UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

Saulo Afonso de Almeida Filho

**Processos Oxidativos com Hidroperóxidos,
Persulfatos ou Perácidos Catalisados por
Espécies de Cobre e de Ferro com Potencial
Aplicação em Química Ambiental**

Versão da Tese corrigida

São Paulo
Data do Depósito na SPG:
04/05/2015

Saulo Afonso de Almeida Filho

**Processos Oxidativos com Hidroperóxidos,
Persulfatos ou Perácidos Catalisados por
Espécies de Cobre e de Ferro com Potencial
Aplicação em Química Ambiental**

*Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Doutor em
Química*

*Orientador (a): Profa. Dra. Ana Maria da Costa Ferreira
Co-orientador (a): Profa. Dra. Vera R. Leopoldo Constantino*

São Paulo
2015

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

A447p Almeida Filho, Saulo Afonso de
Processos oxidativos com hidroperóxidos, persulfatos ou
perácidos, catalisados por espécies de cobre e de ferro com potencial
aplicação em química ambiental / Saulo Afonso de Almeida
Filho. -- São Paulo, 2015.
150p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Ferreira, Ana Maria da Costa

Co-orientador: Constantino, Vera Regina Leopoldo

1. Catálise : Química inorgânica 2. Oxidação : Química orgânica
3. Química ambiental I. T. II. Ferreira, Ana Maria da Costa, orientador
III. Constantino, Vera Regina Leopoldo, co-orientador.

546.121 CDD

Dedico essa tese à família e às mulheres de minha vida, principalmente as Marias, pois sem elas jamais construiria o que foi construído, ao melhor técnico de minha recuperação e conselheiro, meu pai.

Maria Eliza mãe, Kelly Cristina esposa e mãe de Maria Luiza filha, Maria Fernanda filha, Maria Helena sogra, Ana Maria orientadora, Maria Aparecida especialista do laboratório, Vera Regina co-orientadora, Saulo Afonso, pai.

AGRADECIMENTOS

Somos gratos às agências Fapesp, Capes e CNPQ pelo financiamento da pesquisa realizada (auxílios e bolsa).

À Lubrasil Lubrificantes Ltda. pelo financiamento e construção da estação de tratamento de efluentes que utiliza parte do conhecimento desenvolvido em conjunto com a Universidade de São Paulo.

A Nilton Torres de Bastos Filho, Ricardo Valente da Silva, Wagner Vedramini Pretel, Francisco Batista dos Santos Neto, Eliese Francisco Ferreira e Lys Yuri Suzuki, pelas conversas e auxílios nos desenvolvimentos.

Aos anjos Daniel Gustavo Alexandre (Danyboy), Wanderley Spassitempo Junior (Juninho), Gilberto Vilela de Souza (Giba) por levantarem um peso permitindo assim a continuidade de uma vida que está gerando frutos.

Ao instituto Vita, Breno Schor, Mateus Saito, Wagner Castropil, José Eduardo Arruda, José Eduardo Afonso, José Eduardo Afonso Junior e todos que estiveram presentes direta ou indiretamente na recuperação do acidente.

Aos amigos e colegas que contribuíram com esta tese.

E a Família.

O sonho de Kekulé

“Eu estava sentado à mesa a escrever o meu compêndio, mas o trabalho não rendia; os meus pensamentos estavam noutra sítio. Virei a cadeira para a lareira e comecei a dormir. Outra vez começaram os átomos às cambalhotas em frente dos meus olhos. Desta vez os grupos menores mantinham-se modestamente à distância. A minha visão mental, aguçada por repetidas visões desta espécie, podia distinguir agora estruturas maiores com variadas conformações; longas filas, por vezes alinhadas e muito juntas; todas torcendo-se e voltando-se em movimentos serpenteantes. Mas olha! O que é aquilo? Uma das serpentes tinha filado a própria cauda e a forma que fazia rodopiava trocistamente diante dos meus olhos. Como se tivesse produzido um relâmpago, acordei; ... passei o resto da noite a verificar as consequências da hipótese. Aprendamos a sonhar, senhores, pois então talvez nos apercebamos da verdade”.

Augusto Kekulé, 1865

Saulo A. de Almeida Filho - **Processos Oxidativos com Hidroperóxidos, Persulfatos ou Perácidos Catalisados por Espécies de Cobre e de Ferro com Potencial Aplicação em Química Ambiental**, 2015, 150 páginas. Tese - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Resumo

Neste trabalho, foram sintetizados complexos de cobre e ferro, com ligantes imínicos, obtidos a partir de 2-acetilpiridina e 2-(2-aminoetilpiridina) (*apyepy*), ou 2-acetilpiridina e 2-(aminometil)benzimidazol (*apyambi*), e com ligantes comerciais (ácido nitrilotriacético ou picolínico), capazes de catalisar a oxidação de poluentes, como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX). Foi utilizado o tolueno como composto-modelo destes poluentes, que foi degradado com o uso de peróxido de hidrogênio, persulfato de sódio, ácido peracético ou peróxidos de metais alcalinos como agentes oxidantes. Os ligantes imínicos foram obtidos a partir de precursores carbonílicos e amínicos adequados, através de reações de condensação, e os correspondentes complexos metálicos de cobre(II), ferro(II) ou ferro(III) foram isolados utilizando métodos usuais de nosso laboratório. A caracterização dos compostos foi feita através de diversas técnicas analíticas e espectroscópicas: UV/Vis, infravermelho (IV) e de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Posteriormente, foi feita a inserção desses complexos de ferro e de cobre sintetizados em matrizes inorgânicas de niobatos e a verificação de sua reatividade em comparação com as mesmas espécies em solução. Monitorou-se a degradação do tolueno pelo peróxido de hidrogênio por cromatografia gasosa e os resultados obtidos indicaram boa atividade catalítica dos complexos, tanto em solução como inseridos em matrizes de niobato. Em solução, os complexos imínicos foram mais ativos que os de ligantes comerciais. Os compostos de ferro com ambos os ligantes imínicos mostraram-se melhores catalisadores que os correspondentes de cobre e um dos ligantes testados foi o mais eficiente (*apyepy*) com ambos os metais. A inserção em niobatos, aparentemente, preserva o catalisador e mantém sua atividade por mais tempo, mostrando que a inserção em niobatos beneficia o processo.

Palavras-chave: complexos metálicos; catálise; processos oxidativos avançados (POA); poluentes; hexaniobatos; tratamento de efluentes.

Saulo A. de Almeida Filho - **Oxidation Processes with Hydroperoxides, Persulphates or Peracids Catalyzed by Copper and Iron Species with Potential Application in Environmental Chemistry**, 2015, 150 p. PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Abstract

In this work, iron and copper complexes were synthesized, with imine ligands obtained from 2-acetylpyridine and 2-(2-aminethylpyridine) (*apyepy*), or 2-acetylpyridine and 2- (aminomethyl)benzimidazole (*apyambi*) and commercial ligands (nitriletriacetic and picolinic acids) that are able to catalyze the oxidation of pollutant compounds as benzene, , ethylbenzene and xlenes (BTEX). Toluene was used as model compound of those pollutants, and its degradation was verified by using hydrogen peroxide, alkaline peroxide, sodium persulfate, or peracetic acid as oxidant agent. The imine ligands were obtained from adequate carbonyl and amine precursors, in condensation reactions, and the corresponding copper(II), iron(II) and iron(III) complexes were isolated by usual methods developed in our laboratory. Their characterization was carried out by analytical and spectroscopic techniques (UV/Vis, IR and EPR). Those complexes were then inserted in inorganic matrices (niobates) e its reactivity were compared to that of the analogous species in solution. Toluene degradation by hydrogen peroxide was monitored by gas chromatography, and the results showed good catalytic activity of all the complexes, both in solution and inserted into niobate matrices. In solution, the imine complexes were more efficient than the species with commercial ligands. The iron compounds with both imine ligands acted as better catalysts than the corresponding copper species, and for both metals those with the ligand *apyepy* were the most efficient in both cases. The insertion in niobates apparently preserves the catalyst and maintains its activity for longer, attesting that the insertion ameliorated the process.

Keywords: metal complexes; catalysis; advanced oxidation process (AOP); pollutants; niobates; wastewater treatments.

Estruturas dos compostos de Cobre(II) sintetizados e posteriormente inseridos em matrizes de niobatos^{a,b,c}

Estruturas dos compostos de ferro(II) sintetizados e posteriormente inseridos em matrizes de niobatos

^a W. A. Alves, S.A. de Almeida-Filho, R. H. de Almeida Santos, A. M. da Costa Ferreira, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 294–299.

^b W.A. Alves, S.A. Almeida-Filho, M. Vieira, A. Paduan-Filho, C.C. Becerra, A.M.D.C. Ferreira, *J. Mol. Catalysis A:Chem.* 198 (2003) 63-75.

^c W.A. Alves, S.A. de Almeida-Filho, R.H.A. Santos, A. Paduan-Filho, A.M.D.C. Ferreira, *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (2004) 872.

Lista de Abreviaturas

2im	2-imidazolcarboxilaldeído
2py	2-piridinacarboxilaldeído
2pyMe	6-metil-2-carboxilpiridina
ambi	2-(aminometil)benzimidazol
apy	2-acetilpiridina
apyambi	ligante imínico derivado de 2-acetilpiridina e 2-(aminometil)benzimidazol
apyepy	ligante imínico derivado de 2-acetilpiridina e 2-(2-aminoetilpiridina)
edta	ácido etilenodiaminotetraacético
pic	ácido picolínico ou picolinato
epy	2-(2-aminoetilpiridina)
BTXE	benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos
PAH	hidrocarbonetos poliaromáticos
EPR	ressonância paramagnética eletrônica
EtOH	álcool etílico
imH	imidazol
IR	infravermelho
TCML	transferência de carga ligante-metal
LQ	limite de quantificação
MeOH	álcool metílico
MM	massa molar
nta	ácido nitrilotriacético
T	temperatura Kelvin (K); Celsius (°C)
UV/Vis	espectroscopia eletrônica, na região ultravioleta e visível
ε	absortividade molar (em $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
$\lambda_{\text{máx}}$	comprimento de onda de absorção máxima, em nm
λ	comprimento de onda (em nm)
Λ_M	Condutividade molar (em $S \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
CG ou GC	Cromatografia a Gás ou <i>Gas Chromatography</i> , na língua inglesa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. ÁGUA	18
1.2. CLASSES DE POLUENTES	21
1.3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)	29
1.4. REAGENTE DE FENTON E SUA EVOLUÇÃO	31
1.5. PROCESSO FENTON HETEROGÊNEO	39
2. OBJETIVOS	51
3. PARTE EXPERIMENTAL	52
3.1. REAGENTES E SOLUÇÕES	52
3.2. SÍNTESE DE COMPLEXOS CONTENDO BASES DE SCHIFF	52
3.3. PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS DE COBRE(II)	53
3.4. PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS DE FERRO(II) E FERRO(III)	54
3.5. INTERCALAÇÃO DOS COMPLEXOS SINTETIZADOS EM NANOTUBOS DE K ₂ H ₂ NB ₆ O ₁₇	57
3.6. PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA VERIFICAÇÃO DAS ATIVIDADES CATALÍTICAS DOS COMPLEXOS	57
3.6.1. Escopo	57
3.6.2. Segurança	58
3.6.3. Soluções	58
3.6.4. Equipamentos	58
3.6.5. Solventes e Reagentes	59
3.6.6. Condições Instrumentais Típicas	59
3.6.7. Procedimento Analítico	59
3.6.8. Quantificação	60

3.6.9.Cálculos	61
3.6.10.Dados de validação	62
3.7.APARELHAGENS E TÉCNICAS	65
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.2.CARACTERIZAÇÃO	67
4.2.1.Análise Elementar	67
4.2.2.Condutividade Molar	69
4.2.3.Espectros Eletrônicos	69
4.2.4.Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica	81
4.2.5.Estudos de Luminescência em solução	82
4.3. ATIVIDADE EM CATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA, VARIANDO-SE AS CONCENTRAÇÕES DOS CATALISADORES E DOS OXIDANTES	88
4.3.1.Atividade Catalítica dos Compostos em solução	88
4.3.2.Catálise da Oxidação do tolueno, com variação da concentração de complexo	89
4.3.3.Catálise da Oxidação do tolueno com variação da concentração do oxidante	94
4.3.4.Obtenção das constantes cinéticas	98
4.3.5.Intercalação dos complexos em matrizes inorgânicas	115
4.3.6. Atividade Catalítica dos Compostos obtidos a partir de Intercalação dos complexos em matrizes inorgânicas	115

5. CONCLUSÕES	123
ANEXO 1	125
Resultados publicados de estudos anteriores relacionados à tese:	125
ANEXO 2	141
Fluxograma para remediação de áreas contaminadas	141
Fluxograma 1. Fluxograma de possível aplicação do processo oxidativo avançado estudado.	141
TABELA 1	142
ANEXO 3	143

1. Introdução

1.1. Água

A água é vital para o desenvolvimento e a manutenção da vida humana e os recursos hídricos em nosso planeta são cada vez mais limitados, com crescente demanda provocada pelo crescimento e maior urbanização das populações, e pela ampliação acentuada das atividades industriais, num quadro agravado pela poluição descontrolada das vias hídricas.

Segundo dados da UNESCO,¹ o desenvolvimento tecnológico acelerado, muitas vezes realizado sem muito planejamento, concomitante a um crescimento insustentável e falhas de governança, têm afetado a qualidade e a disponibilidade dos recursos hídricos, pondo em risco os benefícios almejados, tanto sociais como econômicos. A necessidade de água tratada, até se alcançar um nível aceitável de qualidade, tem sido sempre crescente. Boa parte dos lençóis freáticos estão sendo explorados além do recomendável, devido a extensa urbanização da população, uso inadequado de métodos agrícolas e extensa poluição provocada pelo não tratamento de efluentes domésticos e industriais. Espera-se em 2050 um aumento da demanda hídrica mundial de 55% e, a não ser que o equilíbrio entre demanda e oferta seja restaurado, é esperada uma crise mundial com um déficit global de água cada vez mais grave.

Além disso, diversos desastres ambientais de proporções gigantescas, provocados pelo homem, vêm agravando sobremaneira o problema. Recente artigo na *Chem. Eng. News* relembra o vazamento de petróleo, ocorrido no Golfo do México há 5 anos, em julho de 2010, quando 4,9 milhões de barris de óleo e cerca de 200.000 toneladas métricas de gás natural vazaram para o mar, durante 86 dias.² A principal companhia responsável por esta catástrofe, a *British Petroleum* (BP), deverá dispende ainda 18,7 bilhões de dólares como reparação ambiental, totalizando mais de 40 bilhões de

¹ The United Nations World Water Development Report **2015**, Water for a sustainable world. WWDR2015;
http://www.unesco.org/new/fileadmin/MULTIMEDIA/HQ/SC/images/WWDR2015ExecutiveSummary_POR_web.pdf, consultado em junho/2015.

² J. Kemsley, *Chem. Eng. News* July 13 (**2015**) 8-12.

dólares para os necessários reparos, que infelizmente não garantirão limpeza completa da água e do ambiente contaminados.

Assim, para mitigar esta situação muitos esforços têm sido investidos em estudos e processos para a recuperação e reciclo de águas já utilizadas, visando a preservação da vida e do meio ambiente saudável.

A metodologia, já desenvolvida ou em desenvolvimento, para tratamento de resíduos industriais e diminuição de riscos aos seres vivos inclui processos denominados de “Química Verde”:³

a) *Oxidação usando água em condições supercríticas* – Acima de seu ponto crítico ($T_c = 374^\circ\text{C}$ e $P_c = 221$ bar) a água se torna um meio de reação peculiar, com densidade $0,128\text{ g/cm}^3$ e viscosidade $0,029\text{ cP}$, onde hidrocarbonetos e oxigênio têm solubilidade infinita. Nestas condições permite a oxidação de várias moléculas orgânicas, incluindo clorofenóis e PCBs (bifenilos policlorados). O processo ocorre através de radicais livres formados na homólise direta do peróxido de hidrogênio, adicionado junto com os compostos a serem oxidados;

b) *Oxidação com ar úmido* – Este processo corresponde à oxidação a temperaturas e pressões menores que aquelas da água em condições críticas. Usualmente são utilizadas temperatura de 200°C e pressão de 100 bar. Os custos são menores, mas a oxidação não é completa, sendo então usualmente associada a um processo de biodegradação;

c) *Tratamento Eletroquímico* – A degradação eletroquímica de PCBs é melhorada em presença de um tensoativo, combinada ao uso de um mediador, como zinco-ftalocianina. Também é usada a geração eletroquímica de oxidantes fortes, como sais de Ce(IV) ou Ag(II) , em soluções contaminadas por PCB, com resultados satisfatórios;

d) *Reagente de Fenton* – reações com peróxido de hidrogênio, catalisadas por sais de ferro(II), usando como intermediários as espécies reativas de oxigênio (EROs);

e) *Tratamento Fotoquímico* (radiação UV) – Tanto o reagente de Fenton, como a ozonização são melhoradas em presença de luz UV. Clorofenóis são oxidados a

³ B. Meunier e A. Sorokin, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 470-476.

quinonas por sistemas $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e pentaclorofenol ou lindano são eficientemente degradados por O_3/UV ;

f) *Degradação pela Sonoquímica* – Solventes clorados e pentaclorofenol têm sido oxidados por ativação ultrassônica de soluções aquosas, sendo que reatores com esta finalidade já vêm sendo comercializados;

g) *Degradação biológica* (desalogenação redutiva, oxidativa e hidrolítica) – Micro-organismos que utilizam várias substâncias como fontes de carbono são candidatos a métodos de degradação de poluentes. Muitas vezes estes métodos são associados a um pré-tratamento químico, para diminuir a toxicidade de certos efluentes aos micro-organismos utilizados.

Dentre os processos químicos geradores de quantidades significativas de efluentes a serem tratados, incluem-se: refinarias, indústrias químicas, petroquímicas, farmacêuticas, agroquímicas, alimentos e bebidas, papel e polpa de celulose, têxteis, além das estações municipais de tratamento de águas servidas. Assim, o desenvolvimento de sistemas e processos de oxidação deste tipo, incluídos nos chamados processos oxidativos avançados (**POAs** ou **AOT** = *advanced oxidation techniques*), que levem a produtos menos agressivos e tóxicos, é de grande interesse para um amplo segmento da indústria química. Esses efluentes além de conterem diversos componentes tóxicos, em geral apresentam elevados valores de demanda de oxigênio dissolvido (**DQO** ou **COD** = *chemical oxygen demand*) o que aumenta sua potencial agressividade à vida e ao meio ambiente.

1.2. Classes de Poluentes

Dentre os principais compostos responsáveis pela poluição de águas podemos destacar compostos orgânicos que possuem, ao menos, um anel aromático substituído. A contaminação de solos e águas subterrâneas por compostos orgânicos voláteis tem sido destaque nas últimas décadas, principalmente em função da frequência com que episódios de contaminação são verificados e da gravidade com que o meio ambiente é afetado. Embora os grandes vazamentos acidentais de petróleo ou de seus derivados sejam preocupantes e ocupem grande espaço na mídia, estima-se que a principal fonte de contaminação por estas espécies seja devido a pequenos e contínuos vazamentos de combustível em postos de distribuição,⁴ favorecidos pelo envelhecimento dos tanques de estocagem. No Brasil existem cerca de 27.000 postos de combustíveis, muitos dos quais operando em condições de risco. Em razão deste fato, os potenciais poluentes desta atividade mostra-se bastante elevado, benzeno, tolueno, xilenos e etilbenzeno o que faz com que a contaminação de aquíferos seja apenas uma questão de tempo.⁵

O potencial poluente da gasolina está diretamente relacionado com os hidrocarbonetos aromáticos de maior solubilidade em água, conforme apresentado na Tabela 1, isto é, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEXs). Dentre estes, o benzeno mostra-se especialmente tóxico, podendo provocar câncer quando em condições de exposição crônica, principalmente devido à absorção por via respiratória.⁶ Além disso, a gasolina comercializada em nosso país é aditivada com cerca de 20 a 25% de etanol, fator que aumenta a solubilidade destes poluentes na água. Adicionalmente, estudos recentes têm demonstrado que a biodegradação do etanol consome rapidamente todos os receptores de elétrons disponíveis no meio, o que faz com que a biodegradação dos BTEX's seja drasticamente afetada.⁷ Em função destes antecedentes, a busca de alternativas para a remediação de águas contaminadas mostra-se essencial.

⁴ R.J. Watts, D.R. Haller, AP Jones, A.I. Teel, *J. Hazard Mater.* 76 (2000) 73.

⁵ H.X. Corseuil, M.D.M. Marins, *Eng. Amb. Sanit.* 2 (1997) 50.

⁶ H.Römmelt, A.Pfaller, G.Fruhman, D. Nowak, *Sci. Total Environ.* 241, (1999), 197.

⁷ M. S Kulkarni; B. I. A. Kaipper, H. X. Corseuil, 22º Congr. Bras. Eng. Sanit. e Amb, (2003) Joinville, Brasil.

Tabela 1-1- Solubilidade de alguns hidrocarbonetos

Composto	Solubilidade em água (mg/L)
Benzeno	1760
Tolueno	532
Etilbenzeno ⁸	200
Xilenos	163 - 185

Entre os poluentes mais comuns gerados por indústrias petroquímicas, destacam-se os BTEX's, que são rigorosamente monitorados por órgãos públicos, como parte do planejamento estratégico no controle ambiental,⁹ além de hidrocarbonetos poliaromáticos, fenóis, organoclorados, dioxinas e furanos em geral, devido à sua alta toxicidade e baixa biodegradabilidade.¹⁰

Devido à sua elevada volatilidade, o benzeno entra em contato com o homem principalmente através do ar, água contaminada em ambientes industriais específicos ou na atmosfera urbana, resultante de combustíveis ou da sua queima incompleta. A exposição por inalação de vapores durante o abastecimento de gasolina a automóveis também pode ser considerada importante. No solo o benzeno pode ser biodegradado sob condições aeróbicas. A degradação microbiana do benzeno ocorre pela formação de *cis*-dihidrodióis e, posteriormente, catecóis que atuam como substrato na quebra do anel aromático. A exposição prolongada ao benzeno causa efeitos no sangue. O benzeno produz alterações na medula óssea podendo diminuir do número de glóbulos vermelhos e que, por sua vez pode produzir anemia. Também pode ocasionar hemorragias e afetar o sistema imunológico, aumentando a probabilidade de se contrair infecções. A exposição prolongada a níveis altos de benzeno no ar pode

⁸ http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ETILBENZENO
Acesso em 03/2015

⁹ K. Sexton, S. H. Linder; *Environ Health Insights*. 9 (2015) 1.

