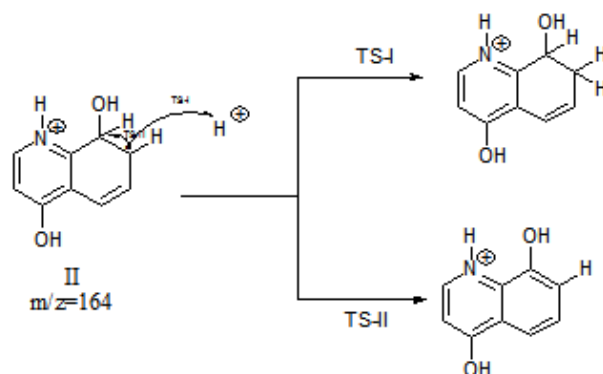


Figura 10 Esquema com intermediário $m/z=164$ proposto para oxidação da quinolina

De acordo com os resultados teóricos a terceira hidroxilação seria na posição 5, formando **III** (7,2,5), que resulta em um fragmento intenso correspondente a $m/z = 180$. A partir desses resultados teóricos, o composto **III** é estável e pode ser detectado experimentalmente. A partir dos cálculos foi possível propor o seguinte mecanismo (Figura 11) para oxidação da quinolina.

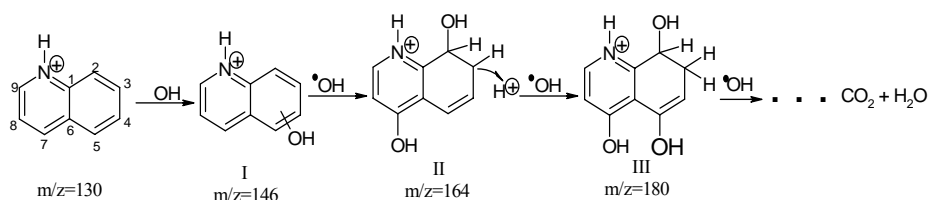


Figura 11 Mecanismo proposta para oxidação da quinolina utilizando complexo de ferro

4.7 Estudo teórico do catalisador

A fim de esclarecer o mecanismo de atuação do complexo de ferro e compreender sua influência na produção de radicais hidroxilas (Figura 12a), estudou-se a conformação preferencial em solução do complexo Fe-PDC por meio de cálculos de curva de energia potencial (Figura 12b).

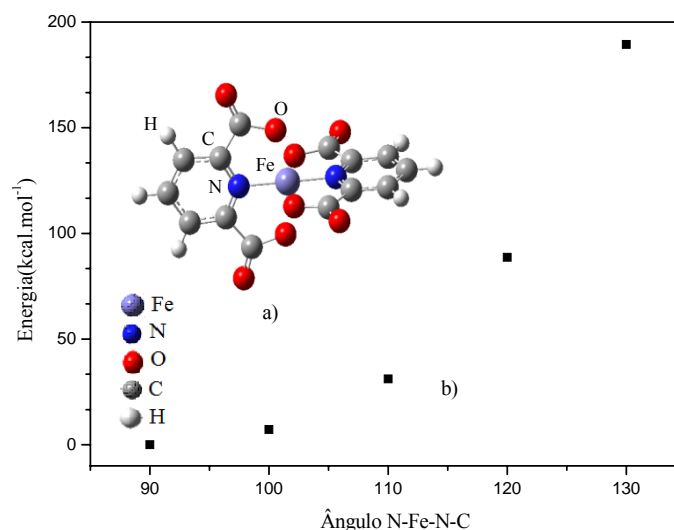
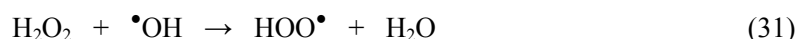
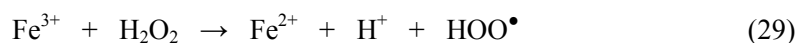


Figura 12 a) Representação da estrutura do Fe-PDC e b) Curva de Energia Potencial (CEP) do catalisador

Com os cálculos da curva de energia potencial (CEP) percebeu-se que a ligação entre o metal e o oxigênio são relativamente fracas, mantendo-se basicamente por atração eletrostática. Este fato ajuda a explicar e a racionalizar a formação do radical hidroxila, no meio reacional, pois uma pequena variação no ângulo diedro N-Fe-N-C, baixo custo energético de acordo com o CEP, permite a ligação direta entre o peróxido de hidrogênio do meio reacional com o metal do complexo.

Nas reações de oxidação utilizando peróxido de hidrogênio e ferro, como catalisadores podem ocorrer diversas reações dependendo da espécie de ferro presente no meio reacional. Algumas das reações estão mostradas nas equações abaixo:





Como observado, a partir das equações, o peróxido quando reage com Fe^{2+} forma o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) altamente reativo ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$) já quando a espécie presente no meio é Fe^{3+} é formado o radical hidroperóxido (HOO^\bullet) que apresenta menor potencial oxidante ($E^\circ = 1,7 \text{ V}$), mas tem um importante papel de regenerar o ciclo catalítico.

Nas reações de oxidação utilizando o complexo de ferro, inicialmente ocorre uma distorção na estrutura do catalisador, permitindo a formação do complexo hidroperoxo e posterior redução do ferro (III) presente na estrutura a ferro (II), e a partir daí se inicia o ciclo catalítico. A etapa de redução do ferro, que chamamos de etapa de indução, pode ser observada experimentalmente na decomposição do peróxido de hidrogênio (Gráfico 8). Nesta etapa, a velocidade de reação é menor, pois está sendo formada a espécie ativa responsável pela propagação da reação (segunda etapa). Desta forma, com os referidos resultados foi possível determinar a formação dos radicais hidroxilas por meio do seguinte mecanismo (Figura 13).

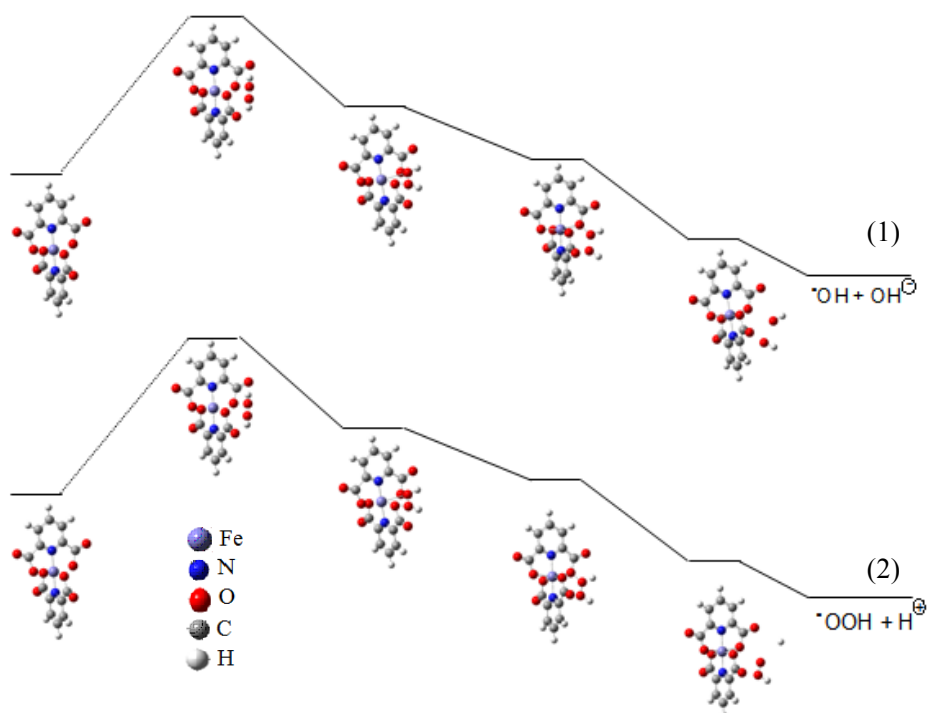


Figura 13 Ciclo catalítico proposto, modelo de estruturas

De acordo com os cálculos, conclui-se que a primeira (formação do radical $\cdot\text{OH}$) é mais estável termodinamicamente. Assim, o mecanismo que melhor descreve a oxidação dos compostos é a que envolve a formação do radical hidroxila, porém deve-se ressaltar que ocorre primeiramente a redução do ferro presente na estrutura do catalisador.

Não foi possível avaliar por cálculos teóricos a etapa de desativação do catalisador. Mas, tendo em vista, que as ligações entre o ferro e o oxigênio são lábeis, pode estar ocorrendo a hidroxilação do ferro, mas não foi possível

confirmar essa hipótese já que não foram observados esses produtos utilizando a espectrometria de massas.

Como mostrado nos cálculos teóricos, nas reações de oxidação utilizando o complexo de ferro ocorre uma distorção na ligação ferro-oxigênio para redução do ferro e propagação da reação. Desta forma, realizamos alguns testes com a formação do complexo sendo sintetizado *in situ* para verificar se o comportamento é semelhante ao complexo isolado.

4.8 Aplicações do complexo de ferro (III) - PDC *in situ*

Foram realizados testes utilizando-se o complexo de ferro sintetizado *in situ* para verificar sua eficiência na oxidação do AM. Inicialmente foi verificado se realmente ocorre a formação do complexo *in situ*. Foi feito um teste injetando-se no espectrômetro de massas ESI-MS uma solução contendo ferro (III) e PDC (Gráfico 25).

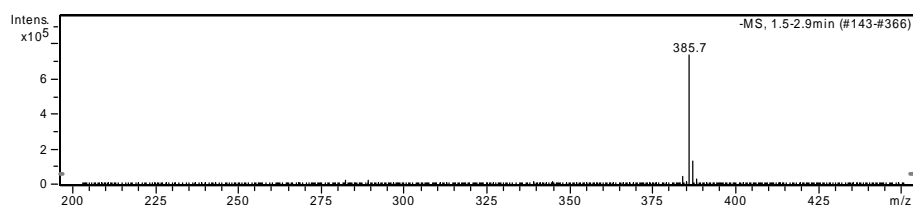


Gráfico 25 Espectro de masas do ferro (III) – PDC sintetizado *in situ*

O sinal m/z 386 observado foi o mesmo encontrado para o complexo sólido confirmando assim que o complexo pode ser sintetizado *in situ*.

Após a confirmação da síntese *in situ* foram realizados testes de oxidação dos compostos orgânicos.

4.8.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio

Foi realizada a decomposição do H_2O_2 na presença de água e azul de metileno (Gráfico 26).