¹⁰ a) B. Meunier, *Science*, 296 (2002) 270; b) S.S. Gupta, M. Stadler, C.A. Noser, A. Ghosh, B. Steinhoff, D. Lenoir, C.P. Horwitz, K.-W. Schramm e T.J. Collins *Science*: 296 (2002) 326.

produzir leucemia, especialmente a mielóide aguda, frequentemente conhecida como LMA. Este é um tipo de câncer dos órgãos que produzem as células do sangue. O Departamento Americano de Serviço de Saúde Humana (DHHS) determinou que o benzeno é reconhecido como uma substância cancerígena. A Agência Internacional para a Investigação do Câncer (IARC) e a Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA)¹¹ determinou que o benzeno é carcinogênico em seres humanos e estabeleceu um limite para água potável de cinco partes de benzeno por bilhão de partes de água (5 ppb). Já a Administração de Segurança e Saúde Ocupacional estabelece um limite de 1 ppm para uma jornada diária de oito horas.¹²

Todos nós estamos diariamente em contato com produtos que contêm tolueno, quer na rua (por exemplo, gasolina, diesel), ou em casa (por exemplo, tintas, vernizes, colas). Este pode penetrar no organismo por via pulmonar, durante a respiração, por via cutânea, devido à sua lipossolubilidade e também por via digestiva. É facilmente absorvido pelos pulmões (40 a 60% do inalado). Níveis baixos ou moderados podem produzir cansaço, confusão mental, perda da memória, náusea, perda do apetite e perda da visão e audição. Estes sintomas geralmente desaparecem quando a exposição termina.

¹¹ <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/benzene.html> acesso 06/2015

¹² Pereira, M. R. Guimarães. (2004), *J. Bras. Patol. Med. Lab.*, 40, 4, 280

Vários efeitos sistêmicos tóxicos provenientes do contato com etilbenzeno foram observados como: irritação do trato respiratório, constrição tóxica, problemas imunológicos com incidência aumentada de doenças alérgicas, alterações nos níveis hormonais, susceptibilidade da função hepática, irritação ocular, tonteados, vertigens e defeitos cardiovasculares em crianças. Além disso, o etilbenzeno é considerado pelo IARC como grupo B2, sendo um possível carcinogênico humano.

Os xilenos apresentam-se em três formas isômeras: orto, meta e para-xileno. Possuem pontos de ebulição, 144 °C¹³, 132 °C¹⁴ e 138 °C¹⁵; densidade de 0,88 g/cm³, 0,86 g/cm³ e 0,86 g/cm³; e pontos de fusão ligeiramente diferentes: -25 °C, -48 °C e 13 °C, respectivamente para os isômeros orto, meta e para. Constituem uma mistura incolor líquida, com odores adocicados, aromáticos.¹⁶ O xilol, produto comercial, é uma mistura desses isômeros, sendo seu maior constituinte o isômero meta-xileno (60%). São largamente usados como solventes para tintas, vernizes, indústria de tinturas e corantes, preparados farmacêuticos, indústria plástica, produção de ácidos ftálicos, fibras sintéticas, dentre outros. Na indústria do petróleo são usados como

¹³ [http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=XILENO%20\(ORTO\)](http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=XILENO%20(ORTO))

¹⁴ [http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=XILENO%20\(META\)](http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=XILENO%20(META))

¹⁵ [http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=XILENO%20\(PARA\)](http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=XILENO%20(PARA))

¹⁶ <http://www.epa.gov/iris/subst/0270.htm>, acesso em 03/2011

aditivos para combustíveis com alta octanagem e como solventes em análises laboratoriais. Assim, podem também constituir poluentes bastante disseminados no meio ambiente.

Um artigo de revisão recente¹⁷ descreve apropriadamente 7 classes diferentes de poluentes, suas propriedades toxicológicas em humanos e animais, suas transformações *in vivo*, e seus processos de detoxificação. Dentre esses compostos incluem-se: compostos bifenilos policlorados, hidrocarbonetos halogenados, análogos de compostos estrogênicos, ftalatos, dioxinas, compostos perfluorados e retardadores de chama bromados.

HPAs - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos constituem poluentes que apresentam anéis benzênicos fundidos em arranjos lineares, angulares ou agrupados. São HPAs ou em inglês PAH's, entre outros, os seguintes compostos: naftaleno, antraceno, fenantreno, benzoantraceno, benzofluoreno e perileno. Alguns HPAs são carcinogênicos e os de maior risco para a saúde são os que apresentam 4, 5 ou 6 anéis benzênicos, conforme Figura 1-1. A exposição a uma grande quantidade de naftaleno pode danificar ou destruir uma porção dos glóbulos vermelhos. Isto pode fazer que o número de glóbulos vermelhos diminua significativamente até que o corpo substitua as células destruídas. Esta condição se chama anemia hemolítica. Baseado nos resultados de estudos em animais, o Departamento Americano de Serviço de Saúde Humana (DHHS) concluiu que é razoável prever que o naftaleno é carcinogênico em seres humanos. Outros hidrocarbonetos policíclicos como fenantreno, fluoreno ou acenafteno foram estudados segundo danos causados por exposição a eles, como podemos exemplificar, a exposição ao fenantreno (Figura 1-1) pode causar alergia na pele. O acenafteno, fenantreno e fluoreno não são considerados carcinogênicos humanos, porém normalmente estão presentes em compostos do petróleo denominados PAHs, que causam danos à saúde humana.¹⁸

¹⁷ S. Manzetti, E. Roos van der Spoel, D. van der Spoel, *Chem. Res. Toxicol.* 27 (2014) 713-737.

¹⁸ <http://www.acpo.org.br>, acesso em 02/2008

Figura 1-1. Estrutura molecular dos 16 HPAs mais importantes, segundo Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S.A/EPA)¹⁹

Moléculas com uma toxicidade específica, conhecidas como di- ou bifenóis observadas na Figura 1-2, são miméticos de hormônios, e podem causar o amadurecimento precoce de meninas, desenvolvimento de impotência, feições femininas em meninos, dentre outros problemas, como câncer e mutações. Essa toxicidade é causada por esses miméticos ou análogos do estrogênio, derivam de materiais aplicados para a síntese de plásticos, como garrafas, outros recipientes, embalagens de alimentos, além de fármacos.^{20,21}

¹⁹ <http://www.epa.gov/airtoxics/hlthef/polycycl.html>, acesso em 02/2015; www.rsc.org/methods, M.C. Bruzzoniti, et al., *Analytical Methods*, **2010**

²⁰ K. L. Howdeshell, A. K. Hotchkiss, K. A. Thayer, J. G. Vandenberg, Vom Saal, F. S. *Nature* **401**, (1999) 763.

²¹ R. Loos, G. Locoro, S. Comero, S. Contini, D. Schwesig, F. Werres, P. Balsaa, O. Gans, S. Weiss, L. Blaha, *Water Res.* **44**, (2010) 4115.

Figura 1-2. A) 4,4'-(propano-2,2-diil)difenol (BPA), B) 4,4'-Sulfonildifenol, C) 1,1-Bis(4-hydroxyfenil)-cyclohexano, D) 1,4-Bis(2-(4-hydroxyfenil)-2-propil)benzeno, E) estrogênio, F) 17β-estradiol, G) estriol e H) diethylstilboestrol. Moléculas AD pertencem ao tipo difenol, análogos de estrogênio, enquanto E-G são análogos de estrogênio da classe esteroidal. H, diethylstilbestrol (DES), é uma variante de bifenol de alta toxicidade.

Mas há ainda outros poluentes que possuem anel aromático substituído e que estão cada vez mais presentes no meio ambiente, como bifenilas cloradas (vide a Figura 1-3), usadas em circuitos microeletrônicos, plásticos²², resinas,²³ borrachas cloradas e retardadores de chama,²⁴ e que podem causar diversas enfermidades e impactos severos ao meio ambiente.

Figura 1-3. Bifenilas policloradas (PCBs) A) 4,4-Dicloro-bifenil, B) 3,4,4'-Tricloro-bifenil, C) 3,4,4',5 Tetrachlorobifenil, D) 3,3',4,4'-Tetrachloro-bifenil, E) 3,3',4,4',5-Pentacloro-bifenil e F) 3,3',4,4',5,5'-Hexacloro-bifenil.

²² S. Safe, S. Bandiera, T. Sawyer, L. Robertson, L. Safe, A. Parkinson, P. E. Thomas, D. E. Ryan, L. M. Reik, and W. Levin, *Environ. Health Perspect.* 60, (1985) 47.

²³ J. A. Goldstein, P. Hickman, H. Bergman, J. D. McKinney, and M. P. Walker, *Chem. Biol. Interact.* 17, (1977) 69.

²⁴ A. Poland, and E. Glover, *Mol. Pharmacol.* 13, (1977) 924.

As dioxinas e furanos são uma classe de poluentes teratogênicos, cancerígenos e recalcitrantes. São compostos cíclicos halogenados contendo o dioxano ou furano em suas estruturas,^{25,26,27} gerados em incineradores com funcionamento incorreto. Alguns deles são apresentados na Figura 1-4.

Figura 1-4. A) 2,3,7,8-Tetraclorodibenzodioxina, B) 1,2,3,7,8-pentaclorodibenzodioxina, C) 1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzodioxina, D) 2,3,7,8,9-hexaclorodibenzodioxina, E) 1,2,3,7,8-pentachlorodibenzofurano, F) 2,3,7,8 – tetraclorodibenzofurano, G) 1,2,3,7,8,9-hexaclorodibenzofurano e H) octaclorodibenzofurano

No caso dos poluentes aqui apresentados, tratamentos convencionais, baseados na destruição térmica e em métodos químicos e biológicos, têm se mostrado limitados, pouco efetivos e de alto custo. Fenóis são usualmente tóxicos a micro-organismos e o uso eventual de processos biológicos exige um pré-tratamento químico.

Neste contexto, são bastante atrativos os chamados processos oxidativos avançados (**POAs**), como a ozonização, a oxidação com ar úmido, a oxidação com peróxido e oxidação com água em estado supercrítico.²⁸ Nos últimos anos, esses processos oxidativos avançados têm-se mostrado como uma excelente alternativa para o tratamento de resíduos, principalmente em razão da sua elevada eficiência de degradação frente a substratos resistentes. A grande vantagem desses processos reside no fato de serem um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante

²⁵ R. Addink, B. V. Bavel, R. Visser, H. Wever, P. Slot, and K. Olie, *Chemosphere* 20, (1990) 1929.

²⁶ T. Helder, E. Stutterheim, K. Olie, *Chemosphere* 11, (1982) 965.

²⁷ J. Stevens, N. J. Green, K. C. Jones, *Chemosphere* 44, (2001) 1455.

²⁸ H.E. Barner *J. Hazardous Mater.* 31 (1992) 1.

não é simplesmente transferido de fase, mas sim degradado a produtos menos danosos ou mesmo mineralizados, através de uma série de reações químicas.²⁹

1.3. Processos oxidativos avançados (POAs)

Os chamados processos oxidativos avançados (POAs) são baseados na geração de radicais fortemente oxidativos, principalmente o radical hidroxil ($\text{OH}\bullet$), que destroem inúmeros compostos de maneira rápida e não-seletiva, conduzindo à mineralização parcial ou completa do contaminante.³⁰ Nos POAs, são comumente utilizados ozônio, peróxido de hidrogênio ou oxigênio como agentes oxidantes. O grande sucesso desses processos é devido ao fato de apresentarem constantes de velocidade de reação bastante elevadas. Podem ser divididos em dois grupos: aqueles que envolvem reações homogêneas, utilizando H_2O_2 , O_3 e/ou luz ultravioleta, e aqueles que envolvem reações heterogêneas, utilizando óxidos ou metais foto-ativos. A versatilidade dos POAs está no fato de radicais hidroxil poderem ser gerados a partir de diferentes rotas, como mostrado na Figura 1-5, sendo que a quantificação da geração do radical pode balizar suas possíveis aplicações. O radical hidroxil é um dos reagentes com maior poder oxidante. Esta reatividade é utilizada como uma ferramenta no tratamento de um grande número de contaminantes industriais, mas para isto devemos gerar em solução uma quantidade apreciável desses radicais hidroxil e é nesta geração que se baseia o processo Fenton e suas variações.

²⁹ M. M. Higarashi, J. C. Moreira, A. S. Oliveira, L. F. V. Ferreira, *Química - Boletim SPQ* (Lisboa) 79 (2000) 16.

³⁰ A.S. Stasinakis, *Global NEST Journal* 10 (2008) 376-385.

Figura 1-5. Processos Oxidativos Avançados; formas de obtenção de radicais hidroxil.²²

Como pode-se notar, a eficiência de um processo oxidativo avançado está intimamente ligada à geração de radicais hidroxil, como foi demonstrado em estudo comparativos na degradação de fenóis,³¹ entretanto, por serem extremamente reativos, estes radicais são também bastante instáveis.

A Tabela 1-2, a seguir, mostra o potencial de redução do radical hidroxil comparado com diferentes agentes oxidantes. Considerando como exemplo o benzeno, pode-se ter sua degradação a compostos menos tóxicos pelo radical hidroxil, ou mesmo sua mineralização. O início do processo é ilustrado na Figura 1-6.

Figura 1-6. Degradação do benzeno por radicais hidroxil.³²

³¹ S. Esplugas, J. Gimenez, S. Contreras, E. Pascual, *Water Res.* 36 (2002) 1034-1042.

³² S. A.de Almeida Filho e P. M. Buchler, *Anais do II Seminários sobre Controle da Poluição na Indústria Química*, Escola Politécnica, USP, SP (2005)

Tabela 1-2. Potencial de redução para vários oxidantes, a 25°C.³³

Agente Oxidante	Potencial de redução (V)
Flúor	3,05
Radical Hidroxil, $\cdot\text{OH}$	2,02
Oxigênio Atômico, O	2,42
Ozônio, O ₃	2,07
Peróxido de Hidrogênio, H ₂ O ₂	1,78
Íon Permanganato	1,68
Dióxido de Cloro	1,28
Ácido hipocloroso (HClO)	1,48
Cloro	1,36
Oxigênio Molecular, O ₂	1,23

1.4. Reagente de Fenton e sua evolução

O chamado reagente de Fenton foi descoberto em 1894, quando H.J.H. Fenton observou a oxidação do ácido tartárico,³⁴ vide Figura 1-7, pelo peróxido de hidrogênio, em presença de íons ferro(II).

No processo original, tinha-se uma reação estequiométrica entre peróxido de hidrogênio e sais de ferro(II), o que gerava grande quantidade de compostos de ferro(III) no final. Contudo, 40 anos depois, em 1934, F. Haber e J. Weiss mostraram que o processo era cíclico e a espécie realmente ativa nesse sistema eram os radicais hidroxil.³⁵ Desde então, esses radicais foram alvo de inúmeros estudos, tanto em meio biológico³⁶ como com finalidade de remediação ou tratamento de resíduos, sendo intermediários ativos de processos oxidativos. Podem ser detectados por diversas

³³ D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, ed. 76th ed. (1995-1996), p. 8/21-8/29.

³⁴ H.J.H. Fenton, *J. Chem. Soc.* 65 (1894) 899.

³⁵ J. Weiss, F. Haber, *Proc. Royal Soc. London* 147 (1934) 332-351.

³⁶ J.M. Gutteridge, *Biochem. J.* 243 (1987) 709-714.

metodologias,³⁷ sendo uma das mais importantes a ressonância paramagnética eletrônica (EPR), com uso de captadores de spin.^{38,39}

OXIDATION OF TARTARIC ACID IN PRESENCE OF IRON. 899

Diphenylorthotoluindole	}	Violet, changing to intense red.
Diphenylparatoluindole		
Diphenyl- α -naphthindole.		Red, changing to dark brown.
Diphenyl- β -naphthindole.		Reddish-violet.

These colouring matters dye silk without a mordant, but the shades have no brilliancy.

*Chemical Department,
University of Aberdeen.*

LXXIII.—*Oxidation of Tartaric Acid in presence of
Iron.*
By H. J. H. FENTON, M.A.

Figura 1-7. Referência original dos processos de oxidação por peróxido de hidrogênio e sais de ferro.

**The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide
by Iron Salts***

By FRITZ HABER and JOSEPH WEISS, The Chemical Laboratories, The
University, Cambridge

(Communicated by Sir William Pope, F.R.S.—Received May 1, 1934)

Figura 1-8. Referência original da oxidação catalítica por via radicalar, relacionada com sais de ferro.

Entretanto, somente a partir da década de 60 estas reações foram aplicadas como um processo oxidativo avançado, para destruição de compostos orgânicos em geral.⁴⁰ No reagente de Fenton como conhecido atualmente, radicais hidroxil OH• são gerados a partir da decomposição de H₂O₂, catalisada por íons de ferro(II) e ferro(III). Estudos recentes incluem também nanopartículas de ferro no estado de oxidação zero.⁴¹

Iniciaram-se assim na literatura extensas discussões e relatos sobre processos oxidativos avançados, aplicados ao tratamento de efluentes ou compostos-modelos de

³⁷ B. Halliwell, M. Grootveld, J.M. Gutteridge, *Meth. Biochem. Anal.* 33 (1988) 59-90.

³⁸ C.L. Hawkins, M.J. Davies, *Biochim. Biophys. Acta* 1840 (2014) 708-721.

³⁹ W. He, Y. Liu, W.G. Wamer, J.J. Yin, *J. Food Drug Anal.* 22 (2014) 49-63.

⁴⁰ E. Neyens, J. Baeyens, *J. Hazardous Mater.* 98B (2003) 33-50.

⁴¹ A. Babuponnusami, K. Muthukumar, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 557-572.

poluentes, através de catálise homogênea ou heterogênea.^{42,43,44} Esses estudos incluíram os mais diversos efluentes a serem tratados, naturais e artificiais, como: tratamento de efluentes de indústria de cosméticos,⁴⁵ remoção de antibióticos de uso veterinário,⁴⁶ branqueamento de efluentes clorados de indústrias de celulose e papel^{47,48} ou de pigmentos de indústria têxtil.⁴⁹ Abrangeram ainda a remoção de azo-pesticidas,⁵⁰ de antibióticos⁵¹ e tratamento de efluentes da indústria do couro.⁵² Percebe-se assim uma ampla gama de indústrias cujos efluentes podem ser tratados com eficiência pelo chamado “reagente de Fenton”.

Mais recentemente, mais de uma metodologia foram acopladas a processos oxidativos avançados, como ultrassonografia, para obter resultados mais significativos.⁵³ Também se pode acoplar técnicas eletroquímicas, como no caso da remoção de azo-corantes (contendo grupos –N=N–) associados a anéis aromáticos, usando pirita como fonte catalítica de ferro.⁵⁴

O avanço e os benefícios do chamado reagente de Fenton em solução são, entretanto, limitados pelo fato do íons de ferro(II) serem instáveis em meio de pH maior que 3, oxidando-se rapidamente a íons de ferro(III) e precipitando na forma de hidróxido. Isto dificulta o pleno desenvolvimento das reações de oxidação em solução. Assim, para se ter um processo eficiente de degradação de poluentes orgânicos, tem-se que utilizar íons de ferro coordenados a ligantes apropriados, que mantenham esses íons solúveis até valores de pH mais elevados (entre 4 e 8). Diversos agentes

⁴² C. Walling, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 125-131.

⁴³ B. Bianco, I. Michelis, F. Veglió, *J. Hazardous Mater.* 186 (2011) 1733-1738.

⁴⁴ C.T. Benatti, C.R.G. Tavares, In: *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update* Tomasz Puzyn (ed.), InTech, 2012.

⁴⁵ P. Bautista, A.F. Mohedano, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, *J. Hazardous Mater.* 143 (2007) 128–134.

⁴⁶ W. Ben, Z. Qiang, X. Pan, M. Chen, *Water Res.* 43 (2009) 4392–4402.

⁴⁷ A.A. Bham, R.P. Chambers, *Adv. Environ. Res.* 1 (1997) 135-143.

⁴⁸ F. Torrades, M. Pérez, H.D. Mansilla, J. Peral, *Chemosphere* 53 (2003) 1211-1220.

⁴⁹ X. Wang, G. Zenga, J. Zhua, *J. Hazardous Mater.* 153 (2008) 810-816.

⁵⁰ R. Li, C. Yang, H. Chen, G. Zeng, G. Yu, J. Guo, *J. Hazardous Mater.* 167 (2009) 1028-1032.

⁵¹ E. Elmolla, M. Chaudhuri, *J. Hazardous Mater.* 170 (2009) 666-672.

⁵² T. Mandal, D. Dasgupta, S. Mandal, S. Datta, *J. Hazardous Mater.* 180 (2010) 204-211.

⁵³ P.R. Gogate, P.N. Patil, *Ultrason. Sonochem.* 25 (2015) 60-69.

⁵⁴ L. Labiadha, M. A. Oturanb, M. Panizzac, N.B. Hamadi, S. Ammar, *J. Hazardous Mater.* 297 (2015) 34–41.

complexantes para íons de ferro foram testados, muitos deles apresentando reatividade frente ao agente oxidante e influenciando acentuadamente o processo.^{55,56}

O chamado processo Fenton consiste de reações em cadeia, com diversas etapas, que podem ocorrer em solução (fase única, catálise homogênea), ou diferentes fases (catálise heterogênea), sem ou com efeito de luz:

Essas etapas apresentam diferentes velocidades de reação, conforme mostrado na Tabela 1-3. O pH ótimo para um processo Fenton ocorrer (não havendo uso de ligantes adequados) é ao redor de 2,8, quando o ferro se mantém em solução aquosa parcialmente como íons Fe^{3+} ou como espécies $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+}$, sendo estas as espécies reativas cataliticamente.

Tabela 1-3. Tabela de algumas constantes cinéticas em diferentes pH estudadas por outras áreas com aplicação em meio ambiente⁵⁷

reacn no.	reacn	rate const ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	
		pH 3	pH 4
1	$\text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe(III)} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$	41.7	41.7
2	$\text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe(II)} + \text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}^+$	2.00×10^{-3}	2.50×10^{-3}
3	$\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$	3.30×10^7	3.30×10^7
4	$\text{Fe(III)} + \text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{Fe(II)} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	7.82×10^5	6.84×10^6
5	$\text{Fe(II)} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{OH}^-$	3.20×10^8	3.20×10^8
6	$\text{Fe(II)} + \text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O}_2$	1.34×10^6	2.40×10^6
7	$\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-} + \text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	2.33×10^6	1.40×10^7
8	$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	7.15×10^9	7.51×10^9
9	$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	5.20×10^9	5.20×10^9

Em princípio, as etapas mais lentas correspondem à redução do íon ferro(III) a ferro(II) ou, ao contrário, a oxidação do íon ferro (II) a ferro(III).⁵⁷ Em ambos os casos a ação principal de ligantes apropriados seria a de modificar o potencial de redução do

⁵⁵ C. Walling, M. Kurz, H. T. Schugar, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 931.

⁵⁶ C. Walling, R. Partch, T. Weil, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 72 (1975) 140-142.

⁵⁷ C. K. Duesterberg, T. D. Waite, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 4189.

metal, estabilizando mais a forma reduzida ou a forma oxidada, e assim influenciando nas velocidades destas etapas. De qualquer modo, ambas as etapas devem ocorrer para se ter um sistema catalítico eficiente, com geração das espécies reativas radicalares.

Íons de cobre, coordenados a diferentes ligantes, também apresentam reações similares, denominadas etapas tipo-Fenton:⁵⁸

Estudos nesta área cresceram exponencialmente nos últimos anos, em decorrência da maior preocupação com o meio ambiente e muitos sistemas, envolvendo diferentes metais com atividade redox, já foram testados como catalisadores da oxidação de compostos orgânicos, em fase líquida, no tratamento de resíduos em soluções aquosas.⁵⁹

Um artigo de revisão recente⁶⁰ compara diferentes íons metálicos como reagentes tipo-Fenton, gerando radicais hidroxil *in situ* para aplicações ambientais, incluindo cobre, rutênio, crômio, cobalto e manganês. Também nestes casos o ligante representa papel primordial nas duas etapas.

O substrato que sofre a oxidação pode influenciar a redução ou interconversão de Fe(III)/Fe(II), como no caso de substâncias aromáticas cujos intermediários formados, semiquinona e quinona, podem modificar o curso ou as velocidades de reações ou etapas tipo-Fenton.⁶¹

Um estudo mais antigo sobre tratamento químico de agentes pesticidas ou agroquímicos comparou a atividade catalítica de diferentes complexos de ferro(III)

⁵⁸ C. Walling, S. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4275-4281.

⁵⁹ A. Masarwa, S. Rachmilovich-Calis, N. Meyerstein, D. Meyerstein, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 1937-1943.

⁶⁰ A. D. Bokare, W. Choi, *J. Hazardous Mater.* 275 (2014) 121-135.

⁶¹ C. Jiang, Z. Gao, H. Qua, J. Li, X. Wang, P. Li, H. Liu, *J. Hazardous Mater.* 250-251 (2013) 76-81.

com ligantes tradicionais na oxidação por peróxido de hidrogênio.⁶² Usaram 2,4-diclorofenoxiacetato como substrato. É interessante notar que muitos deles mostraram-se inativos, a pH 6, como os compostos de ferro com ácido etilenotetracético (*edta*) e ligantes correlatos (*hedta* ou *egta*), acetohidroxamato, fosfatos e polifosfatos; outros foram ativos, como ácido picolínico (*pic*), ácido nitrilotriacético (*nta*) ou ácido gálico, enquanto alguns tiveram atividade catalítica moderada, como ácido ascórbico ou catecol.

Dentre os diversos complexos metálicos que já foram sugeridos como possíveis catalisadores, pode-se citar desde porfirinas de ferro(III) reportadas como catalisadores na oxidação de poluentes como pentaclorofenol,⁶³ até ácido nitrilotriacético (*nta*), coordenado a ferro(II) ou ferro(III) na oxidação de benzeno ou tolueno presentes em sedimentos contaminados por produtos petroquímicos, pelo oxigênio molecular ou outro oxidante adicionado.⁶⁴ Neste último caso, os estudos relataram que a degradação dos poluentes depende fortemente da presença do agente oxidante e da adição de agentes quelantes, como *nta* ou *edta*, para manter os íons de ferro solúveis.

Um outro estudo usou complexos de ferro(II) com ligantes derivados de isoindolina e aminoftalazina como catalisadores da oxidação de diferentes álcoois, primários e secundários, aldeídos e cetonas, e peróxido de hidrogênio como oxidante principal.⁶⁵ Álcoois aromáticos foram mais facilmente degradados que os alifáticos e o mecanismo proposto foi de formação de radicais livres.

Aminas aromáticas, muitas delas carcinogênicas, presentes em efluentes também podem ser degradadas por reagente de Fenton.⁶⁶ Após 1 h de tratamento com [H₂O₂] 0,25 mol/L e ferro(II) 2,5 g/L, observou-se precipitação de produtos insolúveis, enquanto após 3 h de tratamento verificou-se ruptura dos anéis aromáticos com conversão de 99% na maioria dos casos (anilina, 3,3-diclorobenzidina, 2,4-diaminotolueno, 4-cloroanilina, etc.).

⁶² Y. Sun and J. J. Pignatello, *J. Agric. Food Chem.* 40 (1992) 322-327.

⁶³ S.-T. Chen, D.K. Stevens, G. Kang, *Water Res.* 33 (1999) 3657.

⁶⁴ D.R. Lovely, J.C. Woodward, F.H. Chapelle, *Nature* 370 (1994) 128-131.

⁶⁵ E. Balogh-Hergovich, G. Speier, *J. Mol. Catalysis A:Chem.* 230 (2005) 79-83.

⁶⁶ I. Casero, D. Sicilia, S. Rubio, D. Perez-Bendito, *Water Res.* 31 (1997) 1985-1995.

Todos esses catalisadores deveriam em princípio ser estáveis, resistentes ao meio oxidativo, permitindo ciclos catalíticos com número de ciclos (*turnover*) relativamente alto, mesmo em condições drásticas (pHs muito altos ou muito baixos, temperaturas elevadas, etc.). Entretanto, muito frequentemente os ligantes utilizados são também oxidados no processo. Idealmente, estes catalisadores deveriam ser também complexos de ferro com ligantes simples, facilmente obtidos e de baixo custo.

O interesse de nosso Laboratório de Bioinorgânica, Catálise e Farmacologia, no IQ-USP, está focalizado em estudos de compostos de metais de transição, especialmente de íons essenciais como cobre, ferro ou manganês, onde os ligantes foram especialmente desenhados para modificar a reatividade desses íons. Estes íons metálicos, coordenados a biomoléculas, são essenciais no meio biológico, onde atuam em processos importantes, como metabolismo do oxigênio, transferências eletrônicas, oxidação de aminoácidos e carboidratos, proteção antioxidante e geração de espécies reativas de oxigênio e nitrogênio.⁶⁷

De um lado, nossos estudos visam a elucidação de processos fundamentais para a vida, envolvendo reações dos oxidantes usuais no meio biológico, como oxigênio molecular ou peróxido de hidrogênio, freqüentemente ativados por compostos de coordenação, onde a vizinhança de ligantes adequados impõe ao centro metálico características estruturais e espectrais que lhe conferem propriedades especiais de reatividade. Sistemas miméticos baseados em propriedades de centros ativos de metaloenzimas e metaloproteínas que desempenham papel primordial em processos oxidativos foram assim obtidos e estudados.^{68,69,70}

De outro lado, investigações sobre novos compostos com propriedades catalíticas adequadas estão sendo desenvolvidas em nosso laboratório, com a finalidade de obter novos catalisadores inspirados no meio biológico. Espécies mono-, di- e polinucleares de cobre foram obtidas, capazes de eficientemente catalisar a

⁶⁷ W. Kaim, B. Schwederski, A. Klein, *Bioinorganic Chemistry: inorganic elements in the chemistry of life*, Wiley, (2013), 2a. ed.

⁶⁸ W. A. Alves, I.A. Bagatin, A. M. da Costa Ferreira, *Inorg. Chim. Acta* 321 (2001) 11–21

⁶⁹ C. Dallacosta, W.A. Alves, A. M. da Costa Ferreira, E. Monzani, L. Casella, *Dalton Trans.* (2007) 2197–2206.

⁷⁰ C.J. Nunes et al., *J. Inorg. Biochem.* 149 (2015) 49–58.

oxidação de diferentes substratos, como fenóis, catecóis, aminas, álcoois e carboidratos, pelo oxigênio molecular, em temperaturas moderadas.^{71,72,73,74} Deste modo, estes compostos além de constituir bons miméticos de enzimas, como tirosinases, catecol oxidases, aminas oxidases, galactose oxidases, permitem ainda comparar parâmetros termodinâmicos e cinéticos e avaliar a influência de diferentes fatores na atividade catalítica. Os estudos estão sendo agora estendidos à oxidação de efluentes indesejáveis, como contaminantes, pesticidas, herbicidas, agroquímicos em geral, por oxigênio molecular e/ou peróxido de hidrogênio, para possível aplicação em Química Ambiental, para transformação destes poluentes em produtos menos agressivos para a vida e o ambiente.

Os estudos aqui relatados incluem a obtenção, separação e caracterização de complexos de ferro ou de cobre com diferentes ligantes, especialmente nitrogenados. Os complexos preparados foram caracterizados por diferentes técnicas, especialmente métodos espectroscópicos (UV/Vis, IR, EPR). Posteriormente, a atividade catalítica desses complexos em processos oxidativos avançados foi verificada, utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante, visando vislumbrar sua possível aplicação como catalisadores da oxidação de agentes poluentes, especialmente compostos aromáticos.

⁷¹ W. A. Alves, S.A. de Almeida Filho, R. H. de Almeida Santos, A. M. da Costa Ferreira, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 294–299.

⁷² W.A. Alves, S.A. Almeida-Filho, M. Vieira, A. Paduan-Filho, C.C. Becerra, A.M.D.C. Ferreira, *J. Mol. Catalysis A:Chem.* 198 (2003) 63-75.

⁷³ W. A. Alves, S.A. de Almeida Filho, R. H. de Almeida Santos, A. Paduan Filho, A. M. da Costa Ferreira, *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (2004) 872-883.

⁷⁴ M.A. Bizeto, W. A. Alves, C. A. S. Barbosa, A. M. da Costa Ferreira, V.R.L. Constantino, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 6214-6221.

1.5. Processo Fenton heterogêneo

Uma combinação de peróxido de hidrogênio, usando por exemplo oxalatos de ferro como catalisadores, e radiação UV produz mais radicais hidroxil que um processo Fenton convencional. No chamado processo foto-Fenton, a radiação também facilita a degradação de poluentes orgânicos, conforme já relatado na literatura, para tratamento de efluentes têxteis,⁷⁵ organoclorados ou herbicidas.⁷⁶

Figura 1-9. Reações foto-Fenton em um ciclo catalítico solar assistido.⁷⁷

Conciliando essa fotoativação em presença de uma matriz inorgânica que também apresente propriedades fotoquímicas, como o dióxido de titânio, pode-se acoplar dois processos importantes na geração de espécies reativas de oxigênio relacionadas ao meio ambiente. Estes métodos são especialmente indicados para degradação de poluentes recalcitrantes.

⁷⁵ G. Ruppert, R. Bauer, G. Heisler, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 73 (1993) 75–78.

⁷⁶ Y. Sun, J.J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 304–310.

⁷⁷ D. Spasiano, *Appl. Catalysis B: Environ.* 170 (2015) 90.

Figura 1-10. Ilustração esquemática do mecanismo de base de um processo fotocatalítico heterogêneo solar.⁷⁴

Assim, no caso do dióxido de titânio tem-se um processo oxidativo avançado fotocatalítico, em meio heterogêneo. Neste caso, a luz induz a passagem de um elétron para a banda de condução (CB) na estrutura do óxido, gerando um “buraco” na banda de valência (VB), capaz de oxidar uma molécula de água ou um íon hidroxila ao radical hidroxil:

Na superfície do catalisador pode ocorrer a redução do oxigênio molecular ou de outro receptor de elétrons, a espécie superóxido, que por sua vez pode levar a outras espécies radicalares:

industriais. A degradação oxidativa de diferentes substratos orgânicos, como fenóis, polifenóis e azo-corantes, através de etapas tipo-Fenton pode ser efetuada por diversos catalisadores heterogêneos, incluindo alguns exemplos interessantes.

Zeólitas contendo íons de metais de transição⁸⁰ foram utilizadas eficientemente como catalisadores em processo oxidativos fotocatalíticos, usando luz visível, na degradação de corantes orgânicos.

Argilas pilarizadas rectoritas, contendo ferro ou cobre,⁸¹ também foram investigadas como catalisadores tipo Fenton em solução aquosa, usando peróxido de hidrogênio, sendo eficientes na degradação de 2,4-diclorofenol, um agroquímico de uso já condenado devido a suas propriedades altamente tóxicas (foi utilizado durante a Guerra do Vietnã) e um contaminante recalcitrante. Em duas horas conseguiu-se eficiência de 100% de sua degradação, a pH 4.

A impregnação de sais de cobre em argilas caulinita ou montmorilonita, seguida de calcinação, foi usada na obtenção de catalisadores para a degradação de derivados clorados, 2-clorofenol, 4-clorofenol e 2,4-diclorofenol, na faixa de pH 2 a 7, em temperaturas de 40 a 80°C.⁸² Com aumento do pH verificou-se diminuição da conversão desses contaminantes. A pH 4 observou-se total degradação do 2-clorofenol, enquanto a pH 7 conseguiu-se uma conversão de apenas 58 % e 77%, respectivamente com Cu-caulinita e Cu-montmorilonita. Para o 2,4-diclorofenol as conversões em pH 2 foram de 82% e 100%, respectivamente com os catalisadores Cu-caulinita e Cu-montmorilonita, mas estes valores caíram para 19,4 e 18,8 %, a pH 7.

Diferentes óxidos/hidróxidos de ferro^{83,84} podem também constituir reagentes de Fenton, atuando como catalisadores heterogêneos efetivos na oxidação avançada de diversos compostos orgânicos. Este processo possui a vantagem de não requerer um controle rígido de pH.

⁸⁰ M. Cheng, W. Song, W. Ma, C. Chen, J. Zhao, J. Lin, H. Zhu, *Appl. Catal. B: Environ.* 77, (2008) 355–363.

⁸¹ Y. Chen, J. Fang, S. Lu, Y. Wu, D. Chen, L. Huang, C. Cheng, L. Ren, X. Zhu, Z. Fang, *J. Hazardous Mater.* 297 (2015) 278–285.

⁸² K. Nirupam, K.G. Bhattacharyya, *Chem. Eng. J.* 233 (2013) 88–97.

⁸³ a) S.S. Lin, M.D. Gurol, *Water Sci. Technol.* 9 (1996) 57; b) R.J. Watts, S.E. Dilly, *J. Hazardous Mater.* 51 (1996) 209.

⁸⁴ S.R. Pouran, A.A.A. Raman, W.M.A.W. Daud, *J. Cleaner Prod.* 64 (2014) 24–35.

A capacidade adsortiva dos óxidos de ferro é bastante conhecida, mas a maioria desses óxidos de ferro está disponível somente na forma de pó fino ou são gerados em suspensão aquosa, na forma de flocos ou gel de hidróxido de ferro. Técnicas de recobrimento de óxido de ferro sobre suportes sólidos poderiam transpor essas dificuldades. Areia⁸⁵, carvão ativado e suportes poliméricos⁸⁶ foram reportados como suportes adequados para esses óxidos de ferro. A metodologia de recobrimento de óxido de ferro sobre areia para produzir “*iron oxide coated sand*” (IOCS) foi realizada sob diferentes condições de pH de precipitação, temperatura e tempo de secagem.⁸⁷ As principais fases do óxido de ferro depositadas sobre areia são a ferridrita, goetita e hematita.

Goetita,⁸⁸ ferridrita,⁸⁹ magnetita⁹⁰ e hematita⁹¹ constituem minérios de ferro abundantes e disponíveis, apresentando área superficial relativamente elevada e, freqüentemente, controlam as concentrações de matéria orgânica e de metais livres no solo ou na água, através de mecanismos adsortivos.⁸⁴

Ravikumar e Gurol, em 1994, verificaram que a decomposição de H₂O₂, catalisada por ferro naturalmente encontrado em areia, é efetiva na oxidação de pentaclorofenol e tricloroetileno.⁹² Esses estudos usaram goetita como a fonte de ferro na catálise do peróxido de hidrogênio para a subsequente degradação do percloroetileno, em condições ácidas. A decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio com metais ou óxidos metálicos tem sido descrita pelo mecanismo de Weiss, cuja reação global está representada pela equação:

em que S representa um sítio ativo do catalisador e S*, o sítio oxidado.

⁸⁵ M.M. Benjamin, R.S. Sletten, R.P. Bailey, T. Bennett *Water Res.* 30 (1996) 2609.

⁸⁶ I.A. Katsoyiannis, A.I. Zouboulis, *Water Res.* 36 (2002) 5141.

⁸⁷ C.H. Lai, C.Y. Chen, *Chemosphere* 44 (2001) 1177.

⁸⁸ R. Andreozzi, A. D'Apuzzo, R. Marotta, *Water Res.* 36 (2002) 4691.

⁸⁹ W. P. Kwan, B.M. Voelker *Environ. Sci. Technol.* 6 (2003) 1150.

⁹⁰ L. C. A. Oliveira, *Quim. Nova* 36 (2013) 123.

⁹¹ F. Herrera, A. Lopez, G. Mascolo, P. Albers, J. Kiwi, *Water Res.* 35 (2001) 750.

⁹² M.A.J. Khan, R. J. W. Water, Air, and Soil Pollution 88 (1996) 247.

Entretanto, outros estudos⁹³ observaram que o mecanismo de Weiss não é adequado para descrever a decomposição de peróxido de hidrogênio por goetita granular. O mecanismo proposto por eles é semelhante ao modelo clássico de velocidade de Langmuir-Hinshelwood (r) e pode ser representado pela equação:

$$r = \frac{kS_T[H_2O_2]}{1 + K[H_2O_2]} \quad (17)$$

em que S_T é a concentração total de sítios, $[H_2O_2]$ é a concentração de peróxido de hidrogênio; k e K são as constantes de velocidade e de equilíbrio, respectivamente.

Já na decomposição de H_2O_2 em um reator de leito fluidizado (FBR)⁹⁴ em que o catalisador era γ -FeOOH, foi observado que a velocidade de oxidação dentro do reator é proporcional à concentração de peróxido de hidrogênio na saída, para baixas concentrações de oxidante, e decai para elevadas concentrações. Os autores interpretaram os resultados usando a equação modificada de Langmuir-Hinshelwood pela incorporação do modelo de inibição do substrato.

Estudos da decomposição catalítica de H_2O_2 e degradação de 2-clorofenol por óxidos de ferro⁹⁵ relatam que a atividade catalítica para decomposição do peróxido de hidrogênio é maior para a ferridrita granular; seguida da goetita e da hematita. Hematita, goetita e ferridrita são os óxidos mais comuns no meio ambiente. Goetita e hematita são os óxidos de ferro de maior estabilidade termodinâmica e os mais difundidos nos solos e sedimentos. Ferridrita que representa um óxido amorfo é considerado um precursor na formação de estados sólidos da goetita e hematita.⁹⁶ As características físicas desses 3 (três) óxidos estão na Tabela 1-4.

⁹³ S.S. Lin, M.D. Gurol, *Environ. Sci. Technol.*, 32 (1998) 1417.

⁹⁴ S. Chou, C. Huang, *Appl. Catalysis* 20 (1999) 237.

⁹⁵ H.H. Huang, M.C. Lu, J.N. Chen, *Water Res.* 35 (2001) 2291.

⁹⁶ R.M. Cornell, U. Schwertmann, *Ferrihydrite* 10 (2006) 106.

Tabela 1-4. Características Físicas de diferentes óxidos de ferro

	Ferridrita (Fe₅HO₈4H₂O)	Goetita (α-FeOOH)	Hematita (α-Fe₂O₃)
Estrutura	Amorfa	Cristalina	Cristalina
Forma de partícula	Esfera	Agulha	laminar
Cor de partícula	Marrom- avermelhado	Marrom-amarelado	vermelho
Densidade (g/cm³)	3,89	4,26	5,11
pH_{pcz}	8,9	7,5	5,4
Área específica (m²/g)	190,33	39,52	9,15

Em nossos estudos, procuramos acoplar espécies cataliticamente ativas de ferro ou de cobre, em que o íon metálico foi coordenado a ligantes nitrogenados formando complexos bastantes estáveis, a matrizes inorgânicas baseadas em niobatos lamelares. Com isso almejou-se conseguir uma proteção das espécies reativas frente ao agente oxidante, sem perda de reatividade.

A matriz inorgânica escolhida foi o hexaniobato, K₂H₂Nb₆O₁₇, mas a escolha do nióbio além de suas propriedades fotoluminescentes e similaridade periódica com o titânio se deu também por motivos econômicos e de desenvolvimento nacional.