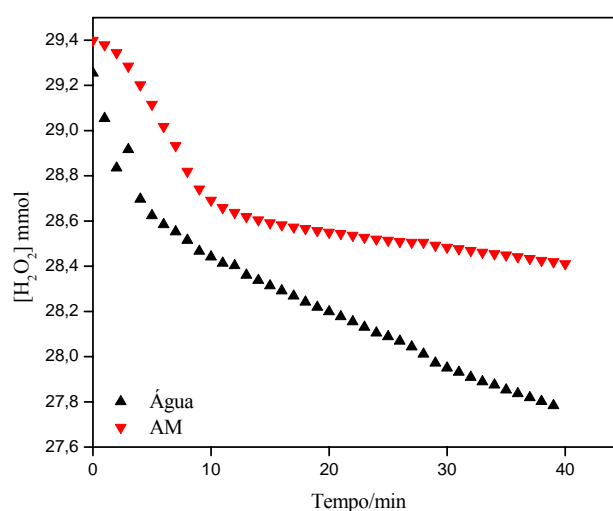


Gráfico 26 Decomposição do H_2O_2 na presença do complexo Fe (III) e PDC formado *in situ*

Na decomposição do H_2O_2 utilizando o complexo *in situ* observam-se apenas duas etapas não sendo observada a etapa de indução. As constantes de velocidades para o composto gerado *in situ* foram etapa 2: $k_2 = 7,2 \times 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}$ e a etapa 3: $k_3 = 1,1 \times 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}$. A partir dos cálculos das velocidades observa-se que o complexo preparado *in situ* apresenta constantes de velocidades superiores às observadas para o material isolado, o que mostra o maior atividade em degradar o peróxido de hidrogênio quando a espécie é gerada *in situ*.

Observa-se a diminuição da velocidade de formação de O_2 (constantes de velocidade da reação, $k_2 = 0,0011$ e $k_3 = 0,0003 \text{ mmol min}^{-1}$), na presença do AM, indicando que os intermediários formados na decomposição do H_2O_2 devem estar sendo consumidos pelo AM presente na reação. Assim, verifica-se uma diminuição de 57% para a segunda etapa da cinética de decomposição do H_2O_2 . Essa diminuição na velocidade de decomposição sugere um mecanismo com a formação de radicais como espécies intermediárias.

O fato de não observar a etapa de indução sugere que, para o composto isolado, a formação da espécie ativa deve ser mais lenta devido ao menor acesso do peróxido de hidrogênio ao centro metálico, pois na etapa de indução deve ocorrer primeiramente um processo de dissolução e solvatação do complexo Fe-PDC. No caso das espécies serem formadas *in situ*, a etapa de indução não seria necessária, pois não há tempo para a cristalização do complexo.

4.8.2 Oxidação do AM utilizando Fe-PDC *in situ*

4.8.2.1 Efeito do pH

No Gráfico 27 são apresentados as curvas de remoção da coloração do AM com H_2O_2 na presença do catalisador em função do pH do meio reacional.

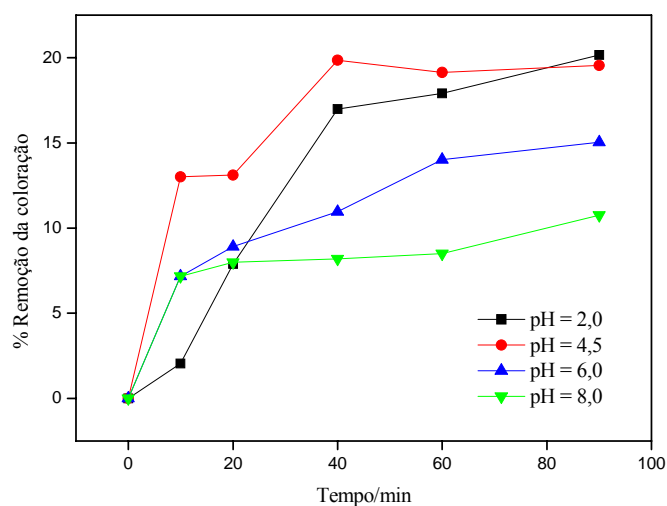


Gráfico 27 Efeito do pH na oxidação do AM com complexo *in situ*. $[AM] = 1,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$; $[Fe^{3+}] = 3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $[PDC] = 6,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ T = ambiente

O complexo *in situ* mostrou-se mais ativo para valores de pH entre 2,5 a 4,5 o mesmo observado para o complexo sólido. Em valores de pH básico ocorre a diminuição da atividade fato esse que pode estar relacionado desativação pela hidroxilação do ferro no complexo.

4.8.2.2 Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio complexo *in situ*

O Gráfico 28 abaixo mostra a relação da degradação do corante em função da concentração do H_2O_2 .

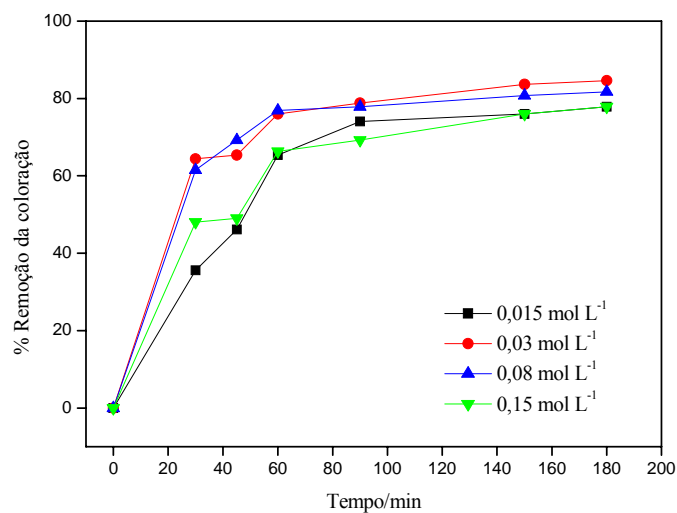


Gráfico 28 Teste de oxidação do AM em diferentes $[H_2O_2]$ na presença do complexo *in situ*. $[AM] = 1,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[Fe^{3+}] = 3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $[PDC] = 6,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ T = ambiente

Para a reação *in situ* observa-se que o excesso de peróxido de hidrogênio não influenciou de na remoção da coloração. As concentrações não foram suficientes para que ocorressem reações competitivas entre o peróxido e os radicais gerados no meio.

4.8.2.3 Efeito da temperatura na oxidação do AM com complexo *in situ*

A influência da temperatura na oxidação do AM utilizando o complexo *in situ* também foi avaliada. A medida que a temperatura aumenta a velocidade de descoloração do corante também aumenta (Gráfico 29 e Tabela 7).

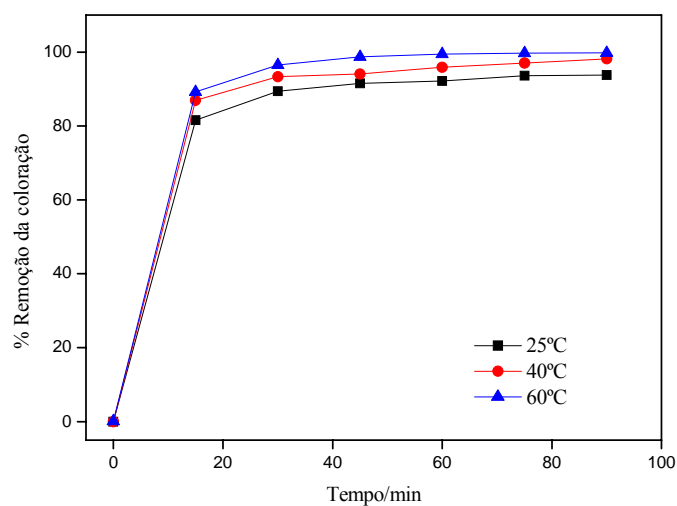


Gráfico 29 Influência da temperatura na oxidação do AM. $[\text{Fe}^{3+}] = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{PDC}] = 6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{AM}] = 8,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 4,5$

Tabela 7 Relação da Temperatura com a velocidade inicial de descoloração

| T/°C | k^*/min^{-1} |
|------|-----------------------|
| 25 | 0,02556 |
| 40 | 0,03672 |
| 60 | 0,0658 |

*Os valores de k foram calculados considerando-se que a velocidade de descoloração é uma cinética de pseudo primeira ordem

O valor da energia de ativação encontrada para a reação foi de 22,38 KJ mol^{-1} valor inferior ao complexo sólido (25,29 KJ mol^{-1}).

4.8.2.4 Efeito da concentração inicial de catalisador

Observa-se uma maior velocidade de descoloração do AM com o aumento da concentração do complexo (Gráfico 30). A concentração do ligante é o dobro da utilizada para o ferro (III).

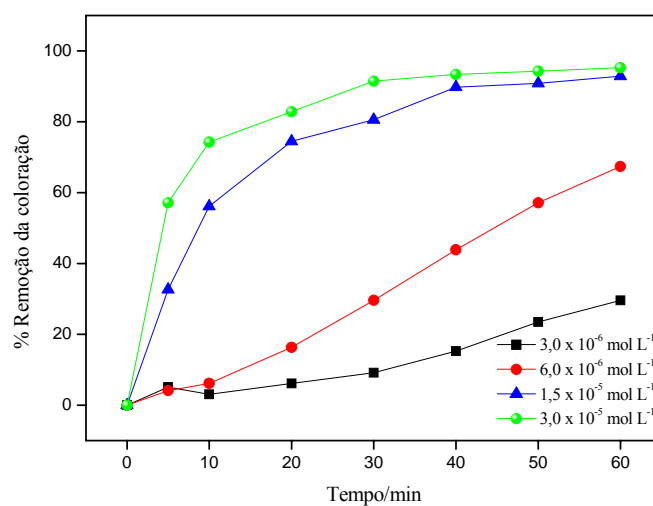


Gráfico 30 Efeito da concentração do complexo *in situ* na oxidação do azul de metileno. $[AM] = 1,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$; $pH = 4,5$; $T = 25^\circ C$

Com apenas 30 minutos de reação quase toda a coloração foi removida utilizando concentrações maiores $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do complexo. O complexo preparado *in situ* mostrou-se mais eficiente que o complexo sólido na remoção da coloração do AM utilizando as mesmas proporções.

Os valores das constantes de velocidade (Tabela 8) confirmam que quanto maior a concentração do complexo maior a velocidade de descoloração do composto.

Tabela 8 Relação da concentração inicial de complexo com a velocidade inicial de descoloração

| [complexo] /mol L ⁻¹ | k /min ⁻¹ | R ² |
|---------------------------------|------------------------|----------------|
| 3,0 x 10 ⁻⁶ | 5,4 x 10 ⁻³ | 0,91 |
| 6,0 x 10 ⁻⁶ | 1,8 x 10 ⁻² | 0,95 |
| 1,5 x 10 ⁻⁵ | 4,3 x 10 ⁻² | 0,95 |
| 3,0 x 10 ⁻⁵ | 4,6 x 10 ⁻² | 0,9 |

Para as concentrações maiores não ocorreu diferença significativa nos valores de k dobrando a concentração de complexo a velocidade permanece quase a mesma. O aumento da velocidade de descoloração do complexo *in situ* comparado ao sólido pode estar relacionado a etapa de indução não observada *in situ*.