O Laboratório de Sólidos Lamelares (LaSol) do Instituto de Química da Universidade de São Paulo estuda materiais inorgânicos lamelares que são capazes de reter de maneira reversível espécies iônicas nos espaços ou poros de dimensões nanométricas limitados pelo conjunto de lamelas adjacentes. Em virtude dessa propriedade, os materiais lamelares perfazem uma classe de compostos definidos como compostos de intercalação. O interesse na Química de Intercalação se deve principalmente ao fato de que a interação entre a matriz lamelar e a espécie intercalada pode alterar positivamente as propriedades químicas, catalíticas, eletrônicas, magnéticas, ópticas e mecânicas de uma das fases constituintes ou de ambas. Os compostos de intercalação encontram aplicação comercial como

componentes em dispositivos eletroquímicos (baterias, sensores etc), catalisadores heterogêneos e nanocompósitos com polímeros orgânicos.⁹⁷

Dentre os vários estudos realizados no LaSol, um dos trabalhos desenvolvidos tem buscado rotas de síntese e novas metodologias para a intercalação de espécies que possuem atividade catalítica, no intuito de aumentar a estabilidade e reatividade das mesmas, bem como alcançar maior seletividade em processos catalisados. Outros estudos envolvem a intercalação de espécies orgânicas (como íons alquilamônio, corantes naturais, espécies de interesse terapêutico e fármacos comerciais, polímeros como polianilina, benzidina, quitosana e amido) e complexos metálicos (como porfirinas e ftalocianinas metaladas e complexos de cobre com ligantes diimínicos) nos poros de argilas catiônicas, hidróxidos duplos lamelares e niobatos lamelares.^{98,99,100,101}

Dentre os três tipos de materiais lamelares estudados no LaSol, os niobatos lamelares merecem atenção não apenas por suas propriedades (descritas adiante), mas também pelo fato do Brasil possuir 98% das reservas mundiais desse metal, na forma do minério pirocloro, $(\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$, e ser também seu maior produtor global.¹⁰²

Mesmo com percentual tão alto de reservas, o Brasil não tem apresentado uma política específica para incentivar o uso deste mineral. Dados sobre as exportações deste mineral cresceram 110% em 10 anos e somaram US\$ 1,8 bi, em 2012.

⁹⁷ V. Constantino, M. A. Bizeto, *Materiais inorgânicos lamelares: fundamentos e aplicações*. In: W.A. Alves (ed.), *Química Supramolecular e Nanotecnologia*, cap. 23, P. 461-475. Série Química: Ciência e Tecnologia (editor da série: Adilson Beatriz), Ed. Atheneu, São Paulo, **2014**.

⁹⁸ G. F. Perotti, H. S. Barud, S. J. L. Ribeiro, V. R. L. Constantino, *J. Braz. Chem. Soc.* 01 (**2014**) 03.

⁹⁹ C.H.B. Silva, A.M.D.C. Ferreira, V.R.L. Constantino, M.L.A. Temperini, *J. Mater. Chem.* **2** (**2014**) 8205

¹⁰⁰ V.R.R. Cunha, C. M. S. Izumi, P. A. D. Petersen, M. L. A. Temperini, H. M. Petrilli, V. R. L. Constantino, *J. Phys. Chem.* 118, (**2014**) 4333.

¹⁰¹ L. J. A. Siqueira, V. R. L. Constantino, F. F. Camilo, R. M. Torresi, M. L. A. Temperini, M.C.C. Ribeiro, C. M. S. Izumi, *Spectrochim. Acta Part A* 122 (**2014**) 469.

¹⁰² Nióbio, <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/niobio-sumario-mineral-2014>, acessado em maio de **2015**.

Figura 1-12. Reportagem sobre o metal de transição escolhido para a matriz a ser usada e sua importância econômica e política.¹⁰³

As fases de niobatos lamelares apresentam lamelas com carga elétrica negativa, constituídas de octaedros de $[\text{NbO}_6]$, e cátions na região interlamelar neutralizando o sistema.¹⁰⁴ Neste trabalho de tese foi empregada a fase de composição $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, denominada hexaniobato de potássio. Como mostra a Figura 1-19, as lamelas são formadas por unidades octaédricas que compartilham vértices e arestas. Devido ao seu tamanho reduzido, o Nb(V) não ocupa o centro das unidades, gerando octaedros distorcidos (não mostrados na figura). O hexaniobato de potássio é um trocador de cátions como os argilominerais, mas possuem densidade de carga lamelar superior, o que conduz a uma capacidade de troca catiônica mais elevada. A fase $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ é estável tanto em meio ácido quanto alcalino. Assim como o Nb_2O_5 ou o TiO_2 , é um semiconductor eletrônico que apresenta banda de absorção na região do UV (364 nm ou 3,41 eV),¹⁰⁵ atribuída à transição eletrônica da banda de valência (principalmente associada ao ligante O^{2-}) para a banda de condução (associada principalmente ao metal M^{n+}).

¹⁰³ <http://g1.globo.com/economia/negocios/noticia/2013/04/monopolio-brasileiro-do-niobio-gera-cobica-mundial-controversia-e-mitos.html>, acesso em 13/06/2015.

¹⁰⁴ M. A. Bizeto, A. L. Shiguihara, V. R. L. Constantino, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 2512–2525.

¹⁰⁵ Q. Wang, B. Lin, B. Xu, X. Li, Z. Chen, X. Pian, *Micropor. Mesopor. Mater.* 130 (2010) 344–351.

Figura 1-19. (A) Estrutura do hexaniobato de potássio; (B) esquema simplificado das etapas de reação que conduzem à formação de dispersão coloidal de nanopartículas esfoliadas e enroladas de hexaniobato.

Em razão de suas propriedades de trocadores iônicos, os niobatos lamelares podem intercalar espécies que apresentam propriedades catalíticas como nanopartículas de metais nobres, como platina, por exemplo, oriunda da redução de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ intercalado em $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$,¹⁰⁶ com propriedades fotocatalíticas na decomposição da água em hidrogênio e oxigênio, ou de ouro, proveniente da redução do complexo $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$ inserido em nanofolhas de niobatos.¹⁰⁷ No entanto, a baixa área superficial dos niobatos lamelares (aproximadamente $2\text{--}4\text{ m}^2/\text{g}$) restringe a performance dos catalisadores. Para solucionar esse problema, os niobatos passam por um processo de troca de íons potássio por íons hidrônio e, subsequentemente, por reação em uma solução de hidróxido de tetrabutilamônio (Figura 1-19B). Nesse processo, as lamelas se separam e formam uma dispersão coloidal de partículas anisotrópicas de grande interesse para a fabricação de sensores químicos, fotocatalisadores, nanocompósitos, adsorventes, etc.¹⁰⁴

Assim como outros materiais lamelares, após a esfoliação as lamelas do hexaniobato podem sofrer um processo de enrolamento formando *nanoscrolls*. (Figura

¹⁰⁶ T. Oshima, D. Lu, O. Ishitani, K. Maeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 2698–2702.

¹⁰⁷ T. Nakato, T. Kasai, *Mater. Lett.* 65 (2011) 3402–3404.

1-19B). Essas partículas cerâmicas ocas apresentam alta área superficial (*ca.* 140-170 m²/g) e, em virtude do método de preparação, têm propriedades de ácido de Bronsted. Assim, o sistema constituído por espécies com atividade catalítica redox imobilizadas em suporte ou matriz ácida como o hexaniobato produz catalisadores heterogêneos bifuncionais.

Estudos anteriores em nosso grupo mostraram que a inserção de um complexo de cobre, com boas propriedades catalíticas na oxidação de fenóis, em *nanoscrolls* de niobatos (vide Figura 1-20) favoreceu sua atividade.⁷⁴ O processo ocorre através de radicais hidroxil, detectados através de EPR, com uso de captador de spin. Essa inserção protegeu o catalisador de possível ataque pelo agente oxidante, fazendo com que seu período de atividade aumentasse. Esse mesmo catalisador, [Cu(apypy)imH]²⁺ foi utilizado no presente trabalho de tese, em comparação com o complexo análogo de ferro, [Fe(apypy)₂]²⁺.

Figura 1-20. Nanotubos da matriz de nióbio com complexo de cobre intercalado.⁷⁴

Esse artigo publicado pelo nosso grupo em 2006 parecer ter inspirado o trabalho realizado por Hua et al.,¹⁰⁸ em que a estratégia de esfoliação e formação de *nanoscrolls* de hexaniobato para produção de catalisadores porosos e de alta área superficial foi também utilizada. Os autores intercalaram íons Cu²⁺ nos *nanoscrolls*, calcinaram o material a 450 °C por 2 h para obter CuO imobilizado no niobato e realizar a reação de epoxidação de estireno em solvente orgânico, empregando H₂O₂ ou *terc*-butil-

¹⁰⁸ C. Hu, L. Zhang, J. Zhang, L. Cheng, Z. Zhai, J. Chenb, W. Hou, *Appl. Surface Sci.* 298 (2014) 116–124.

hidroperóxido como agente oxidante. Os resultados obtidos mostraram que a atividade e seletividade do CuO imobilizado é consideravelmente superior à do óxido de Cu(II) ou uma mistura de composição CuO/2K₂O/3Nb₂O₅ (previamente calcinada a 450°C).

Estudo recentemente publicado mostra a aplicação do hexaniobato de potássio como trocador de cátions radioativos presentes em água.¹⁰⁹ Esse material é interessante para tal fim porque possui alta capacidade de troca iônica e é resistente à radiação dos radionuclídeos. Segundo os autores, após a troca catiônica, os cátions tóxicos oriundos de processos nucleares (Cs⁺ ou Sr²⁺, por exemplo) e imobilizados na região interlamelar do niobato não são liberados ou lixiviados para a solução, evitando um processo de poluição secundária. É proposto que após a troca iônica ocorre o colapso da estrutura lamelar, promovendo o aprisionamento desses cátions na estrutura do hexaniobato.

Na busca bibliográfica realizada neste trabalho de tese, não foi encontrado trabalho na literatura sobre o uso dos niobatos lamelares na oxidação de poluentes. Por outro lado, em virtude da fotossensibilidade dos niobatos, a investigação desses materiais na fotodegradação de poluentes orgânicos começa a despontar.¹¹⁰ Hu et al. observaram que a foto-oxidação da Rodamina B, por exemplo, é maior quando em presença de hexaniobato ácido esfoliado ou na forma de *nanoscrolls* do que frente aos óxidos de titânio e de nióbio comerciais. Os *nanoscrolls* de hexaniobato também foram satisfatoriamente avaliados na fotodegradação de verde de bromocresol e alaranjado de metila, quando comparados com o dióxido de titânio comercial.¹¹¹

¹⁰⁹ J. Sun, D. Yang, C. Sun, L. Liu, S. Yang, Y. Jia, R. Cai, X. Yao, *Sci. Rep.* 4 (2014) 7313.

¹¹⁰ C. Hu, L. Zhang, L. Cheng, J. Chen, W. Hou, W. Ding, *J. Energy Chem.* 23 (2014) 136–144

¹¹¹ M. Zarei-Chaleshtori, V. Correa, N. López, M. Ramos, R. Edalatpour, N. Rondeau, R. R. Chianelli, *Catalysts* 4 (2014) 346-355.

2. Objetivos:

Este trabalho teve como principais objetivos:

- a) Preparar e caracterizar novos catalisadores para processos oxidativos avançados (POA), através de reações do tipo Fenton, visando sua aplicação na recuperação de efluentes contendo poluentes aromáticos;
- b) Verificar a atividade catalítica desses catalisadores, baseados em complexos de ferro ou cobre, na oxidação do tolueno, utilizado como poluente-modelo, e usando peróxido de hidrogênio como agente oxidante;
- c) Inserir os complexos preparados em nanotubos de niobatos lamelares, obtidos a partir de $K_2H_2Nb_6O_{17}$, e caracterizar os materiais obtidos;
- d) Comparar a atividade catalítica dos complexos metálicos, em solução e inseridos na matriz inorgânica de niobatos, na oxidação do tolueno como poluente-modelo, usando peróxido de hidrogênio como agente oxidante;
- e) Verificar a aplicação dos estudos desenvolvidos no tratamento de efluentes reais ou remediação de áreas contaminadas.

As etapas para alcançar estes objetivos incluíram:

- a) Sínteses de novos ligantes quelantes, contendo especialmente grupos imina, seguidas de metalação, para obter complexos de cobre ou ferro capazes de atuar como catalisadores de processos oxidativos;
- b) Caracterização dos complexos preparados por diferentes técnicas espectroscópicas (UV/Vis, infravermelho, EPR, etc.), além de termogravimetria e análise elementar;
- c) Comparação da atividade catalítica de complexos de ferro e cobre com ligantes comerciais, como ácido nitrilotriacético, picolinato, etc., com a dos complexos imínicos sintetizados, em processos oxidativos;
- d) Inserção de espécies complexas isoladas em matrizes inorgânicas de niobatos e verificação de suas propriedades catalíticas em oxidações;
- e) Estudos cinéticos da reação de oxidação de tolueno, usado como composto-modelo de poluentes, catalisada pelos complexos estudados;
- f) Verificação da possível aplicação dos resultados obtidos, na melhoria da disponibilidade de rejeitos industriais de uma petroquímica, permitindo o reuso dessa água no processo de refino de óleo lubrificante.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e Soluções

Os reagentes 2-acetilpiridina, 2-acetilpirazina 2-(2-aminoetil)piridina, 1,3-diaminopropano, dicloridrato de 2-(aminometil)benzoimidazol, perclorato e cloreto cúpricos hexahidratados, férrico e ferroso hexahidratados, assim como um dos solventes utilizados, a acetonitrila, foram de procedência da Aldrich Chemical Co.

Outros solventes utilizados, tais como álcool etílico, álcool metílico absoluto e dimetilformamida (DMF); assim como o imidazol foram de procedência da Merck. Acetona e éter dietílico, foram adquiridos da Merck e da Labsynth Ltda.

Os demais reagentes foram obtidos de diferentes fontes, com grau analítico.

O $K_4Nb_6O_{17}$ foi fornecido pelo Prof. Dr. Marcos Bizeto (Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema).

A água para preparo de todas as soluções foi deionizada, em aparelho Barnstead, modelo D 4700. O sistema deionizador é formado por um conjunto em circuito de 4 filtros cilíndricos, contendo resina para captura de íons e carvão ativado para captura de material orgânico.

3.2. Síntese de complexos contendo bases de Schiff

Foram preparados novos complexos de ferro com ligantes imínicos. No caso do cobre, algumas sínteses realizadas anteriormente em nosso grupo de pesquisa foram reproduzidas. Ligantes tridentados e tetradentados do tipo base de Schiff foram obtidos a partir de compostos carbonílicos e aminas adequados.¹¹² Os compostos foram preparados de acordo com procedimentos já descritos,¹¹³ introduzindo-se algumas modificações, principalmente com relação à adição de reagentes, pH,

¹¹² Y. Sunatsuki, Y. Motoda, N. Matsumoto, *Coord. Chem. Rev.* 226 (2002) 199; (b) J.A.R. Navarro, B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.* 222 (2001) 219; (c) J.M. Dominguez-Vera, F. Camara, J.M. Moreno, E. Colacio, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 3046.

¹¹³ W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* 7 (1971) 81.

utilização ou não de atmosfera inerte, afim de obter melhores resultados. Realizou-se a caracterização química e estrutural de cada composto isolado, utilizando diferentes técnicas para obtenção de parâmetros espectroscópicos e estruturais.

O ligante *apyepy* resultou de reação de condensação entre 2-acetil-piridina e aminoetilpiridina, enquanto o ligante *apyambi* resultou da condensação de 2-acetilpiridina com aminometilbenzimidazol.

3.3. Preparação dos Complexos de cobre(II)

Alguns dos complexos aqui estudados, especialmente os de cobre(II), já haviam sido preparados em nosso laboratório.¹¹⁴ Os demais foram preparados por metodologia similar, com modificações adequadas.

[Cu₂(apyambi)₂Cl₂](ClO₄)₂

Adicionou-se sob agitação, gota a gota, 2 mmol (449 mg) de dicloridrato de 2-(aminometil)benzimidazol, dissolvidos em 10 mL de metanol, a uma solução de 2 mmol (0,23 mL) de 2-acetilpiridina dissolvidos em 10 mL de metanol. Esta reação foi deixada sob agitação constante à temperatura ambiente, durante 2 h. Em seguida, adicionou-se lentamente, 756 mg (2 mmol) de perclorato de cobre(II) hexahidratado dissolvidos em 10 mL de metanol, quando se observou a formação de uma solução esverdeada. O sistema foi deixado sob agitação constante à temperatura ambiente, durante 1 h. Filtrou-se o precipitado obtido, de coloração azul claro (para ambos os compostos dinucleares contendo contra-íons diferentes), lavou-se com metanol e acetonitrila gelados e finalmente secou-se em dessecador à pressão reduzida, em presença de pentóxido de fósforo (P₂O₅). Rendimento: 75%

¹¹⁴ a) W.A. Alves, S.A. de Almeida-Filho, R.H.A. Santos, A.M. da Costa Ferreira, *Inorg. Chem. Comm.* 6 (2003) 294-299; b) W. A. Alves, S.A. de Almeida-Filho, R. H. de Almeida Santos, A. Paduan Filho, A. M. da Costa Ferreira, *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (2004) 872-883.

Análise elementar, valores calculados para $[\text{Cu}_2\text{N}_8\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (MM = 933,5 g/mol): %C = 38,59, %H = 3,45, %N = 12,00; resultados obtidos: %C = 38,62, %H = 3,49, %N = 11,97. Condutividade molar, $\Lambda_{\text{M}} = 194 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ em solução metanólica.

$[\text{Cu}(\text{apyepy})\text{imH}](\text{ClO}_4)_2$

Adicionou-se sob agitação, 10 mmol de 2-(2-aminoetil)piridina a uma solução de 10 mmol de 2 acetilpiridina dissolvidos em 50 ml de metanol. Esta mistura foi deixada sob agitação constante à temperatura ambiente, durante 1h e acompanhada por cromatografia gasosa. Em seguida, adicionou-se lentamente, 10 mmol de perclorato de cobre(II) hexahidratado em 10 mL de metanol. O sistema foi deixado sob agitação constante à temperatura ambiente, durante 2 h e em seguida adicionou-se 20 mmol de Imidazol. Esta solução foi deixada sob agitação à temperatura ambiente, durante 8 h, quando se observou a formação de uma solução azul escuro. Resfriou-se o sistema lentamente em banho de gelo, por 30 minutos. Filtrou-se o precipitado obtido, de coloração azul marinho escuro, lavou-se com metanol e éter dietílico gelados e finalmente secou-se em dessecador a vácuo. Rendimento: 72%

Análise elementar, valores calculados para $[\text{CuN}_5\text{C}_{17}\text{H}_{19}(\text{ClO}_4)_2]$ (MM = 555,81 g/mol): %C = 36,73, %H = 3,45, %N = 12,08; valores obtidos, %C = 37,01, %H = 3,26, %N = 12,08. Condutividade molar, $\Lambda_{\text{M}} = 218 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ em solução aquosa.

3.4. Preparação dos Complexos de Ferro(II) e Ferro(III)

$[\text{Fe}(\text{apyambi})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{apyambi})_2]\text{Cl}_2(\text{ClO}_4)$ e $[\text{Fe}(\text{apyambi})_2]\text{Cl}_3$

Adicionou-se sob agitação, sob agitação e atmosfera inerte de N_2 seco, gota a gota, 2 mmol (449 mg) de dicloridrato de 2-(aminometil)benzimidazol, dissolvidos em 10 mL de metanol, a uma solução de 2 mmol (0,23 mL) de 2-acetilpiridina dissolvidos em 10 mL de metanol. Esta reação foi deixada sob agitação constante à temperatura ambiente, durante 2 h. Em seguida, adicionou-se lentamente, 1 mmol de perclorato de ferro(II) hexahidratado ou 1 mmol de perclorato de ferro(III) hexahidratado ou 1 mmol de cloreto de ferro(III) hexahidratado dissolvidos em 10 mL de metanol. Observou-se a

formação de uma solução roxa em ambos os casos. O sistema foi deixado sob agitação constante à temperatura ambiente, durante 1 h. Filtrou-se o precipitado obtido, de coloração roxa, amarelo escuro e verde avermelhado, respectivamente. Lavou-se o sólido com metanol, acetonitrila e éter dietílico gelados e finalmente secou-se em dessecador à pressão reduzida, na presença de P_2O_5 . Mesmo com as lavagens os complexos se mostraram impuros e foram purificados em coluna cromatográfica de alumina, usando acetonitrila e água como eluente. com rendimento de: 19% e 15%, respectivamente.

Composto $[Fe(ap\gamma ambi)_2](ClO_4)_2$

Análise elementar, valores calculados para $[FeN_8C_{30}H_{28}](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (MM = 791,34 g/mol): %C = 45,53 %H = 4,07, %N = 14,16; obtido: %C = 45,50, %H = 4,01, %N = 14,17. $\Lambda_M = 196 \text{ S.cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ em solução aquosa. Rendimento de: 25%.

Composto $[Fe(ap\gamma ambi)_2]Cl_2(ClO_4)$

Análise elementar, calculada para $[FeN_8C_{30}H_{28}]Cl_2(ClO_4)$ (MM = 726,88 g/mol): %C = 49,57, %H = 3,88, %N = 15,41; obtido: %C = 49,53, %H = 3,89, %N = 15,81. $\Lambda_M = 278 \text{ S.cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ em solução aquosa. Rendimento de: 19%.

Composto $[Fe(ap\gamma ambi)_2]Cl_3$

Análise elementar, calculada para $[FeN_8C_{30}H_{28}]Cl_3 \cdot 3H_2O$ (MM = g/mol): %C = 51,56, %H = 4,13, %N = 16,03; obtido: %C = 51,87, %H = 4,49, %N = 16,09. $\Lambda_M = 293 \text{ S.cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ em solução aquosa. Rendimento de: 15%.

Complexos $[Fe(ap\gamma epy)_2](ClO_4)_2$ e $[Fe(ap\gamma epy)_2](ClO_4)_3$

Dissolveu-se 10 mmol de 2-(2-aminoetil)piridina a uma solução de 10 mmol de 2-acetilpiridina, sob atmosfera inerte de N_2 seco, dissolvidos em 50 ml de metanol. Esta reação foi deixada sob agitação constante à temperatura ambiente, durante 1h e acompanhada por cromatografia gasosa. Em seguida, adicionou-se lentamente, 4,5 mmol de perclorato de ferro(II) ou ferro(III) hexahidratado em 10 mL de metanol. Esta solução foi deixada sob agitação a temperatura ambiente, durante 8 h, observou-se a formação de uma solução roxa escura, para o composto de ferro(II) e verde escuro

para o de ferro(III). Resfriou-se o sistema lentamente em banho de gelo, por 30 minutos. Filtrou-se o precipitado obtido, de coloração roxa (composto de ferro(II)) e verde escuro (composto de ferro(III)) respectivamente. Lavou-se o sólido com metanol e éter dietílico gelados e finalmente secou-se em dessecador a vácuo. Mesmo com as lavagens os complexos se mostraram impuros e foram purificados em coluna cromatográfica de alumina, usando acetonitrila como eluente.

Composto **[Fe(apyepy)₂](ClO₄)₂**

Análise elementar, valores calculados para [FeN₆C₂₈H₃₀](ClO₄)₂.H₂O (MM = 723,32 g/mol): %C = 46,19, %H = 4,45, %N = 11,20; valores obtidos, %C = 46,00, %H = 4,27, %N = 11,20. Condutividade molar, $\Lambda_M = 198 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ em solução aquosa. Rendimento: 46%.

Composto **[Fe(apyepy)₂](ClO₄)₃**

Análise elementar, valores calculados para [FeN₆C₂₈H₃₀](ClO₄)₃.H₂O (MM = 822,76 g/mol): %C = 40,87, %H = 3,92, %N = 10,21; valores obtidos, %C = 40,85, %H = 3,87, %N = 10,13. Condutividade molar, $\Lambda_M = 268 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ em solução aquosa. Rendimento: 5%.

3.5. Intercalação dos complexos sintetizados em nanotubos de $K_2H_2Nb_6O_{17}$

Para a intercalação dos complexos sintetizados primeiramente tratou-se o hexaniobato de potássio, $K_4Nb_6O_{17}$ com uma solução de ácido clorídrico 6 M por 1 semana, afim de realizar a troca dos cátions potássio por prótons, formando $K_2H_2Nb_6O_{17}$. Tratou-se o material protonado com *n*-butilamina para realizar a esfoliação do material, que foi deixado em repouso por 2 dias, depois separou-se o material insolúvel do sobrenadante por centrifugação. Preparou-se uma solução do complexo escolhido de $5,6 \times 10^{-4}$ mol em 250 mL de água deionizada e acrescentou-se ao sobrenadante contendo o hexaniobato. Após 1 semana isolou-se o material obtido por centrifugação.^{115,116}

3.6. Procedimento analítico para verificação das atividades catalíticas dos complexos

As etapas do método analítico descritas abaixo foram baseadas no documento orientativo de validação OECD¹¹⁷ e nas Boas Práticas de Laboratório, segundo a NIT-DICLA-035, do Inmetro. Por isso, alguns itens não são usuais em relatórios científicos.¹¹⁸ Contudo, a metodologia e as descrições se mostraram robustas e de alta confiabilidade na geração de metodologia analítica.

3.6.1. Escopo

Este método se aplica à determinação de tolueno em água. O limite de quantificação é de 200 µg/L. O limite aceitável da resolução 357, de 17 de março de 2005 do CONAMA, para tolueno em água é 215 µg/L.

¹¹⁵ M. A. Bizeto, W. A. Alves, C. A. S. Barbosa, A. M. D. C. Ferreira and V. L. R. Constantino, *Inorg. Chem.* 45 (2006), 6214.

¹¹⁶ M.A. Bizeto, V.R.L. Constantino *Micropor. Mesopor. Mater.* 83 (2005) 212.

¹¹⁷ OECD: Principles on good laboratory practice. OECD series on principles of good laboratory practice and compliance monitoring Number 1. OECD, Paris (France), 1998.

¹¹⁸ INMETRO – Princípios das boas práticas de laboratório – BPL (NIT-DICLA-035). INMETRO, Rio de Janeiro (Brasil), 2011.

Tolueno ou Metilbenzeno (IUPAC)

3.6.2. Segurança

Cada analista deve estar familiarizado com os riscos potenciais dos reagentes, solventes e outros materiais antes de começar o trabalho no laboratório. Essas informações podem ser obtidas nas fichas de informações sobre o produto (FISPs) *management, distribution & revision solutions* (MSDSs), literatura ou relacionados. O descarte de produtos químicos deve estar em conformidade com as leis e normas vigentes na localidade do executante desta metodologia.

3.6.3. Soluções

Solução-padrão de tolueno

Adicionaram-se 50 µg de tolueno em um balão de 250 mL e diluiu-se para seu volume total com água, obtendo-se uma solução-padrão de 200 µg/L de tolueno.

Soluções para quantificação

Preparou-se uma solução-padrão de 1 mg/L de tolueno em clorofórmio. A partir desta, foram feitas as diluições necessárias para obter as concentrações da curva de calibração, 0,80; 16,00; 32,50; 75,00; 150,00; 300,00; 600,00 e 2250,00 µg/L. Armazenou-se as soluções-padrão em refrigerador, quando não em uso.

3.6.4. Equipamentos

Cromatógrafo gasoso Shimadzu, modelo CG-70A, detector PID-FID, injeção manual. Vórtex, Geni 2. Pipetadores automático Gilson. Balança semi-analítica Digimed.

3.6.5. Solventes e Reagentes

Água deionizada, obtida por tratamento no Barnstead, modelo D 4700. Bissulfito de sódio, grau para análise da marca Merck. Tolueno, grau para análise da marca Vetec. Clorofórmio, grau para cromatografia da marca Aldrich Chemical Co. Clorobenzeno (Padrão Interno - PI), grau para análise da marca Merck.

3.6.6. Condições Instrumentais Típicas

Coluna: Agilent DB-WAX 30 m x 0,25 mm id x 0,25 µm.

Programação da temperatura da coluna: início 60°C, taxa de crescimento de 5°C/min, até 110°C mantendo por 2 min. Temperatura do injetor: 160°C. Temperatura do detector: 300°C. Fluxo na coluna: 1,5 mL/minuto. Volume injetado: 5 µL

Tempos de retenção (aproximados.): tolueno 3,46 min

Padrão Interno – PI: clorobenzeno 6,5 min

Gás de arraste: N₂

3.6.7. Procedimento Analítico

- a) Preparou-se uma amostra testemunha (em água deionizada) por adição de uma quantidade conhecida de tolueno; e extraiu-se com solução de clorofórmio (CHCl₃, da Vetec, grau espectroscópico, estabilizado com amileno). Por exemplo, adicionaram-se 50 µg do tolueno em 250 mL de amostra testemunha, para produzir uma fortificação no nível de 200 µg/L.
- b) Retirou-se 1 mL de alíquota da amostra e adicionou-se uma ponta de espátula de bissulfito de sódio (para consumir o peróxido de hidrogênio, portanto cessar a reação de oxidação)

- c) Adicionou-se 1 mL de clorofórmio (CHCl₃), e agitou-se no vortéx. Retirou-se a fase do, colocando-a em um balão volumétrico de 5 mL.

- d) Repetiu-se por mais três vezes o procedimento item c, colocando sempre no mesmo balão de 5 mL.
- e) Adicionaram-se 10 µL de clorobenzeno (padrão interno), no balão de 5 mL e completou-se o volume com clorofórmio.

Utilizando a metodologia analítica desenvolvida para o monitoramento de tolueno em soluções aquosas, foi possível o estudo da degradação do mesmo por processos oxidativos catalisados pelos complexos sintetizados. Essa metodologia consiste no preparo de uma solução concentrada de peróxido de hidrogênio, por exemplo, 2mol/L, outra solução do catalisador ou complexo de 1mol/L, sendo estas adicionadas, primeiro o peróxido, posteriormente o complexo, em uma solução de tolueno. Após a mistura, o meio reacional apresentava concentração em média inicial de tolueno de $(5,79 \pm 0,17)$ mmol/L a ser determinada utilizando a metodologia analítica desenvolvida; peróxido de hidrogênio em concentração $(54,0 \pm 0,5)$ mmol/L e catalisador $(3,0 \pm 0,1)$ mmol/L. O controle foi sempre feito em outro erlenmeyer, com a solução de tolueno com o mesmo fator de diluição. Com isso, a porcentagem de degradação consistia na relação da concentração de tolueno presente no meio reacional e a concentração de tolueno no controle, no momento de retirada da amostra para análise.

3.6.8. Quantificação

Injetou-se no cromatográfico gasoso (CG), cada amostra, empregando as condições descritas na seção 3.6.6.

As soluções foram preparadas conforme descrito na seção 3.6.3. e quantificadas conforme Figura 3-1.

3.6.9. Cálculos

Preparação da curva de calibração

Prepararam-se 8 soluções-padrão de diferentes concentrações de tolueno, equivalentes às concentrações de 0,80; 16,00; 32,50; 75,00; 150,00; 300,00; 600,00 e 2250,00 µg/L, com adição de concentração fixa de clorobenzeno (padrão interno).

Injetou-se 7 vezes cada solução-padrão no cromatógrafo a gás (CG ou GC), incluindo o ponto zero (solvente) e determinaram-se as áreas dos picos individualmente. Traçou-se uma curva da razão das áreas dos picos do tolueno pelo padrão interno (PI) em função da concentração.

Usou-se análise de regressão linear para determinar a equação para a curva.

$$\text{razão}(\text{área tolueno} / \text{área PI}) = a \times \text{concentração} + b$$

$$\text{concentração} = \left(\frac{\text{razão}(\text{área tolueno} / \text{área PI}) - b}{a} \right)$$

Onde:

a = inclinação

b = intersecção

Determinou-se a quantidade de tolueno nas amostras a partir da equação a seguir:

$$\text{tolueno} = \frac{V_{\text{final}} \times \text{Conc}_{\text{final}}}{\text{volume}}$$

na qual, tolueno: concentração (µg/L)

V_{final} : volume solução final de injeção: 5 mL

$\text{Conc}_{\text{final}}$: concentração determinada pela equação (1) (µg/L)

Volume: volume de amostra utilizada: 1 mL

Cálculo das recuperações

Calculou-se a recuperação para tolueno em amostras fortificadas conforme equação abaixo.

$$\text{Recuperação} = \left(\frac{\text{Quantidade Encontrada } (\mu\text{g} / \text{L})}{\text{Quantidade Adicionada } (\mu\text{g} / \text{L})} \right) \times 100\%$$

3.6.10. Dados de validação

Para a validação deste método, conduziram-se os seguintes ensaios de conformidade.

Ensaio de linearidade (coeficiente de correlação aceitável $R^2 \geq 0,99$). Foram injetados 8 níveis de concentração de soluções-padrão de aproximadamente 0,80 a 2250,00 $\mu\text{g/L}$ de tolueno, com sete injeções para cada nível.

Tabela 3-1-5. Faixa de trabalho e coeficiente de correlação

Substrato	Faixa ($\mu\text{g/L}$)	Coeficiente de determinação R^2
tolueno	0,8 - 2250	0,9999

No ensaio de seletividade não foram detectados picos interferentes nos brancos que pudessem ser atribuídos ao tolueno.

Ensaio de LQ (LQ estatístico deverá ser sempre $\leq$ que o LQ_{alvo}) Os limites inferiores e superiores das recuperações nos níveis de LQ_{alvo} e limite superior de validação e o LQ estatístico (calculado como sendo 10 vezes o desvio padrão das recuperações no LQ_{alvo}) estão dados nas tabelas 3-2 e 3-3.

Tabela 3-2. LQ alvo, LQ estatístico e faixa de recuperações

Substrato	LQ_{alvo} ($\mu\text{g/L}$)	Faixa de recuperações (%)	LQ estatístico ($\mu\text{g/L}$)
tolueno	200	96,4 – 106	90,9

Ensaios de Reprodutibilidade (%RSD deverá ser $\leq 15\%$ para cada nível avaliado) e Precisão Intermediária (%RSD deverá ser $\leq 20\%$ para cada nível avaliado).

Tabela 3-3. LQ alvo, LQ estatístico e faixa de recuperações

Substrato	RSD LQ (%)	RSD 10 LQ (%)
Tolueno	5	3

Resultados de recuperação de tolueno em água são apresentados na Tabela 3-4, os desvios e intervalo de confiança na Tabela 3-5.

Tabela 3-4. Recuperações com o método desenvolvido

Identificação da amostra	Nível de tolueno (µg/L)		Recuperação
	adicionado	encontrado	
Tolueno01	200	199	99,7%
Tolueno02	202	195	96,4%
Tolueno03	189	201	106%
Tolueno04	210	203	96,8%
Tolueno05	2010	1948	96,9%
Tolueno06	2000	2005	100%
Tolueno07	1979	2040	103%

Tabela 3-5. Desvio padrão, desvio padrão relativo e intervalo de confiança

Média	100%
SD	4%
RSD	4%
μ	3%
IC	(100 ± 6)%

Curva de Calibração Típica

Figura 1-13. Ensaio de linearidade equação da curva obtida e coeficiente de correlação

3.7. Aparelhagens e Técnicas

Espectros eletrônicos de absorção na região do visível e do ultravioleta

As medidas de absorção na região do visível e do ultravioleta foram efetuadas em um instrumento Shimadzu UV-1601PC, com compartimento de célula termostatizada. Foram empregadas celas usuais retangulares de quartzo de caminho óptico igual a 1,000 cm.

As absortividades molares (ϵ) dos compostos mono e dinucleares isolados foram obtidas a partir dos coeficientes angulares dos respectivos gráficos de Absorção x Concentração. Foram preparadas soluções-estoque de concentração 1 mM para cada espécie e, a partir delas, foram feitas diluições de modo a obter pontos onde a absorção variasse de 0,1 a aproximadamente 1, para cada uma das bandas existentes.

Medidas cinéticas na oxidação de substrato orgânico

As medidas para monitoramento da oxidação do tolueno, em função do tempo de reação, foram feitas por cromatografia gasosa, através do Cromatógrafo Shimadzu CG-70A, utilizando coluna Agilent Db-Wax de 30 metros, I.D. 0.25mm e 0.25 μ m com gás de arraste N_2 e detector PID-FID. Essas medidas foram feitas em geral no intervalo de 2 horas de reação. Alíquotas (1 mL) da solução em reação eram retiradas a tempos determinados e tratadas conforme procedimento descrito na pág. 59 (item 3.6.7).

Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho

As medidas na região do infravermelho foram realizadas pela Central Analítica do IQ-USP, em um espectrômetro infravermelho BOMEM 3.0, com reflectância difusa, na região de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr anidro.

Medidas potenciométricas

As medidas de pH foram efetuadas com um pHmetro Digimed, modelo DMPH-2, acoplado a um eletrodo de vidro combinado, da Analion ou da Ingold. Antes de qualquer medida de pH, o aparelho foi calibrado com soluções-tampão apropriadas.

Análise elementar

As análises elementares foram realizadas pela Central Analítica do IQ-USP, em um ELEMENTAR ANALYZER CHN modelo 2400 da Perkin-Elmer, que permite a determinação de porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio com precisão de 0,01% e reprodutibilidade menor que 1%.

Condutividade molar

As medidas de condutividade foram realizadas em um condutivímetro da marca Digimed, modelo DM 31. Utilizou-se a solução de cloreto de potássio como solução padrão de referência. A solução padrão de Cloreto de potássio KCl com condutância específica de 146,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a 25 °C e uma célula de constante $k = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ foram utilizadas para medir a condutividade de soluções não aquosas, que apresentam concentrações de 1 mM do complexo em solução de metanol ou dimetilformamida DMF. Por outro lado, utilizou-se uma solução padrão de KCl com condutância específica de 1412,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a 25 °C e uma célula de constante $k = 1,0 \text{ cm}^{-1}$ para medir a condutividade em soluções aquosas.

Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os espectros de EPR foram registrados em um espectrômetro EPR da BRUKER, modelo EMX, operando na banda X ($\nu = 9,33 \text{ GHz}$) com potência de 20 mW. As medidas referentes aos íons de cobre(II) ou de ferro(II) e ferro(III) foram feitas a baixa temperatura (77 K), em solução metanol:água (4:1, v:v) ou somente utilizando alguns solventes orgânicos (metanol, etanol, acetonitrila ou DMF). Neste caso utilizou-se tubo de quartzo (Wilmad) de 4 mm de diâmetro interno e ajustou-se a amplitude de modulação usualmente em 15G. As soluções contendo as amostras apresentavam concentrações de aproximadamente 3 mM.

Medidas de Fluorescência

As medidas de fluorescência foram efetuadas em um espectrofluorímetro de marca Jobin Ivon, modelo Fluorolog Spex1980 do Grupo do Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito (IQ-USP). Foram empregadas celas usuais retangulares de quartzo de caminho óptico igual a 1,000 cm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2. Caracterização

4.2.1. Análise Elementar

Para os complexos que já haviam sido previamente sintetizados e caracterizados pelo grupo, a caracterização foi feita apenas por análise elementar, apresentada na tabela 4.1., e espectroscopia UV-VIS. Através do cálculo da absortividade molar e dos resultados da análise elementar foi possível a confirmação do sucesso das sínteses.

Tabela 4-1. Resultados de análise elementar obtidos para os complexos de cobre(II) sintetizados (em azul, valores calculados; em preto, dado experimental)

Complexo	Análise elementar		
[Cu ₂ (apyambi) ₂ Cl ₂](ClO ₄)	%C 38,72	%H 3,39	%N 11,67
	38,62	3,49	11,97
	38,59	3,45	12,00
[Cu(apzpn)](ClO ₄) ₂	%C 29,69	%H 2,94	%N 12,98
	29,19	3,01	13,63
[Cu(apyepy)imH](ClO ₄) ₂	%C 37,01	%H 3,26	%N 12,08
	36,73	3,44	12,08

Os complexos de ferro(II) e ferro(III) foram preparados com ligante formado pela condensação de dicloridrato de 2-(aminometil) benzimidazol, e 2-acetilpiridina, apresentaram resultados de análise elementar não muito satisfatórios. Mas, após a purificação, utilizando cromatografia em coluna com fase estacionária de alumina neutra e com eluente acetonitrila/água, os novos resultados obtidos ficaram bem próximos daqueles esperados, conforme apresentada na Tabela 4.2, indicando que os complexos correspondem muito provavelmente às estruturas propostas.

Tabela 4-2. Resultados de análise elementar obtidos para os complexos de ferro sintetizados (em azul, valores calculados; em preto, dado experimental)

Complexo	Análise elementar		
$[\text{Fe}(\text{apyambi})_2](\text{ClO}_4)_2$	45,50	4,01	14,17
	%C 45,40	%H 3,91	%N 14,19
	45,53	4,07	14,16
$[\text{Fe}(\text{apyambi})_2]\text{Cl}_2(\text{ClO}_4)$	49,53	3,89	15,81
	%C 49,73	%H 4,19	%N 14,81
	49,57	3,88	15,41
$[\text{Fe}(\text{apyambi})_2](\text{Cl})_3$	51,87	4,49	16,09
	%C 50,87	%H 3,49	%N 15,09
	51,56	4,13	16,03

Similarmente, os complexos de ferro(II) e ferro(III) sintetizados com ligante formado pela condensação de 2-(2-aminoetil)piridina e acetilpiridina apresentaram resultados de análise elementar não satisfatórios, mas após a cromatografia em coluna com fase estacionária de alumina neutra com eluente acetonitrila 50% em volume e água 50% em volume. Estes resultados ficaram próximos dos esperados apresentados na Tabela 4.3, indicando que os complexos correspondem às estruturas propostas.

Tabela 4-3. Resultados de análise elementar obtidos para os complexos de ferro sintetizados (em azul, valores calculados; em preto, dado experimental)

Complexo	Análise elementar		
$[\text{Fe}(\text{apyepy})_2](\text{ClO}_4)_2$	%C 46,00	%H 4,27	%N 11,20
	46,19	4,45	11,20
$[\text{Fe}(\text{apyepy})_2](\text{ClO}_4)_3$	40,85	3,87	10,13
	%C 40,45	%H 3,17	%N 11,13
	40,87	3,92	10,21

4.2.2. Condutividade Molar

Dados da literatura mostram que alguns compostos similares apresentam condutividade molar próxima aos valores obtidos para os compostos em estudo¹¹⁹.

Os valores experimentalmente obtidos foram comparados com os valores esperados segundo a literatura¹²⁰, verificando-se que houve uma correlação entre a proporção dos eletrólitos esperados em solução, (1:2) ou (1:3), com as respectivas estruturas propostas para estes compostos, conforme apresentado na Tabela 4.4.

Tabela 4-4. Resultado das condutividades molares obtidas para os complexos de ferro sintetizados

Complexo	Condutividade $\Lambda_M \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$
$[\text{Fe}(\text{apyepy})_2](\text{ClO}_4)_2$	198
$[\text{Fe}(\text{apyepy})_2](\text{ClO}_4)_3$	268
$[\text{Fe}(\text{apyambi})_2](\text{ClO}_4)_2$	196
$[\text{Fe}(\text{apyambi})_2] \text{Cl}_2(\text{ClO}_4)$	278
$[\text{Fe}(\text{apyambi})_2]\text{Cl}_3$	293

4.2.3. Espectros Eletrônicos

Os espectros eletrônicos dos complexos foram registrados em soluções metanólicas na mesma faixa de concentração, quando possível, para fins comparativos, nas regiões entre 190 e 1100 nm. As Figuras 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 mostram os espectros eletrônicos dos complexos sintetizados, na região do ultravioleta e visível. Os parâmetros espectrais bem como as atribuições mais prováveis das bandas de absorção encontram-se na Tabela 4.6, além de algumas nos próprios espectros, a discussão e as possíveis atribuições de bandas foram feitas.

Essas atribuições foram embasadas em princípios de Química de Coordenação. Quando temos a aproximação de novo(s) ligante(s) a um íon metálico, um novo fator se torna mais ou menos intenso, sendo a repulsão, envolvendo, os elétrons do metal

¹¹⁹ M. Mimura, T. Satoh, A. Hori-i e H Nakashima e N. Matsumoto, *Inorg Chem.* 36 (1997) 4329.

¹²⁰ W.J. Geary, *Chem. Rev. Coord.* 7 (1971) 81.

(densidade eletrônica) e do(s) novo(s) ligante(s). Esse efeito pode ser mensurado de maneira simplificada como potencial de repulsão, que aumenta a energia de todos os elétrons, sujeitos a esse campo. Mas temos fatores geométricos, ou seja, interações de três dimensões, ou grupos de simetria, a consequência principal desses fatores ou grupos é que, elétrons, no caso de metais de transição do subnível d, ficam sujeitos a intensidade maiores ou menores de repulsão, o entendimento desse ponto e das coordenadas que descrevem essa interação é determinante, para uma possível atribuição, considerando os modelos que melhor descrevem esse fato, ou seja, a equação de Schrödinger.