4.8.2.5 Avaliação dos produtos de oxidação do AM por ESI-MS utilizando complexo *in situ*

Os sinais relativos aos produtos de oxidação de AM utilizando complexo *in situ* estão no Gráfico 31.

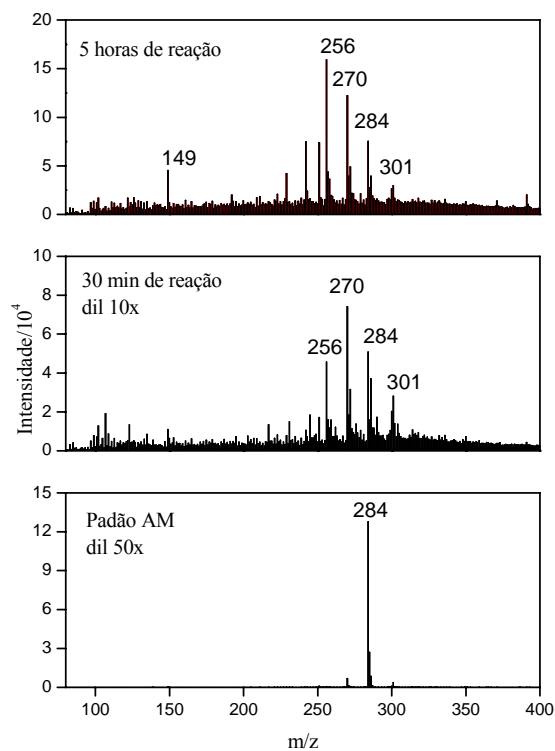


Gráfico 31 Espectros de massas por ionização com electrospray no monitoramento das reações de oxidação do AM. $[\text{Fe}^{3+}] = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{PDC}] = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{AM}] = 8,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$

Os espectros de massas utilizando o complexo *in situ* mostraram-se semelhante ao complexo sólido. Com 30 minutos de reação observa-se a formação de intermediários hidroxilados ($m/z = 301$) e produtos de quebra. Com cinco horas de reação observa-se diminuição no sinal $m/z = 284$ e aumento da intensidade do sinal $m/z = 270$ que se refere à degradação da molécula (SILVA et al., 2009).

Pelos intermediários formados podemos afirmar que o mecanismo de oxidação do complexo *in situ* é bem semelhante ao complexo sólido.

4.8.2.5 Avaliação dos produtos de oxidação da quinolina por ESI-MS utilizando complexo *in situ*

Os intermediários formados na oxidação da quinolina utilizando-se o complexo *in situ* (Gráfico 32) são semelhantes aos encontrados utilizando o complexo sólido.

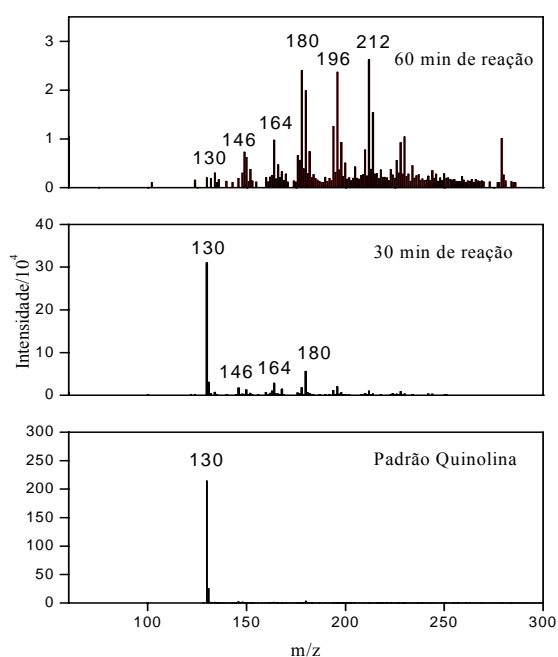


Gráfico 32 Espectros de massas por ionização com electrospray no monitoramento das reações de oxidação da quinolina. $[Fe^{3+}] = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[PDC] = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[quinolina] = 1,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$, $pH = 4,5$, $T = 25^\circ C$

Os produtos formados, m/z 146, 180, 212, são originados de sucessivas hidroxilações da quinolina. Como no complexo sólido não foram observados produtos referentes a quebra da estrutura. A presença de produtos hidroxilados semelhante aos observados no complexo sólido sugere que o mecanismo de oxidação *in situ* da quinolina está se processando via mecanismo radicalar como observado anteriormente.

4.9 Outras aplicações do complexo de ferro - oxidação da desetilatrazina

Como o complexo de ferro mostrou-se eficiente na oxidação do azul de metileno e da quinolina foram realizados testes com a desetilatrazina.

Avaliada as melhores condições reacionais foram realizados testes de oxidação do modelo de herbicida triazínico a desetilatrazina. As análises por espectrômetria de massas mostram o sinal m/z 188 referente a desetilatrazina. Após 2 horas de reação observa-se a formação de intermediários (Gráfico 33) nas reações de oxidação na presença do complexo de ferro-PDC.