Conforme apresentado na Figura 4.1 essa equação descreve interações eletrônicas no íon metálico e ligante, levando em conta contribuições de energia cinética dos elétrons (E_c), energias potenciais em relação ao núcleo metálico de carga Z_n (E_p), energias de repulsão intereletrônicas (E_{rep} , ou parâmetro B de Racah), sendo finalmente inserido um novo termo (V_{cl}) representado pela nova repulsão entre os elétrons do metal(i,j) e os elétrons do ligante(L) com carga q:

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Sigma \nabla_i^2 - \frac{\Sigma Z_n e^2}{r_{n-e}} + \frac{\Sigma e^2}{r_{ij}} + \frac{\Sigma q e^2}{r_{iL}}$$

E_c E_p $E_{rep}(B)$ $V_{CL}(Dq)$

Figura 4-1. Equação de Schrödinger e contribuições de energia

Figura 4-2. Coordenadas dos elétrons, metal ligante destaque na repulsão intereletrônica (seta tracejada) e repulsão campo ligante (seta contínua).

O potencial de campo ligante V_{cl} possui semelhanças com potencial de repulsão intereletrônico, assim como as funções de onda eletrônicas possuem semelhanças com ondas mecânicas, interferências construtivas e destrutivas, suas expressões matemáticas se dá em termos de harmônicas esféricas, $Y_{kq}(\theta, \varphi)$ ($k = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$ e $q = k, k-1, \dots, -k$) dependentes das coordenadas dos elétrons no complexo.

Energias relacionadas ao campo ligante são resultados da resolução do hamiltoniano nas funções de onda do metal expressa pela integral:

$$E_{cl} = \langle \psi | V_{cl} | \psi \rangle = \sum \alpha_k$$

$$\text{onde } \alpha_k = q e^2 r^k / \alpha^{k+1}$$

Resultando na interação metal ligante.

Para α_0 , α_2 e α_4 temos:

$$\alpha_0 = q e^2 / \alpha^k, \alpha_2 = q e^2 r^2 / \alpha^3 \text{ e } \alpha_4 = q e^2 r^4 / \alpha^5$$

Esses resultados são fundamentados em modelo simplificado, que considera o ligante como carga pontual, mas é interessante por assemelhar a energia coulômbica. O α_0 representa um componente energético de simetria esférica, expressando a repulsão de todos os elétrons d do íon metálico, causado pelos elétrons do ligante com carga q , conforme mostrado na Figura 4.2., contudo, sem quebra da degenerescência (mantém a simetria esférica). Já os termos α_2 e α_4 , são vistos como alterações, perturbações que se acrescentam sobre o quadro de repulsão esférica, quebrando assim a degenerescência dos orbitais. Os dois termos α_2 e α_4 são importantes no nosso caso apesar da especificidade, o termo α_2 é importante em geometrias com distorções tetragonais (octaedro alongado ou achatado) nossos complexos de cobre.

O termo α_4 descreve as variações de energia dos orbitais em complexos octaédricos, nossos complexos ferrosos e férricos. Sua utilização é normalmente aplicada adotando o parâmetro introduzido por Bethe, conhecido como Dq , definido como:

$$Dq = (1/6)\alpha_4 \text{ ou } \alpha_4 = 6Dq$$

Orientando as energias dos orbitais d sob influência do campo cristalino, podemos gerar um diagrama como o da Figura 4.3. No qual os orbitais d do metal estão degenerados. A presença do campo cristalino de simetria O_h provoca um

aumento generalizado de energia, de acordo com o modelo, de $6\alpha_0$, mostrado na Figura 4.3 e na Tabela 4.5, seguido por um desdobramento dos níveis devido ao termo $\alpha_4 = 6Dq$. Observamos que os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ estão nos eixos z, x e y, onde temos os seis ligantes aqui chamados de L, ficando sujeitos a uma maior repulsão dos elétrons do ligante. Contrariamente aos orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} que estão entre os eixos os quais agora estão os ligantes sofrendo uma menor repulsão, ou seja, comparativamente aos outros agora com menor energia.

Com a repulsão intereletrônica, a energia dos orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ aumentam, de acordo com o modelo, por $2 \times 12Dq = +12Dq$, os orbitais que ficaram entre os eixos, d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} vão apresentar-se agora com $3 \times (2/3)6Dq$ de redução de energia ou seja $12Dq$ de redução. Notamos que cada um desses orbitais reduz ou traz uma estabilização à formação do complexo de $4Dq$, sendo a diferença entre essas duas regiões de orbitais de $10Dq$.¹²¹

Figura 4-3. Diagrama para simetria octaédrica, indicando simetria esférica aproximação dos ligantes e desdobramento por α_4 com orbitais separados por $10Dq$.

¹²¹ H.E. Toma, *Química de coordenação organometálica e catálise*, Ed. Blucher (2013) 78

Tabela 4-5. Energia dos orbitais no campo cristalino.

Grupo de Ponto	orbital	α_o	α_2	α_4
O_h	e_g	$6 \alpha_o$	0	α_4
	t_{2g}	$6 \alpha_o$	0	$-(2/3)\alpha_4$
T_d	t_2	$4 \alpha_o$	0	$(8/27)\alpha_4$
	e	$4 \alpha_o$	0	$-(4/9)\alpha_4$
D_{4h} planar	b_{1g}	$4 \alpha_o$	$(4/7)\alpha_2$	$(19/21)\alpha_4$
	b_{2g}	$4 \alpha_o$	$(4/7)\alpha_2$	$-(16/21)\alpha_4$
	e_g	$4 \alpha_o$	$-(2/7)\alpha_2$	$-(2/7)\alpha_4$
	a_{1g}	$4 \alpha_o$	$-(4/7)\alpha_2$	$(3/7)\alpha_4$

Os orbitais d quando em simetria O_h , são descritos pelas representações de simetria e_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) e t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) obtidas facilmente na tabela de caracteres para o grupo de ponto O_h .¹²² Com isso temos duas grandezas energéticas envolvidas, a promoção do elétron a região de maior energia e_g $\Delta = 10Dq$ ou a energia necessária para permitir o emparelhamento dos elétrons, aqui chamada de P , influenciados pela natureza do ligante, configuração eletrônica do metal, que inclui sua família (3d, 4d, 5d, 6d e 7d). Com isso gerando assim três situações possíveis, $10Dq < P$, $10Dq = P$ e $10Dq > P$. No nosso caso para nossos complexos de ferro d^6 podemos obter as seguintes situações, $10Dq < P$ $3d^6$ spin alto campo fraco não ocorre emparelhamento dos elétrons, $10Dq = P$ situação limítrofe normalmente dependente da temperatura para spin alto ou baixo, ou $10Dq > P$ situação de campo forte, emparelhando os elétrons produzindo spin baixo, ocorre o emparelhamento dos elétrons, conforme é apresentado na figura 4.4. O parâmetro Dq é definido como $\alpha_4 = 6Dq$ ou $Dq = 1/6\alpha_4$ ou $Dq = 1/6 (qe^2r^4 / \alpha^5)$.

¹²² H. E. Toma, *Química de Coordenação Organometálica e Catálise*, Ed. Blucher (2013), apêndice 1.

Figura 4-4. Mudança de estados de spin, causados pelo ligante nas situações; $10Dq < p$ $3d^6$ spin alto campo fraco não ocorre emparelhamento dos elétrons, $10Dq = P$ situação limítrofe normalmente dependente da temperatura para spin alto ou baixo, ou $10Dq > P$ situação de campo forte, emparelhando os elétrons produzindo spin baixo, ocorre o emparelhamento dos elétrons.

Uma vez esses modelos e previsões estabelecidas e relembando as estruturas propostas para nossos complexos de ferro(II), na Figura 4.5, notamos a presença do anel piridínico e da imina, coordenados através de átomos de N, facilitando assim a possível atribuição das bandas na região UV-Vis dos complexos.

Figura 4-5. Possíveis estruturas dos complexos de ferro(II)

Considerando o caráter π receptor dos ligantes sintetizados e possíveis estruturas de estabilização, as bandas de excitação ou internas do ligante (IL), de transferência de carga metal-ligante (TCML) ou ligante-metal (TCLM) e de campo ligante (ou bandas d-d) se tornam bem evidentes e suas possíveis atribuições são exemplificadas na Figura 4.7, considerando complexos de ferro(III), tendo como ligantes: íon cianeto e metilpirazina.

Figura 4-6. Espectro eletrônico do complexo com ligantes receptores π de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{MPz}]^{2-}$ mostrando transições de TCML metal-ligante ($\text{Fe} \rightarrow \text{CN}^-$) em 220nm, IL (MPz) em 270nm e CL (d-d) em 380.¹²³

Diiminas de ferro(II), aromáticas como $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ou $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ e alifáticas como $[\text{Fe}(\text{biacetilbismetilimina})_3]^{2+}$, apresentam espectros típicos, bastante semelhantes, com banda intensa ao redor de 500 nm (ϵ da ordem de $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) devido ao sistema quelato cromofórico, com elétrons delocalizados ao longo dos ligantes nitrogenados.¹²⁴ Essa delocalização ocorre nos ligantes aqui sintetizados e os espectros mostram bandas intensas em 488 ($\epsilon = 3,9 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e 579 nm ($\epsilon = 5,3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

¹²³ Henrique E. Toma, *Química de coordenação organometálica e catálise*, Ed. Blucher (2013) 136.

¹²⁴ P. Krumholz, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 2163-2166.

para $[\text{Fe}(\text{apyepy})_2](\text{ClO}_4)_2$ e em 503 nm ($\varepsilon = 2,9 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e 595 nm ($\varepsilon = 4,6 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) para $[\text{Fe}(\text{apyambi})_2](\text{ClO}_4)_2$ conforme mostrado na Tabela 4.6 (pág. 82).

Figura 4-7. Espectro eletrônico na região UV-VIS, em metanol, do complexo $[\text{Fe}(\text{apyambi})_2](\text{ClO}_4)_2$.

Para o complexo $[\text{Fe}(\text{apyambi})_2](\text{ClO}_4)_2$ as bandas de campo ligante (CL), de excitação do ligante ou IL ($\pi \rightarrow \pi^*$) e de transferência de carga metal ligante (TCML) se tornam bem evidentes e suas possíveis atribuições são mostradas na Figura 4.7.

Figura 4-8. Espectro eletrônico na região UV/VIS, em metanol, do complexo $[\text{Fe}(\text{apyambi})_2]\text{Cl}_2(\text{ClO}_4)$.

Para o complexo $[\text{Fe}(\text{apyambi})_2]\text{Cl}_2(\text{ClO}_4)$ dados análogos das bandas de excitação do ligante ($\pi \rightarrow \pi^*$) e as de transferência de carga metal ligante (TCML) são observadas. Contudo, as bandas CL se tornam pouco evidentes devido a seus valores de absorvidade molar serem bem menores e à baixa concentração do complexo no solvente utilizado. Suas possíveis atribuições estão indicadas na Figura 4.8.

Figura 4-9. Espectro eletrônico na região UV-VIS, em metanol, do complexo $[\text{Fe}(\text{apyambi})_2]\text{Cl}_3$.

As possíveis atribuições do espectro eletrônico do complexo $[\text{Fe}(\text{apyambi})_2]\text{Cl}_3$ estão apresentadas na Figura 4.9. Para o complexo $[\text{Fe}(\text{apyambi})_2]\text{Cl}_3$ as bandas de excitação do ligante ($\pi \rightarrow \pi^*$) e de transferência de carga metal ligante (TCML) são intensas. Ao contrário, a banda de campo ligante (CL), bem menos intensa, se torna pouco evidente devido a baixa concentração no solvente utilizado.

Figura 4-10. Espectro eletrônico na região UV-VIS em metanol do complexo $[\text{Fe}(\text{apyepy})_2](\text{ClO}_4)_2$.

No caso do complexo $[\text{Fe}(\text{apyepy})_2](\text{ClO}_4)_2$ as bandas, campo ligante (CL) de excitação do ligante ($\pi \rightarrow \pi^*$) e transferência de carga metal ligante (TCML) se tornam bem evidentes e suas possíveis atribuições são mostradas na figura 4.10.

Além das possíveis atribuições, os comprimentos de onda $\lambda_{\text{máximo}}$ (em nm) de absorção e a absorvidade molar ϵ , $\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ são mostradas na Tabela 4.6.

Tabela 4-6. Resultados das absorptividades molares e possíveis atribuições para as bandas observadas, para os complexos de ferro sintetizados.

[Fe(apyepy) ₂] (ClO ₄) ₂		[Fe(apyambi) ₂] (ClO ₄) ₂		[Fe(apyambi) ₂](Cl) ₃		[Fe(apyambi) ₂] Cl ₂ (ClO ₄)		
λ nm	(ϵ , mol ⁻¹ . L .cm ⁻¹)	λ nm	(ϵ , mol ⁻¹ . L .cm ⁻¹)	λ nm	(ϵ , mol ⁻¹ . L .cm ⁻¹)	λ nm	(ϵ , mol ⁻¹ . L .cm ⁻¹)	
252	15590	274	257274	207	64643	207	61900	$\pi \rightarrow \pi^*$
279	14654	281	24516	234,5	38071	234,5	31554	$\pi \rightarrow \pi^*$
				269	20943	269	18100	$\pi \rightarrow \pi^*$
394	6233	374	3207	355	44457	355	59450	CL
488	3936	503	2946					TCML
579	5289	595	4626					TCML

Considerando o caráter π receptor dos ligantes sintetizados, a presença do anel piridínico e da imina os modelos e previsões estabelecidas, lembrando as estruturas propostas para nossos complexos de ferro(II), na Figura 4.5., os dados experimentais corroboram as proposições. Utilizando a técnica dos espectros eletrônicos, todas as absorptividades molares determinadas foram superiores a 1000 mol⁻¹ L cm⁻¹, sendo as bandas correspondentes totalmente permitidas pela regra de Laporte.

4.2.4. Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica

Figura 4-11. Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica para os complexos ferrosos e férricos sintetizados.

Visando obter informações sobre a força dos ligantes e sobre o estado de oxidação do ferro nos complexos, prepararam-se soluções dos diferentes complexos em etanol 96%, registrando os respectivos espectros de ressonância paramagnética eletrônica apresentados na Figura 4.11., à temperatura de 77 K. Neste caso, os compostos de ferro(II) apresentaram um espectro silencioso, indicando uma configuração eletrônica do metal d^6 de baixo spin, mostrando que ambos os ligantes utilizados forçaram o emparelhamento dos elétrons do metal. O complexo de ferro(III) não apresentou o sinal característico do ferro(III) d^5 . Contudo, pode estar ocorrendo um possível forte acoplamento entre os núcleos metálicos, que teriam um elétron desemparelhado cada um, através de ponte cloreto. Novos experimentos deverão ser realizados para podermos confirmar a proposição.

Os complexos de cobre(II), [Cu(apypepy)ImH](ClO₄)₂ e [Cu₂(apymbi)₂Cl₂](ClO₄)₂ já haviam sido caracterizados por EPR, em estudos anteriores.¹²⁵

¹²⁵ a) W.A. Alves, S.A. de Almeida-Filho, R.H.A. Santos, A.M. da Costa Ferreira, *Inorg. Chem. Comm.* 6 (2003) 294-299; b) W. A. Alves, S.A. de Almeida-Filho, R. H. de Almeida Santos, A. Paduan Filho, A. M. da Costa Ferreira, *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (2004) 872-883.

O composto dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{apyambi})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2$ apresenta-se em solução em equilíbrio com espécies mononucleares:

Em pH elevado (>8,5) o complexo $[\text{Cu}(\text{apyepy})\text{ImH}](\text{ClO}_4)_2$ também pode se apresentar na forma dinuclear, seus parâmetros de EPR são apresentados na tabela 4-7:

Tabela 4-7 Parâmetros obtidos através de espectros de ressonância paramagnética eletrônica

Complexo	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$A_{\parallel}, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$g_{\parallel}/A_{\parallel}, \text{ cm}$
$[\text{Cu}(\text{apyepy})\text{ImH}](\text{ClO}_4)_2$	2,061	2,206	185	121
$[\text{Cu}_2(\text{apyambi})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2$	2,151 2,066	2,349 2,278	193 180	121 127
$[\text{Cu}(\text{apyambi})\text{Cl}_2]$	2,069	2,278	179	127

4.2.5. Estudos de Luminescência em solução

O complexo $[\text{Fe}(\text{apyambi})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2$ em solução metanólica apresentou propriedades luminescentes. Quando foi mantido na presença de uma luz portátil de UV, a luminescência observada é de coloração azul violeta e devida a esta propriedade demos início a estudos das propriedades luminescentes do complexo.

Figura 4-12. Emissão em metanol do complexo $[\text{Fe}(\text{apyambi})_2]\text{Cl}_2\text{ClO}_4$

Foi feito um espectro de emissão, fixando-se a excitação em 310 nm, para se identificar o máximo de emissão do complexo.

Figura 4-13. Espectro de emissão em metanol do complexo $[\text{Fe}(\text{apyambi})_2]\text{Cl}_2\text{ClO}_4$

O máximo de emissão do complexo foi observado em 437 nm, que corresponde à cor violeta conforme apresentado na Figura 4.13. . O espectro de emissão se inicia em 330 nm, para evitar a contribuição da fonte de excitação fixada em 310 nm, e utilizou-se filtro para a região de 620 nm, para evitar a primeira harmônica.

Em seguida foi registrado o espectro de excitação do complexo no qual fixou-se o monocromador em 506 nm (o comprimento de onda monitorado foi de 506 nm devido

a problemas do monocromador a alcançar o comprimento de onda desejado que seria o máximo de emissão 437 nm), portanto verificaremos quais comprimentos de onda causam a excitação e emissão do complexo em 506 nm.

Figura 4-14. Espectro de excitação, monitorado a 506 nm, de [Fe(apyambi)₂]Cl₂ClO₄

Identificamos quatro máximos (310, 393, 429, 462 nm) de excitação e dois “ombros”, que podem também ser possíveis regiões de excitação, assinalados em azul (350, 446 nm) para o complexo, o que é um indicativo da complexidade do sistema e de níveis distintos de estados de excitação para o mesmo.

A fim de verificar uma possível influência do solvente, o espectro de excitação do metanol foi registrado, nas mesmas condições descritas anteriormente.

Figura 4-15. Espectro de excitação do solvente metanol.

A partir do espectro do solvente, verifica-se que o metanol contribui com a emissão do complexo, contudo quando plotamos os dois gráficos juntos notamos que a ordem de grandeza das duas emissões é distinta, o que fica ainda mais evidenciado pelo espectro da Figura 4.17., que foi gerado na subtração do espectro da Figura 4.15 de emissão do metanol, do espectro da Figura 4.14 de emissão do complexo.

Figura 4-16. Espectro de excitação em metanol do complexo $[\text{Fe}(\text{apyambi})_2]\text{Cl}_2\text{ClO}_4$.

Figura 4-17. Espectro resultado da subtração do espectro do metanol e do complexo $[\text{Fe}(\text{apyambi})_2]\text{Cl}_2\text{ClO}_4$.

O espectro de emissão, fixando-se a excitação em 429 nm, foi útil para a identificação de uma banda de emissão em 521,5 nm, que é na região da coloração verde.

Figura 4-18. Espectro de emissão do complexo $[\text{Fe}(\text{apyambi})_2]\text{Cl}_2\text{ClO}_4$ em solução metanólica

Se observarmos a ordem de grandeza da emissão na figura 4.18, verificamos um aumento na intensidade de emissão do complexo de aproximadamente 6,5 vezes e o aparecimento de uma banda em 521,5 nm, na região do verde, não detectada na excitação em 310 nm na Figura 4.13.

Figura 4-19. Espectro de excitação em metanol do complexo [Fe(aplymbi)₂]Cl₂ClO₄.

Na tentativa de se obter o espectro de excitação posicionando o monocromador em 427 nm, tivemos a confirmação dos máximos de excitação e uma indicação de que a excitação em 395 nm é mais significativa do que a excitação em 310 nm. Durante o espectro o aparelho acusou sobretensão na fotomultiplicadora e por este motivo o espectro foi interrompido antes de chegar na região de 500 nm, mas o aumento na ordem de grandeza é de aproximadamente de 4 vezes. Novos experimentos são necessários para elucidação das propriedades fotoquímicas e ou fotofísicas deste complexo.

Essa luminescência é devida ao ligante, muito provavelmente ao grupamento benzimidazolil, conforme relatado na literatura para ligantes semelhantes.¹²⁶ Moléculas heterocíclicas orgânicas contendo nitrogênio são usualmente fluorescentes. Em geral, a coordenação a certos íons metálicos, como ferro ou cobre, levam ao decaimento ou supressão (*quenching*) das propriedades luminescentes devido a transferências de carga metal-ligante.

Estudos fotocatalíticos também têm interesse ambiental, independente do uso de reagente de Fenton. Estudos de complexos de metais de transição (ferro, cobre ou cromo) com propriedades fotocatalíticas já foram relatados na literatura.¹²⁷ Nesse processo os íons metálicos são reduzidos pelo material orgânico poluente, que sofre por sua vez degradação oxidativa, e reoxidados por oxigênio molecular. São geradas espécies reativas de oxigênio, como radicais hidroxil, principais responsáveis pela degradação.

4.3. Atividade em catálise homogênea e heterogênea, variando-se as concentrações dos catalisadores e dos oxidantes

4.3.1. Atividade Catalítica dos Compostos em solução

A atividade catalítica dos complexos na oxidação de tolueno, usando peróxido de hidrogênio como agente oxidante, foi monitorada por cromatografia gasosa, conforme o item 3.6 (global). O procedimento analítico utilizado foi o descrito na parte experimental, item 3.6.7. A partir dos dados obtidos foram construídos os gráficos de porcentagem de degradação do tolueno catalisada pelos complexos metálicos estudados além da obtenção das constantes cinéticas.

Conforme descrito, a partir desses dados, foi sugerida uma aplicação desses catalisadores homogêneos na construção de uma estação de tratamento de efluentes e de águas subterrâneas contaminadas, utilizando um reator projetado para esta finalidade. Um esquema desta estação para tratamento de efluentes através de reações tipo Fenton é apresentado nos Anexos.

¹²⁶ L. De La Durantaye, T. McCormick, X.-Y. Liu, S. Wang, *Dalton Trans.* (2006) 5675–5682.

¹²⁷ P. Ciésła, P. Kocot, P. Mytych, Z. Stasicka, *J. Mol. Catalysis A: Chem.* 224 (2004) 17–33.

4.3.2. Catálise da Oxidação do tolueno, com variação da concentração de complexo

Figura 4-20. Degradação do tolueno em presença de diferentes concentrações dos complexos

Inicialmente para uma reação de pseudo-primeira ordem com relação ao peróxido de hidrogênio, ou seja, mantivemos a concentração de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ em todos os ensaios em 54,07 mmol/L, a concentração do tolueno em 552 mg/L (ou 6 mM) e variamos a do complexo entre 0,75 mmol/L e 3,00 mmol/L, com o intuito de verificar uma possível dependência da velocidade de reação com a concentração do catalisador.

Neste caso, Figura 4.20, mantivemos o ligante e variamos o metal, com isso toda química de coordenação se faz presente. No complexo de ferro temos um ligante tridentado numa estrutura hexacoordenada, já no cobre temos o mesmo ligante tridentado e um ligante monodentado imidazol, numa estrutura tetragonal com alguma distorção tetraédrica. Em ambos os casos o potencial redox do metal ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ou $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$) nos respectivos complexos foi modificado em relação aos íons hidratados.

Podemos notar uma maior reatividade do complexo ferroso em relação ao cúprico nas mesmas condições de reação. Essa maior reatividade pode ter sido

causada pela distinção dos potenciais redox dos complexos causados pelo efeito do campo ligante e dos metais distintos.

Figura 4-21. Degradação do tolueno em presença de diferentes concentrações de complexos com o ligante apymbi com metais ferro e cobre.

Observando os gráficos de degradação do tolueno verificamos uma dependência em relação à concentração do catalisador, e que os complexos de ferro(II) em ambos os casos, Figura 4.21 e 4.20, apresentaram uma maior reatividade que os similares de cobre. Como o ligante é o mesmo nestes casos, Figuras 4.21 e 4.20, o principal fator que pode estar influenciando a maior atividade catalítica deve ser provavelmente o potencial redox dos complexos sintetizados. Apesar do complexo de cobre ter sido obtido na fase sólida em uma espécie dinuclear, em fase aquosa este possui um equilíbrio que se desloca para a espécie mononuclear, conforme descrito em referências do grupo.¹²⁸

¹²⁸ W. Alves, S. A. de Almeida Filho, R. H de Almeida, A. M. D C. Ferreira, *Inorg. Chem.Comunn.* 6 (2003) 294.

Figura 4-22. Degradação do tolueno em presença de diferentes concentrações de complexos de ferro com ligantes apyambi, apyepy e nta

Observando a Figura 4.22, verificamos uma dependência da porcentagem de degradação do tolueno em relação ao ligante do catalisador de ferro(II) usado. Ambos os ligantes sintetizados pelo grupo foram mais reativos que o ligante comercial NTA (Ácido nitrilotriacético). Este apresentou uma menor reatividade, apesar de uma concentração de oxidante ligeiramente superior. Como os ligantes são distintos, mas o metal é o mesmo, o principal fator que pode estar influenciando a maior atividade catalítica deve ser provavelmente o efeito causado pelo campo ligante no sistema, que influenciaria o potencial redox do metal. As espécies nitrogenadas (apyepy ou apyambi) estabilizam mais os íons de ferro(II) que o ligante NTA. A aplicação do ligante comercial NTA foi feita visando uma possível utilização em escala industrial, dado seu custo, sua fácil biodegradabilidade, daí seu largo uso industrial e, em tratamento médico, como agente quelante.^{129,130}

¹²⁹ A. H. Mottola, *Tox. & Env. Chem. Rev.* 2 (1974) 99

¹³⁰ Therapeutically valuable calcium salts patents/US2891053 A acesso 15/07 2005

Estudos comparativos com diferentes oxidantes

Um estudo comparativo de diferentes agentes oxidantes, a saber: ácido peracético, peróxido de sódio, persulfato de sódio e peróxido de hidrogênio, foi realizado, usando como catalisador o complexo $[\text{Fe}(\text{nta})]^{+2}$. O ligante nta comercial foi escolhido visando uma possível aplicação industrial, devido à sua relação custo benefício.

Foram preparadas quatro soluções de peróxidos distintos, de hidrogênio, de sódio, persulfato de sódio e ácido peracético em concentrações equivalentes da ponte X-O-O-X (peroxi) de 30 mmol/L. Cada uma destas soluções foi adicionada a uma solução de concentração (1:1) de Fe^{2+} e do quelante *nta* (nitrilo triacético) de 3 mmol/L, visando tratar uma solução de tolueno de concentração 153,2mg/L (ou 1,65 mM). A concentração de tolueno foi monitorada por técnica cromatográfica, conforme já descrito na Parte Experimental 3. Procedimento analítico para verificação das atividades catalíticas dos complexos 3.3. As reações foram paradas e monitoradas em três tempos distintos, (10 minutos, 60 minutos e 1 semana), sendo os resultados tabelados apresentados na tabela 4-8. Cada resultado se refere a média de 7 amostras distintas medidas.

Tabela 4-8. Degradação do tolueno em presença de diferentes oxidantes com complexo de ferro com ligante nta. Concentrações equivalentes da ponte X-O-O-X (peroxi) 30mmol/L, complexo $[\text{Fe}^{2+}(\text{nta})]$ 3mmol/L no meio reacional, para oxidação de solução de tolueno 153,2mg /L

Oxidante	10 minutos (1)	60 minutos (2)	1 semana (3)	60 minutos sem Catálise (4)	Controle (5)	Relação (3)-(4)	Relação (2)-(4)-(5)
Peróxido de hidrogênio	11,32% $\pm 0,34$ de degradação	40,84% $\pm 1,22$ de degradação	90,83% $\pm 2,73$ de degradação	1,81% $\pm 0,05$ de degradação	0,11% $\pm 0,01$ de degradação	89,02% $\pm 2,78$ de degradação	88,91% $\pm 2,79$ de degradação
Peróxido de Sódio	4,33% $\pm 0,13$ de degradação	19,31% $\pm 0,58$ de degradação	92,32% $\pm 2,76$ de degradação	0,84% $\pm 0,03$ de degradação	0,11% $\pm 0,01$ de degradação	91,48% $\pm 2,79$ de degradação	91,37% $\pm 2,80$ de degradação
Persulfato de Sódio	3,93% $\pm 0,12$ de degradação	12,32% $\pm 0,37$ de degradação	87,31% $\pm 2,62$ de degradação	0,93% $\pm 0,03$ de degradação	0,11% $\pm 0,01$ de degradação	86,38% $\pm 2,65$ de degradação	86,27% $\pm 2,66$ de degradação
Ácido Peracético	1,91% $\pm 0,06$ de degradação	9,93% $\pm 0,30$ de degradação	20,64% $\pm 0,62$ de degradação	0,10% $\pm 0,01$ de degradação	0,11% $\pm 0,01$ de degradação	20,54% $\pm 0,63$ de degradação	20,43% $\pm 0,64$ de degradação

Diferentes controles foram utilizados:

Controle 1 -

- oxidante 30 mmol/L, sem adição de catalisador em solução 153,2 mg/L de tolueno.

Controle 2 -

- 3 mmol/L de catalisador, sem oxidante em solução 153,2mg/L de tolueno

Controle 3 -

- 153,2 mg/L de tolueno, sem adição de catalisador e de oxidante.

Com esse estudo verifica-se que o peróxido de sódio, de hidrogênio possuem praticamente a mesma eficiência, no processo em questão (degradação > 90% do tolueno, após 1 semana) e o de sódio possui maior longevidade de atuação. Porém, nos dez minutos iniciais, o peróxido de hidrogênio foi o mais eficiente na degradação do tolueno, com 11 % de degradação em comparação com 4%, verificada para os outros oxidantes, peróxido de sódio e persulfato. Ao final de 1 semana, todos eles atingiram praticamente o mesmo rendimento do peróxido de sódio (89% no caso do peróxido de hidrogênio e 86% no caso do persulfato).

4.3.3. Catálise da Oxidação do tolueno com variação da concentração do oxidante

A fim de verificar uma possível dependência em relação ao oxidante, variou-se a concentração do H_2O_2 , mantendo-se constante as outras concentrações (do catalisador e do substrato tolueno).

Figura 4-23. Degradação do tolueno em presença de complexos ferrosos em diferentes concentrações de H_2O_2 .

Observamos uma dependência semelhante em relação à variação da concentração do oxidante, Figura 4.23 e 4.24., do que em relação à variação dos complexos, figura 4.20., indicando que a combinação metal/ligante é significativa para a obtenção de uma boa reação de oxidação, que uma simples concentração alta de peróxido ou oxidante. Porém, a concentração de oxidante é um fator que influencia de forma intensa a eficiência da oxidação.

Figura 4-24. Degradação do tolueno em presença de complexos com ligante apyambi diferentes concentrações de H_2O_2 .

Os complexos de ferro foram mais reativos que os similares de cobre e os complexos com o ligante nomeado de *apyepy* se mostraram mais eficientes que os com ligante *apyambi*, com ambos os metais.

A Figura 4.25 compara o desempenho dos diversos complexos de cobre(II) frente ao tolueno.

Figura 4-25. Degradação do tolueno em presença de diferentes concentrações de complexos de Cu(II)
[Cu₂(apyambi)₂Cl₂](ClO₄)₂ [Cu(apyepy)ImH](ClO₄)₂

Observando a Figura 4.25. de degradação do tolueno verificamos que os complexos com ligante *apyepy* apresentaram uma maior reatividade que os respectivos de *apyambi*. Como o ligante é distinto neste caso, o principal fator que pode estar influenciando na maior atividade catalítica deve ser provavelmente o efeito causado pelo campo ligante formado no sistema, possivelmente alterando o potencial redox dos complexos de Cu²⁺. A dúvida em relação ao potencial redox poderá ser resolvida através de estudos por voltametria cíclica dos complexos em questão.

Figura 4-26. Degradação do tolueno em presença de diferentes concentrações de complexos de Fe(II)
[Fe (apyambi)₂](ClO₄)₂ [Cu(apyepy)₂](ClO₄)₂

Com estes ensaios foi possível identificar qual é o complexo mais eficiente e qual é a concentração de oxidante mais adequada para o sistema estudado.

Observando as curvas da Figura 4.26, verificamos uma dependência em relação à concentração do oxidante, mas acima de 55 mM parece haver uma queda na reatividade dos similares, similarmente ao observado no caso dos complexos de cobre, indicando assim que em relação ao ligante o mais reativo é o *apyepy*, não importando o metal. O metal mais reativo mostrou ser o ferro, não importando o ligante estudado.

4.3.4. Obtenção das constantes cinéticas

Um tratamento dos dados cinéticos foi realizado, utilizando o procedimento analítico descrito na parte experimental, item 3.6.7, e ferramentas de cálculos computacionais. Com isto objetivou-se o cálculo, ou ao menos uma estimativa, das constantes cinéticas, que são importantes e, em alguns casos, necessárias para estabelecer as condições de contorno na aplicação industrial e construção de reatores.¹³¹ Um dos objetivos de nosso estudo, visando uma aplicação dos catalisadores sintetizados, era a construção de um reator para aplicarmos o processo oxidativo avançado aqui estudado.

Para um melhor ajuste, tentou-se condições reacionais de cinética de pseudo-primeira ordem. Numa reação de primeira ordem, a velocidade de reação depende somente da concentração de um dos reagentes, mantendo-se a concentração do outro praticamente constante (é usado grande excesso). Com isso podemos concluir que, somente um dos reagentes participe da etapa limitante.

Em nossos estudos nos deparamos com reações de ordem superiores e complexas. Comumente as reações radicalares possuem etapas de iniciação, propagação e terminação, e a velocidade de reação em função do tempo varia segundo equação matemática mais complexa, onde as concentrações dos reagentes são elevadas a coeficientes fracionários ou maiores do que um. Outros fatores, como formação de diferentes espécies intermediárias, reações secundárias, também podem influenciar na propagação, geração ou no mecanismo da reação do substrato com os radicais hidroxil.¹³²

No nosso caso foram utilizadas condições nas quais as reações provavelmente exibam um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem, ou seja, utilizamos condições reacionais para que a velocidade de reação só dependa da concentração do catalisador, mantendo-se a concentração do oxidante em excesso.

Numa reação de segunda ordem genérica $A+B \rightarrow C$ a equação cinética é dada por $v = -d[A]/dt = k[A][B]$ e com $[B]$ alta, o produto $[A][B] = \text{constante}$. Isto é, a concentração de B praticamente não muda por estar em excesso.

¹³¹ V. A. dos Santos, E. C. Vasconcelos; *Quím. Tec.* 1 (2002) 11.

¹³² O. S. Keen, G McKay, P. Stephen, K. Mezyk, G. Linden, F. L. Rosario-Ortiz, *Water Res.* 50 (2013) 408.

Com isso, a equação cinética pode ser simplificada como segue:

$$v = k_{\text{obs}} [A], \text{ com: } k_{\text{obs}} = k [B]$$

A equação cinética é de primeira ordem, apesar de a reação seguir uma lei de segunda ordem; com isso temos uma reação de pseudo-primeira ordem. Para determinarmos o k com $k_{\text{obs}} = k[B]$, pode-se calcular a constante diretamente; ou variar $[B]$ (deixando sempre $[B] \gg [A]$) e construindo um gráfico $[B]$ versus tempo. Inicialmente foi gerado o gráfico da concentração inicial de tolueno e seu consumo em função do tempo para os complexos, ou catalisadores estudados, semelhante à Figura 4.27.

Complexos $\text{Fe}(\text{apyambi})_2(\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Cu}_2(\text{apyambi})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2$

Utilizando o procedimento analítico descrito em 3.6.7. foram feitas figuras de porcentagem de degradação ou consumo de tolueno, em mmols/L, em função do tempo, porcentagem mássica ou molaridade.

Figura 4-27. Curvas da degradação de tolueno (pontos experimentais, em mmols) em função do tempo (min) e do $\ln$ da razão das concentrações teóricas geradas, $[\text{Tol}^0]/[\text{Tol}]$. Decaimento considerando reação de primeira ordem tanto para os pontos experimentais, como para a reta de $\ln$ da concentração teórica.

Contudo, apresentando no mesmo gráfico os dados experimentais, quadrados azuis, logaritmo neperiano da razão das concentrações de tolueno, curva exponencial, linear do gráfico do logaritmo neperiano, notamos que o gráfico fica complexo pela grande quantidade de informações (vide Figura 4.27). Logo, será explicado cada um dos gráficos apresentados e para os demais discutiremos os valores e as constantes obtidas.

Inicialmente é feito o gráfico da concentração de tolueno em função do tempo, Figura 4.28, sendo $[Tol^0]$ igual à concentração de tolueno no tempo zero ou início e $[Tol]$ é a concentração no tempo t .

Figura 4-28. Degradação de tolueno (em mmols) em função do tempo (min) para a condição de $[H_2O_2]$: 54,07 mmol/L e $[Fe(apv-ambi)_2](ClO_4)_2$ 3,00 mmol/L.

Podemos construir agora o gráfico de $\ln ([Tol^0]/[Tol])$ e assim atribuir uma função, provavelmente uma reta (considerando cinética de primeira ordem), que nos fornecerá a constante da reação, conforme Figura 4.29.

Figura 4-29. Degradação de tolueno (em mmols) e $\ln([Tol^\circ]/[Tol])$ em função do tempo (em min).

O valor de R obtido na Figura 4.29, de 0,9585 ou coeficiente de correlação de Pearson, indica um comportamento experimental próximo do linear dos valores de $\ln([Tol^\circ]/[Tol])$ em função do tempo. Com o valor da constante podemos escrever a equação que deverá prever o comportamento da concentração de tolueno em função do tempo, no caso, $[Tol] = [Tol^\circ] e^{-kt}$. Para a Figura 4.30 temos, $[Tol] = 5,79e^{-0,0689t}$, ou seja, com a previsão teórica feita podemos verificar uma fraca concordância da curva calculada de $[Tol]$ em função do tempo com os pontos experimentais. Isto demonstra que a reação não apresenta um comportamento simples de cinética de primeira ordem.

Figura 4-30. Degradação de tolueno (em mmols), $\ln([\text{Tol}^\circ]/[\text{Tol}])$ em função do tempo (min) e atribuições linear do ln e exponencial.

Na Figura 4.30, a exponencial que melhor descreve os dados (desde que seja imposto que no tempo 0 a concentração de tolueno é 5,79 mmol/L) é $[\text{Tol}] = 5,79e^{-0,0689t}$. Considerando esta curva teoricamente calculada, pode-se determinar a concentração de tolueno em cada um dos pontos nos mesmos tempos da curva experimental, como mostrado na Figura 4.31. Ao comparar as duas curvas, para cada catalisador usado, nota-se que as velocidades reais de reação são maiores do que as esperadas para uma cinética de primeira-ordem. O mesmo procedimento foi repetido considerando cinética de segunda ordem. Porém, a discrepância entre valores experimentais e teóricos só aumentou. Portanto, a dependência das velocidades de reação com as concentrações de catalisador e de oxidante é bem mais complexa.

Figura 4-31. Curvas teóricas obtidas da degradação de tolueno (em mmols) e de $\ln([Tol^0]/[Tol])$ e seus parâmetros, em função do tempo (min). Condições: pH 4,5, temperatura 298°K, P = 0,92 atm.

Uma vez exposto o procedimento de análise cinética, podemos apresentar os demais gráficos e o cálculo das constantes geradas para cada complexo ou catalisador do processo. Contudo vale ressaltar que no início verificamos no nosso sistema um consumo mais acentuado do tolueno do que o esperado no decaimento teórico considerado, indicando uma maior reatividade de nossos catalisadores. Os sistemas estudados, apesar das correlações de Pearson obtidas serem altas, $>0,90$, não têm um comportamento coincidente com um decaimento de primeira ordem.

Foram então construídas curvas de valores da constante cinética calculada (k , em $\text{mM}^{-1} \text{min}^{-1}$) versus concentrações do complexo usado, como nas Figuras 4.32 e 4.33.

Figura 4-32. Relação entre o k observado e concentração (em mmols) do complexo [Fe(apyambi)₂](ClO₄)₂.

Figura 4-33. Relação entre o k observado e concentração (em mmols) do complexo [Cu₂(apyambi)₂Cl₂](ClO₄)₂.

Com isso pudemos calcular o valor da constante $k = 2,9 \times 10^{-4} \text{ mM}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para o complexo $[\text{Fe}(\text{apyambi})_2](\text{ClO}_4)_2$ e $k = 6,5 \times 10^{-5} \text{ mM}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para o complexo $[\text{Cu}_2(\text{apyambi})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2$. Portanto, o complexo ferroso de mesmo ligante apresentou uma constante 4,4 vezes maior que o similar de cobre.

A mesma metodologia foi aplicada considerando agora os dados para os complexos $[\text{Fe}(\text{apyepy})_2](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Cu}(\text{apyepy})\text{imH}](\text{ClO}_4)_2$, gerando assim vinte e quatro gráficos semelhantes aos da Figura 4.34.

Figura 4-34. Curvas da degradação de tolueno (em mmols) e de $\ln ([\text{Tol}^\circ]/[\text{Tol}])$ teoricamente obtidas e seus parâmetros em função do tempo (em min). Condições, pH 4,5, temperatura 298°K, P= 0,92atm.

Pudemos assim calcular as constantes para cada complexo ou catalisador do processo, mostradas nas Figuras 4.35 e 4.36. Observamos também neste caso um consumo de tolueno mais significativo no início da reação do que o previsto na exponencial teórica atribuída.

Figura 4-35. Relação entre o k observado e concentração, em mmols, do complexo [Fe(apyepy)₂](ClO₄)₂.

Com isso podemos calcular o valor da constante $k = 7,1 \times 10^{-4} \text{ mM}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para o complexo [Fe(apyepy)₂](ClO₄)₂ e $k = 1,4 \times 10^{-4} \text{ mM}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para o complexo [Cu(apyepy)imH](ClO₄)₂.

Figura 4-36. Relação entre o k observado e concentração em mmols do complexo [Cu(apyepy)imH](ClO₄)₂.

Também neste caso, isto é, com o ligante *apyepy* o complexo ferroso mostrou ser 5 vezes mais reativo que o similar complexo de cobre, conforme observado nas Figuras 4.35 e 4.36.

Variação da concentração do oxidante, peróxido de hidrogênio, com concentrações fixas dos complexos $[\text{Cu}_2(\text{apyambi})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{apyambi})_2(\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cu}(\text{apyepy})\text{imH}](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Fe}(\text{apyepy})_2](\text{ClO}_4)_2$.

Da mesma forma foi realizado o tratamento dos dados considerando a variação da concentração do oxidante, peróxido de hidrogênio, gerando assim outros vinte e quatro gráficos semelhantes ao da Figura 4.37.

Figura 4-37. Degradação de tolueno em mmols, $\ln ([\text{Tol}^0]/[\text{Tol}])$, em função do tempo teóricas obtidas e suas atribuições em função do tempo em minutos. Condições, pH 4,5, temperatura 298°K, 0,92atm.

Como não foi detectado nenhum outro produto no monitoramento cromatográfico realizado, admitimos que a reação levou à completa mineralização do tolueno, com todos os catalisadores utilizados:

Figura 4-38. Relação entre o k observado e concentração em mmols do complexo [Cu(apyepy)imH](ClO₄)₂.

Similarmente, para o complexo [Cu(apyepy)imH](ClO₄)₂ foi obtida a constante $k = 4 \times 10^{-4} \text{ mM}^{-1} \text{ min}^{-1}$, gerando um coeficiente de correlação linear de 0,93 no gráfico de k versus [complexo].

Figura 4-39. Relação entre o k observado e concentração (em mmols) do complexo [Fe(apyepy)₂](ClO₄)₂.

No caso do complexo de ferro(II) com o mesmo ligante *apyepy*, o valor da constante k foi de $9 \times 10^{-4} \text{ mM}^{-1} \text{ min}^{-1}$, obtido numa reta com coeficiente de correlação linear de 0,99 (Figura 4.39).

Repetindo-se os mesmos procedimentos de cálculo para os complexos de ferro(II) e de cobre(II) com o ligante *apyambi* obtiveram-se as curvas a seguir.

Figura 4-40. Relação entre o k observado e concentração (em mmols) do complexo [Fe(apyambi)₂](ClO₄)₂.

Figura 4-41. Relação entre o k observado e a concentração (em mmols) do complexo [Cu₂(apyambi)₂Cl₂](ClO₄)₂.