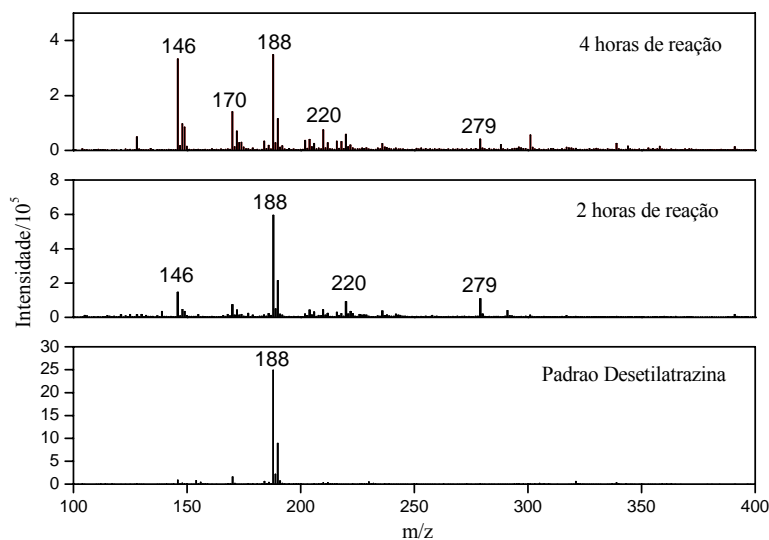


Gráfico 33 Espectros de massas por ionização com electrospray no monitoramento das reações de oxidação da desetilatrizina. [complexo] = $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, [desetilatrizina] = $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$; pH $\sim 4,5$, T = 25°C

São observados produtos de quebra da estrutura (m/z 146) e os sinais m/z 220, 279 e 301 que são sucessivas hidroxilações na molécula da desetilatrizina. As possíveis estruturas referentes aos sinais observados por espectrômetria de massas são mostradas na Figura 14.

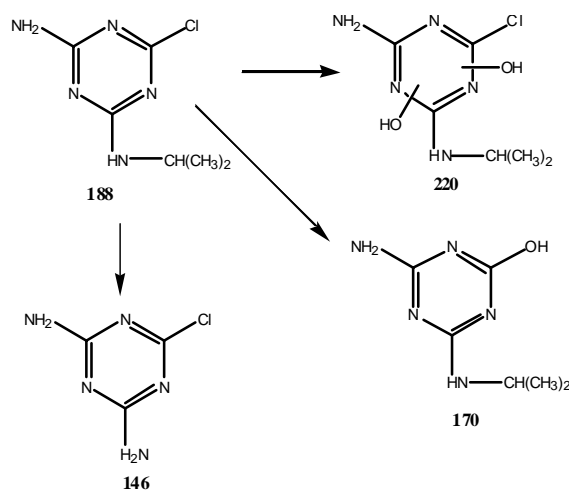


Figura 14 Esquema ilustrativo sobre a formação de possíveis estruturas intermediárias da oxidação da desetilatrastina

5 CONCLUSÕES

Os complexos de níquel, cobalto e ferro foram sintetizados ambos na proporção 1:2 metal-ligante. O complexo de cobalto mostrou-se ativo na oxidação de AM apenas em pH básico, já o complexo de níquel apresentou pouca atividade tanto em meio ácido como básico. O complexo de ferro foi o mais ativo quando comparado aos demais.

Apenas o complexo de ferro apresentou atividade na decomposição de peróxido de hidrogênio. A adição de um composto orgânico no teste de atividade reduz a evolução de oxigênio, indicando que o processo de decomposição do peróxido ocorre via radicalar.

O complexo de ferro mostrou-se eficiente na oxidação do composto orgânico azul de metileno em pH ~ 4,5 podendo chegar a um *turnover* próximo de 40. Os resultados obtidos pela análise de espectrometria de massas/electrospray sugerem que a oxidação do corante ocorre via mecanismo radicalar. Os espectros de massas do meio reacional na oxidação de azul de metileno mostraram a presença de intermediários hidroxilados e produtos de quebra da estrutura.

Os testes catalíticos realizados com a quinolina e desetilatraxina utilizando-se complexo de ferro mostraram a formação de intermediários hidroxilados, segundo a análise por espectrometria de massas, sugerindo, portanto, que a oxidação de compostos orgânicos utilizando Fe-PDC ocorre via mecanismo radicalar.

Os resultados teóricos condizem com os resultados experimentais para a oxidação do azul de metileno e quinolina. Os resultados deste trabalho

demonstraram que o complexo Fe-PDC é um bom catalisador para oxidação de corantes orgânicos via um mecanismo tipo Fenton.

O complexo de ferro sintetizado *in situ* mostrou-se efetivo na oxidação do azul de metileno e quinolina. Os intermediários de reação formados são bem semelhantes, sugerindo que o mecanismo de oxidação se processa via radicalar o mesmo observado para o complexo sólido.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Reavaliação de agrotóxicos: 10 anos de proteção a população.** Brasília, 2009. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/divulga/noticias/2009/020409.htm>>. Acesso em: 22 nov. 2010.

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 14, n.4, p. 543-550, out./dez. 2009.

ARAÚJO, F. V. F. **Estudo do processo fenton heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo.** 2008. 138p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

ARROIO, A. et al. O ensino de química quântica e o computador na perspectiva de projetos. **Quím. Nova**, São Paulo, v.28, p. 360-363, mar./abr. 2005.

BARÓ, A. C. G. et al. Synthesis, crystal structure and spectroscopic characterization of a novel bis (oxo-bridged) dinuclear vanadium(V)-dipicolinic acid complex. **Polyhedron**, Florida, v. 24, n. 1, p. 49-55, Jan. 2005.

BARREIRO, J. C. **Estudo do mecanismo de oxidação do herbicida atrazina na presença de minerais e substâncias húmicas em ambiente anaeróbico.** 2006. 151p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange. **Journal Chemical Physics**, New York, v. 98, n. 7, p. 1372 -1377, Dec. 1993.

BOKARE, A. D. et al. Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye orange G in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 79, n. 3, p. 270–278, Nov. 2008.

BRASIL. Decreto-lei N° 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, p. 6, 4 jan. 2002. Seção 1. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L7802.htm>. Acesso em: 22 nov. 2010.

BUFFON, R. **Catálise por Compostos de Coordenação**. 2002. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2006/10/18/catalise-por-compostos-de-coordenacao/>>. Acesso em: 1 dez. 2010.

CARVALHO, N. M. F.; HORN, A.; ANTUNES, O. A. C. Cyclohexane oxidation catalyzed by mononuclear iron(III) complexes. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v.305, n. 140–145, Apr. 2006.

CARVALHO, K. T. G. **Síntese e modificação de óxidos de nióbio para uso como catalisadores em reações de oxidação**: estudos por cálculos teóricos e evidências experimentais. 2009. 87p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 139, n. 2, p. 244–253, Jan. 2007.

CHATTERJEE, M. et al. Studies of V(III) complexes with selected α -N-heterocyclic carboxylato NO donor ligands: structure of a new sevencoordinated pentagonal bipyramidal complex containing picolinato ligands. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, Cambridge, v. 21, n.21, p. 3641-3645, Nov. 1998.

CHERMETTE, H. Chemical reactivity indexes in density functional theory. **Journal of Computational Chemistry**, New York, v. 20, n. 1, p. 129-154, Jan. 1999.

CIESLA, P. et al. Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, London, v. 224, n. 1-2, p. 17-33, Aug. 2004.

CRANS, D. C. et al. Aqueous chemistry of ammonium (dipicolinato)oxovanadate(V): the first organic vanadium(V) insulin-mimetic compound. **Inorganic Chemistry**, New York, v. 39, n. 20, p. 4409-4416, Oct. 2000.

DANTAS, T. L. P. **Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por e agente fenton modificado**. 2005. 120 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. **Journal of Physical Chemistry**, New York, v 90, n. 2, p. 1007-1023, Sept. 1989.

DUTTA, K. et al. Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 84, n. 1, p. 57-71, June 2001.

ELSHAFEI, G. M. S. et al. Degradation of nitrobenzene at near neutral pH using Fe²⁺-glutamate complex as a homogeneous Fenton catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 99, n. 1-2, p. 242-247, June 2010.

EVONIK. **Peróxido de hidrogênio**. 2010. Disponível em: <<http://h2o2.evonik.com/product/h2o2/en/about/pages/default.aspx>>. Acesso em: 24 nov. 2010.

FONSECA, L. C. **Efeitos da atrazina e do duodecil sulfato de sódio sobre a estabilidade de eritrócitos humanos**. 2010. 72p. Tese (Doutorado em Genética e Agroquímica) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

FORESMAN, J. B.; FRISCH, A. **Exploring chemistry with structures methods**. 2nd ed. Pittsburg: Gaussian, 1996.

FU, F.; WANG, Q.; TANG, B. Effective degradation of C.I. Acid Red 73 by advanced Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 174, n. 1-3, p. 17-22, Feb. 2010.

GOMES, L. M. **Estudo da otimização do processo Fenton para o descolorimento de corantes azo**. 2009. 109p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

GONZALEZ-BARÓ, C. et al. Synthesis, crystal structure and spectroscopic characterization of a novel bis (oxo-bridged) dinuclear vanadium(V)-dipicolinic acid complex. **Polyhedron**, Florida, v. 6; n. 1, p. 49-55, Nov. 2005.

GUERREIRO, M. C. **Estudos mecanísticos da oxidação seletiva de hidrocarbonetos funcionalizados pelo sistema GIF**. 1998. 108p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

GUIMARÃES, L. **Estudo da Especificação do Fe³⁺ e Fe²⁺ em Meio Aquoso a Partir de Cálculos DFT: Implicações para o Mecanismo de Oxidação da Pirita**. 2005. 124 p. Dissertação (Mestrado em Físico-química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

HINTZE, P. E.; NICHOLSON, W. L. Single-spore elemental analyses indicate that dipicolinic acid-deficient *Bacillus subtilis* spores fail to accumulate calcium. **Archives of Microbiology**, Paris, v. 192, n. 6, p. 493-497, Apr. 2010.

HSEU, J. F. et al. Crystal-structure, magnetic property and Mössbauer spectra of bis(pyridine-2,6-dicarboxylato) iron(III) dehydrate. **Inorganica Chimica Acta**, New York, v. 184, n. 1, p. 1-5, June 1991.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation; its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, Califórnia, v. 13, n. 5-7, p. 361-377, July 1993.

JACOMINI, A. E. **Bioacumulação do herbicida atrazina pelas espécies de bivalvas límnicas *Anodotites trapesialis* (Lamarck, 1819) e *Corbicula flumínea* (Müller, 1774)**. 2002. 89p. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2002.

KOHN, W.; HOHENBERG, P. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, New York, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, Nov. 1964.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, jan./fev. 2002.

LAINE, D. F.; CHENG, I. F. The destruction of organic pollutants under mild reaction conditions: a review. **Microchemical Journal**, Lake Charles, v. 85, n. 2, p. 183-193, Apr. 2007.

LAINE, P.; GOURDON, A.; LAUNAY, J. P. Chemistry of Iron with Dipicolinic Acid.1. Mononuclear Complexes of Iron(II) or Iron(III). **Inorganic Chemistry**, New York, v. 34, n. 21, p. 5129-5137, Oct. 1995.

LEAL, R. C. et al. Química Quântica na compreensão de teorias de Química Orgânica. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 5, p. 1211-1215, abr. 2010.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, New York, v. 37, n. 2, p. 785-789, Jan. 1988.

LEE, Y. N. et al. Hydrogen peroxide decomposition over $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}$ or Nd and $\text{A} = \text{K}$ or Sr) perovskites. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 215, n. 1-2, p. 245-256, July 2001.

LIPCZYNSKA-KOCHANY, E.; KOCHANY, J. Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH. **Chemosphere**, Switzerland, v.73, n. 5, p. 745-750, July 2008.

MACEDO, J. A. B. de. **Águas e águas**. 3. ed. Belo Horizonte: CRQ-MG, 2007.

MALATO, S. et al. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 37, n. 1, p. 1-15, Apr. 2002.

MATTOS, I. L. et al. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação, **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 3, p. 373-380, maio/jun. 2003.

MORAES, S. G. **Processo fotocatalítico combinado com sistemas biológicos no tratamento de efluente têxteis**. 1999. 134p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIN, W. F. A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n.1, p. 69-72, jan./fev. 1998.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 400-408, mar./abr. 2007.

O'NEILL, C. et al. Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, Paris, v. 74, n. 11, p. 1009–1018, Jan. 1999.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Pure niobia as catalyst for the oxidation of organic contaminants: Mechanism study via ESI-MS and theoretical calculations. **Chemical Physics Letters**, New York, v. 446, n. 1-3, p. 133-137, Sept. 2007.

PARAJÓN-COSTA, B. S. et al. Crystal structures, spectroscopic characterization and theoretical calculations of the guanidinium and ammonium salts of the insulin-enhancing anion $[\text{VO}_2(\text{dipic})]^-$. **Polyhedron**, Florida, v. 25, n. 15, p. 2920-2928, Nov. 2006.

PINTO, M. F. S. **Estudo químico-quântico de propriedades estruturais e eletrônicas de oligofluoreno com potenciais aplicações tecnológicas**. 2007. 83p. Tese (Doutorado em Ciências/Físico-Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

RAMIREZ, H. J.; VICENTE, M. A.; MADEIRA, L. M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 98, n. 1-2, p. 10-26, May 2010.

RAN, J. et al. High-efficient photooxidative degradation of dyes catalyzed by hetero-nuclear complex under light irradiation. **Inorganic Chemistry Communications**, New York, v. 13, n. 12, p. 1527–1529, Dec. 2010.

SANTOS, M. F. D. M. **Degradação do corante preto direto (black direct 38) através de processos Foto-fenton homogêneos e heterogêneos**. 2008. 77p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

SANYAL, G. S. et al. Crystal structure of iron (III) complex with pyridine-2,6-dicarboxylic acid. **Journal of the Indian Chemistry Society**, Nova Délhi, v. 79, n. 1, p. 489-491, June 2002.

SETLOW, P. Spores of *Bacillus subtilis*: their resistance to and killing by radiation, heat and chemicals. **Journal of Applied Microbiology**, Malden, v. 101, n. 3, p. 514-525, Apr. 2006.

SIDDIQI, Z. A. et al. Antimicrobial and SOD activities of novel transition metal complexes of pyridine-2,6-dicarboxylic acid containing 4-picoline as auxiliary ligand. **European Journal of Medicinal Chemistry**, Paris, v. 45, n. 1, p. 264-269, Jan. 2010.

SILVA, A. C. et al. Nb-containing hematites $\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$: The role of Nb^{5+} on the reactivity in presence of the H_2O_2 or ultraviolet light. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 357, n. 1, p. 79-84, Mar. 2009

TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. 2008. 141p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TANASE, S. et al. Hydrocarbon Oxidation with H₂O₂, Catalyzed by Iron Complexes with a Polydentate Pyridine-Based Ligand. **Topics in Catalysis**, Amsterdam, v. 53, n. 15-18, p. 1039–1044, June 2010.

VARGOVÁ, Z. et al. Correlation of thermal and spectral properties of zinc(II) complexes of pyridinecarboxylic acids with their crystal structures. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 423, n. 1-2, p. 149–157, July 2004.

WANG, Q. et al. Binding and photocleavage of a neutral nickel(II) bis(hydrogen pyridine-2,6-dicarboxylato) complex to DNA. **Journal of Molecular Structure**, Lisboa, v. 985, n. 1-3, p. 129-133, Jan. 2011.

WATTS, R. J.; DILLY, S. E. Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 51, n. 1-3, p. 209–224, Nov. 1996.

XU, A. et al. Catalyzed oxidative degradation of methylene blue by *in situ* generated cobalt (II)-bicarbonate complexes with hydrogen peroxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 102, n. 1-2, p. 37-43, Feb. 2011.

YANG, L. et al. Cobalt(II) and Cobalt(III) Dipicolinate Complexes: Solid State, Solution, and *in Vivo* Insulin-like Properties. **Inorganic Chemistry**, New York, v. 41, p. 4859-4871, Jan. 2002.

YENIKAYA, C. et al. Synthesis, characterization and biological evaluation of a novel Cu(II) complex with the mixed ligands 2,6-pyridinedicarboxylic acid and 2-aminopyridine. **Polyhedron**, Florida, v. 28, n. 16, p. 3526-3532, Nov. 2009.

ZHANG, W. et al. Supported cobalt oxide on MgO: Highly efficient catalysts for degradation of organic dyes in dilute solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 95, n. 1-2, p. 93-99, Mar. 2010.