Para o complexo $[\text{Fe}(\text{apyambi})_2](\text{ClO}_4)_2$ obteve-se o valor de $k = 1 \times 10^{-4} \text{ mM}^{-1} \text{ min}^{-1}$, com dados orientados numa reta de coeficiente de correlação linear 0,9826 (Figura 4.40) e para o complexo $[\text{Cu}_2(\text{apyambi})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2$ o valor obtido foi $k = 2 \times 10^{-4} \text{ mM}^{-1} \text{ min}^{-1}$, com dados orientados numa reta de coeficiente de correlação linear 0,845.

Construiu-se então a Tabela 4.9 das respectivas constantes, obtidas para todos os complexos, dependentes tanto da concentração do catalisador (Figuras 4.32, 4.33, 4.35 e 4.36) como do oxidante (Figuras 4.38, 4.39, 4.40 e 4.41).

Tabela 4-9. Valor das constantes cinéticas obtidas para os diferentes complexos.

Complexo	variação do catalisador Valor de k (mM/min)	k, s ⁻¹	Correlação de Pearson	variação do oxidante Valor de k (mM/min)	k, s ⁻¹	Correlação de Pearson
$[\text{Cu}_2(\text{apyambi})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2$	$6,5 \times 10^{-5} \pm 0,2 \times 10^{-5}$	$1,1 \pm 0,1$	0,99	$2 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-4}$	3 ± 1	0,84
$[\text{Fe}(\text{apyambi})_2](\text{ClO}_4)_2$	$2,9 \times 10^{-4} \pm 0,1 \times 10^{-4}$	$4,8 \pm 0,1$	0,96	$1 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-4}$	2 ± 1	0,98
$[\text{Fe}(\text{apyepy})_2](\text{ClO}_4)_2$	$7,1 \times 10^{-4} \pm 0,2 \times 10^{-4}$	$11,8 \pm 0,3$	0,99	$9 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-4}$	15 ± 1	0,99
$[\text{Cu}(\text{apyepy})\text{ImH}](\text{ClO}_4)_2$	$1,4 \times 10^{-4} \pm 0,1 \times 10^{-4}$	$2,3 \pm 0,1$	0,99	$4 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-4}$	7 ± 1	0,93

Notamos assim uma boa correlação de Pearson, com exceção do valor para o complexo $[\text{Cu}_2(\text{apyambi})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2$, que foi o menos reativo de toda a série estudada.

Visando uma melhor interpretação dos dados cinéticos, foram então consideradas os valores de velocidades iniciais de reação (V_i), obtidos nos gráficos da % de degradação do tolueno em função do tempo, para as várias concentrações de catalisador e de agente oxidante utilizadas.

A partir desses dados foram geradas a Figura 4.42 com valores de V_i em função das concentrações dos vários catalisadores e a Tabela 4.10 com os valores das correspondentes constantes de velocidade, usando concentração inicial de peróxido de hidrogênio 54,07 mmol/L e de tolueno 5,79 mmol/L.

Figura 4-42. Velocidade Inicial de Consumo de Tolueno vs. Concentração de Catalisador. Peróxido de hidrogênio, [H₂O₂] = 54.07mmol/L.

Tabela 4-10. Constantes de velocidade (k) na degradação do tolueno em diferentes concentrações de complexos, com concentração inicial de peróxido de hidrogênio 54,07mmol/L.

Concentração em mmol/L do complexo	k inicial Comp. 1	k, s ⁻¹	k inicial Comp. 2	k, s ⁻¹	k inicial Comp. 3	k, s ⁻¹	k inicial Comp. 4	k, s ⁻¹
0,75	0,0044 ±0,0001	73,3 ±2,2	0,0059 ±0,0002	98,3 ±2,95	0,0128 ±0,0004	213,3 ±6,4	0,0102 ±0,0004	170,0 ±5,1
1,5	0,0047 ±0,0001	78,3 ±2,35	0,0063 ±0,0002	105,0 ±3,15	0,0149 ±0,0004	248,3 ±7,45	0,0117 ±0,0004	195,0 ±5,85
3	0,0052 ±0,0002	86,7 ±2,6	0,0070 ±0,0002	116,7 ±3,5	0,0197 ±0,0006	328,3 ±9,85	0,0150 ±0,0004	250,0 ±7,5

Comp. 1- [Cu₂(apymbi)₂Cl₂] (ClO₄)₂; **Comp. 2-** [Fe(apymbi)₂] (ClO₄)₂;

Comp. 3- [Fe(apyp)₂](ClO₄)₂; **Comp. 4-** [Cu(apyp)ImH](ClO₄)₂

A mesma análise dos dados foi feita para a dependência da velocidade inicial de degradação do tolueno com a variação da concentração do peróxido de hidrogênio ou oxidante, para uma concentração fixa de catalisador 1,5 mM/L, mostrado nas Figuras 4.43, 4.44, 4.45 e 4.46, a seguir.

Figura 4-43. Velocidade Inicial de Consumo de Tolueno vs. Concentração de Peróxido de hidrogênio, H₂O₂. Concentração de complexos = 1,5mmol/L.

Observamos uma maior reatividade nos complexos com ligante *apyepy* em relação aos complexos com ligante *apyambi*. O metal mais reativo foi o ferro em relação ao cobre, para ambos os ligantes investigados. Contudo, os coeficientes de correlação de Pearson da Figura 4.42 (dependência com o catalisador) indicaram uma correlação mais forte que os obtidos na Figura 4.43 (dependência com o agente oxidante), apesar de Dancey e Reidy¹³³ apontarem para uma classificação em que: $r = 0,10$ até $0,30$ (correlação fraca); $r = 0,40$ até $0,60$ (correlação moderada); $r = 0,70$ até 1 (correlação forte).

¹³³ C. P. Dancey; J. Reidy, *Estatística sem matemática: usando SPSS para Windows*, 3a. ed., Porto Alegre, Artmed, 2006.

Tabela 4-11. Constantes de velocidade (k) obtidas na degradação do tolueno em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio, com complexos em concentração de 1,5mmol/L

[H ₂ O ₂], mmol/L	k inicial Comp. 1	k, s ⁻¹	k inicial Comp. 2	k, s ⁻¹	k inicial Comp. 3	k, s ⁻¹	k inicial Comp. 4	k, s ⁻¹
30	0,00036 ±0,00001	6,0 ±0,2	0,0049 ±0,0001	81,7 ±2,5	0,0129 ±0,0004	215,0 ±6,5	0,0078 ±0,0002	130,0 ±3,9
55	0,0047 ±0,0001	78,3 ±2,4	0,0062 ±0,0002	103,3 ±3,1	0,0147 ±0,0004	245,0 ±7,4	0,0102 ±0,0003	170,0 ±5,1
100	0,0036 ±0,0001	60,0 ±1,8	0,0045 ±0,0001	75,0 ±2,3	0,0097 ±0,0003	161,7 ±4,9	0,0075 ±0,0002	125,0 ±3,8

Comp. 1- [Cu₂(apyambi)₂Cl₂](ClO₄)₂; **Comp. 2-** [Fe(apyambi)₂](ClO₄)₂;

Comp. 3- [Fe(apyepy)₂](ClO₄)₂; **Comp. 4-** [Cu(apyepy)ImH](ClO₄)₂

Analisando os valores na Tabela 4.11, observamos que o complexo [Cu₂(apyambi)₂Cl₂](ClO₄)₂ é o menos reativo em qualquer condição.

Outra observação é a diminuição do valor de k com o aumento da concentração do peróxido de hidrogênio, no valor de 100mmol/L, indicando possíveis reações secundárias que poderiam ocorrer, dentre elas a decomposição do peróxido, interação, reação e ou oxidação da parte orgânica do catalisador, alterando a reatividade do complexo.

Podemos comparar os valores obtidos de k em dias distintos, mas em condições experimentais próximas, e com isso identificar se existe uma correlação entre esses valores, sendo então gerada a Tabela 4.12.

Tabela 4-12. Valores obtidos de k em condições experimentais semelhantes, entretanto em dias e com objetivos distintos.

Concentração, mmol/L	k inicial Comp. 1	k, s ⁻¹	k inicial Comp. 2	k, s ⁻¹	k inicial Comp. 3	k, s ⁻¹	k inicial Comp. 4	k, s ⁻¹
1,5 mM de complexo e 54 mM H ₂ O ₂	0,0047 ±0,0001	78,3 ±2,35	0,0063 ±0,0002	105,0 ±3,15	0,0149 ±0,0004	248,3 ±7,45	0,0117 ±0,0004	195,0 ±5,85
55 mM de H ₂ O ₂ e 1,5 mM de complexo	0,0047 ±0,0001	78,3 ±2,4	0,0062 ±0,0002	103,3 ±3,1	0,0147 ±0,0004	245,0 ±7,4	0,0102 ±0,0003	170,0 ±5,1

Comp. 1- [Cu₂(apyambi)₂Cl₂] (ClO₄)₂; **Comp. 2-** [Fe(apyambi)₂] (ClO₄)₂;

Comp. 3- [Fe(apyepy)₂](ClO₄)₂; **Comp. 4-**[Cu(apyepy)ImH](ClO₄)₂

Com isso notamos uma correlação boa e aceitável dos dados, em condições experimentais semelhantes, em dias distintos, além de verificarmos a reprodutibilidade e robustez no método usado de análise e monitoramento da degradação do tolueno, catalisada pelos complexos estudados.

Comparando agora nossos resultados cinéticos com dados da literatura, verificamos que as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem (k) determinadas a pH 4,5, com [H₂O₂] = 54 mM e [Tolueno] = 5,8 mM, para os catalisadores mais ativos (**Comp. 3** e **Comp. 4** na Tabela 4-11), foram da ordem de 0,17 a 0,25 x 10³s⁻¹. Estudos análogos, em condições experimentais similares, da degradação de triclorofenol (TCP) por reação de Fenton,¹³⁴ usando complexos de ferro(II) com gluconato (1:1), [H₂O₂] = 50 mM e [TCP] = 1,5 mM, a pH 6, reportam valores de 0,88 x 10³s⁻¹, portanto da mesma ordem de grandeza que os nossos.

A evidência de possíveis reações de degradação da parte orgânica dos complexos nos fez buscar uma possibilidade de sua intercalação em uma matriz inorgânica, se possível um óxido já oxidado, com o intuito de melhorar sua reatividade, ou ainda, proteger, blindar o catalisador. Com isso, possibilitar-se-ia sua recuperação, além da

¹³⁴ D.K. Ahuja, L.G. Bachas, D. Bhattacharyya, *Chemosphere* 66 (2007) 2193-2200.

reutilização de forma mais produtiva, através de operações unitárias simples, como filtração no laboratório, ou filtro prensa na escala industrial.

4.3.5. Intercalação dos complexos em matrizes inorgânicas

Após tratar o composto $K_2H_2Nb_6O_{17}$ com butilamina, para realizar sua esfoliação, o material foi deixado em repouso por 2 dias. O material esfoliado foi separado por centrifugação, e então preparou-se uma solução do complexo escolhido de $5,6 \times 10^{-4}$ mol em 250 ml de água deionizada, que foi adicionado ao material isolado. Após 1 semana, isolou-se o sólido inorgânico obtido por centrifugação. Para todos os complexos foi realizado o mesmo procedimento para intercalação, assim como para intercalação dos aqua-complexos correspondentes, $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ e $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$.⁹⁹

Portanto, os materiais apresentados na Tabela 4.13 foram obtidos através do processo de intercalação dos complexos.

Tabela 4-13. Materiais obtidos através de intercalação dos complexos nas matrizes inorgânicas

$[Fe(H_2O)_6](ClO_4)_2$	$+ K_2H_2Nb_6O_{17}$	$\rightarrow$	$K_2 Fe Nb_6O_{17}$	$+ 2H^+$
$[Fe(apyepy)_2](ClO_4)_2$			$K_2[Fe(apyepy)_2]Nb_6O_{17}$	
$[Fe(apyambi)_2](ClO_4)_2$			$K_2[Fe(apyambi)_2]Nb_6O_{17}$	
$[Cu(H_2O)_4](ClO_4)_2$			$K_2 Cu Nb_6O_{17}$	
$[Cu_2(apyambi)_2Cl_2](ClO_4)_2$			$K_2 Cu(apyambi)Nb_6O_{17}$	
$[Cu(apyepy)imH](ClO_4)_2$			$K_2[Cu(apyepy)imH]Nb_6O_{17}$	

4.3.6. Atividade Catalítica dos Compostos obtidos a partir de Intercalação dos complexos em matrizes inorgânicas

A atividade oxidante dos complexos intercalados em matrizes inorgânicas foi monitorada por cromatografia gasosa, conforme descrito no item 3.6.6. e 3.6.7, e a metodologia utilizada foi a descrita nos itens 3.6.8, 3.6.9, 3.6.10 ou 3.6 global. A partir

dos dados obtidos foram construídos os gráficos de degradação do tolueno catalisada pelos complexos metálicos inseridos em matrizes inorgânicas de hexaniobato.

Comparou-se então a atividade catalítica dos complexos intercalados em matrizes inorgânicas com aquelas dos complexos livres em solução e os resultados foram dispostos nos gráficos abaixo.

Figura 4-44. Curva cinética de degradação do tolueno em presença do complexo metálico inserido em matriz sólida de hexaniobato $[Fe(apye)_2]Nb_6O_{17}^{2-}$ e livre em solução aquosa $[Fe(apye)_2]^{2+}$.

Observando curva cinética de degradação do tolueno verificamos uma possível adsorção do tolueno no sistema gerado pela matriz inorgânica e complexo, evidenciado por um período de indução ou residência (~10 min) até o início do processo catalítico de oxidação. Como se trata de catálise heterogênea, o tempo de indução pode estar relacionado com o fato do tolueno precisar se difundir entre o aglomerado de partículas da matriz até atingir o centro metálico localizado entre as lamelas do hexaniobato. Ressalta-se que se o complexo de Fe(II) não estivesse intercalado, mas apenas adsorvido na superfície externa das partículas, o tempo de indução não seria esperado.

Considerou-se que a concentração de complexo inserido é a mesma do complexo em solução, em cada um dos experimentos. Acredita-se que a quantidade de

complexo de Fe(II) seja menor que o considerado, ou seja, o valor pode estar superestimado. Logo, nas curvas cinéticas comparadas (catálise homogênea na mesma figura que a catálise heterogênea) a quantidade de complexo inserido na matriz é menor que aquela no experimento em solução.

Como o ligante é o mesmo nestes dois experimentos gerando a Figura 4.44, mas o complexo está provavelmente inserido na matriz inorgânica, inúmeros fatores podem ser considerados. Qual alteração que a inserção causou no grupo de simetria do complexo? Essa alteração influenciou na atividade catalítica? Ou o efeito é causado pela matriz inorgânica? Ocorreu alteração no potencial redox dos complexos inseridos na matriz e como consequência, alterou provavelmente o campo ligante, modificando assim todo do sistema?

Contudo após 60 minutos notamos um maior rendimento do sistema com o catalisador inserido do que em solução, indicando um possível aumento na estabilidade química do catalisador pela sua inserção na matriz. Esse mesmo efeito foi observado na oxidação de catecol com peróxido de hidrogênio.⁷⁴

Figura 4-45. Curva cinética de degradação do tolueno em presença do complexo metálico $[Cu(apyeppy)imH]^{2+}$ inserido em matriz sólida de hexaniobato $[Cu(apyeppy)imH]Nb_6O_{17}^{2-}$.

Observando a curva cinética de degradação do tolueno apresentado na Figura 4.45, verificamos também neste caso, sistema com complexo de cobre, uma adsorção do tolueno no sistema gerado pela matriz inorgânica. O período de ativação ou residência até o início do processo catalítico de oxidação se manteve na mesma extensão. Entretanto, a reatividade mais baixa atribuída ao complexo de cobre em relação ao de ferro se manteve. Após 60 minutos, notamos uma maior atividade catalítica indicando, possivelmente aumento da estabilidade do catalisador ou sistema catalítico, que continua ativo por mais tempo, dentro da matriz.

Figura 4-46. Curva cinética de degradação do tolueno em presença do complexo metálico $[Fe(apymbi)_2]^{2+}$ inserido em matrizes sólidas de hexaniobato $[Fe(apymbi)_2]Nb_6O_{17}^{2-}$ e livre em solução aquosa.

O mesmo fenômeno de provável adsorção do tolueno no sistema, com aparecimento de um período de ativação ou residência foi observado na curva cinética de degradação de degradação na Figura 4.46. Foi também observado para o complexo de ferro(II) com ligante apyambi um aumento da estabilização do sistema catalítico, detectada pela atividade catalítica, que se manteve por mais tempo.

Figura 4-47. Curva cinética de tolueno em presença do complexo metálico $[Cu(apymbi)]^{2+}$ inserido em matrizes sólidas de hexaniobato $[Cu(apymbi)Nb_6O_{17}]^{2-}$ e livre em solução aquosa.

Observando a Figura 4.47, verificamos que o complexo livre em solução apresenta uma maior reatividade inicial devido provavelmente à maior facilidade de acesso do substrato ao centro catalítico, uma vez que estamos comparando uma catálise homogênea e uma catálise heterogênea, com fase líquida e sólida. Contudo, verificamos como nos casos anteriores, que o composto inserido na matriz inorgânica após 100 minutos continuou catalisando a degradação, atingindo 80% de degradação em 120 min, enquanto que o catalisador em solução praticamente exauriu sua atividade em 60 min de reação, quando atingiu ~60% de degradação.

Figura 4-48. Curvas cinéticas de degradação do tolueno em presença de diferentes complexos metálicos inseridos em matriz sólida de hexaniobato.

Comparando-se todos os complexos metálicos inseridos na matriz inorgânica, observa-se que todos os complexos intercalados apresentaram uma boa reatividade na catálise da oxidação do tolueno, nas mesmas condições otimizadas pelos estudos realizados em solução. Também neste caso, variou-se as concentrações de oxidante e do catalisador.

A partir dos resultados obtidos, verificamos que tanto o metal como o ligante influenciam de maneira significativa a reatividade do catalisador inserido, pois o ligante *apyepy* se mostrou mais reativo que o ligante *apyambi* e, similarmente, verificamos que o metal também exerce influência na reatividade, pois para um mesmo ligante o metal mais reativo foi sempre o ferro.

Visando uma possível aplicação industrial dos complexos e da reação catalítica aqui focalizada, um estudo comparativo foi feito com ligantes comerciais e os ligantes sintetizados para verificar diferenças de reatividade e de viabilidade de custos.

Figura 4-49. Degradação do tolueno em presença de diferentes complexos metálicos em comparação com complexos inseridos em matrizes sólidas de hexaniobato.

Neste estudo comparativo, apresentado no XVII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Araxá (Brasil), em agosto de 2014, foram utilizados os complexos de cobre(II) com ambos os ligantes imínicos estudados e dois ligantes comerciais (edta e picolinato). Verificou-se que o complexo com ligante *apyepy* é o mais reativo dentre todos os ligantes comparados, em solução ou inserido. Os complexos com os ligantes comerciais, tanto edta como picolinato, se mostraram menos reativos que o complexo com o ligante *apyambi* até os 10 minutos de reação; após este tempo mostraram-se mais eficientes. A matriz inorgânica aparenta estabilizar o sistema catalítico e necessita de um tempo de indução para iniciar a catálise. As velocidades iniciais são sempre menores para os catalisadores inseridos na matriz do que suas velocidades em solução, porém a reação se mantém por tempos maiores (atividade catalítica mantida por um período maior) como mostrado na Figura 4.49.

Este estudo é importante para a seleção do ligante mais eficiente e para o estabelecimento de relações custo versus reatividade, visando uma possível aplicação dos sistemas catalíticos estudados na resolução de problemas ambientais por compostos aromáticos, como tolueno. Tanto edta como picolinato são produtos

comerciais e seus respectivos complexos com ferro(II) foram preparados *in situ*, em proporção metal : ligante 1:1. Além disso, estes estudos mostraram a potencialização catalítica com inserção dos catalisadores nas matrizes inorgânicas, isto é, após 2 horas de reação os rendimentos dos catalisadores inseridos foram sempre maiores do que os mesmos em solução. Além disso, provavelmente a quantidade de catalisador efetivamente presente no sistema heterogêneo deve ser menor que no sistema homogêneo.

Entretanto, após duas horas de reação a degradação verificada do tolueno com cada um dos sistemas estudados (em solução ou na matriz) foi suficiente para alcançar uma concentração menor do que aquela exigida pelas normas da resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, para descarte de efluentes contaminados com este poluente (215 µg/L).

5. CONCLUSÕES

O interesse crescente por novos catalisadores se deve principalmente à maior diversidade de processos nos quais sua atuação é necessária. A extensão crescente de áreas contaminadas por diferentes poluentes, além de maiores exigências quanto a concentrações permitidas de poluentes em efluentes industriais, requerem a exploração de novos processos catalíticos para área ambiental.

Assim, nossos estudos visaram o desenvolvimento de novos ligantes para íons como ferro e cobre, capazes de catalisar a oxidação de poluentes por processos oxidativos avançados (POAs), usando peróxido de hidrogênio como agente oxidante, através de reações tipo Fenton, com geração de radicais hidroxil como intermediários ativos. Estes radicais são capazes de degradar os mais diversos substratos orgânicos, incluindo poluentes largamente disseminados no meio ambiente, como os compostos conhecidos como BTEX. Os ligantes sintetizados, fortemente coordenados aos íons de ferro ou de cobre, permitiram o processamento de reações de Fenton a pHs superiores a 3. Diferente se é usado com os íons na forma de aqua-complexos, quando a pHs superiores a 3 inicia-se a precipitação dos correspondentes hidróxidos, principalmente de ferro. Os valores para as constantes de solubilidade (K_{ps}) dos hidróxidos são: $K_{ps}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 4 \times 10^{-38}$; $K_{ps}[\text{Fe}(\text{OH})_2] = 8,0 \times 10^{-16}$; $K_{ps}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = 2,2 \times 10^{-20}$.

Os complexos sintetizados, tanto de ferro como de cobre, apresentaram uma pronunciada atividade catalítica na degradação do tolueno, em solução aquosa, mostrando uma dependência da velocidade de reação com relação ao metal e ao oxidante utilizado (peróxido de hidrogênio). Inseridos em estruturas de niobato lamelar, continuaram a apresentar alta atividade catalítica, embora com velocidades iniciais menores do que em solução. As espécies complexas inseridas parecem ter sido protegidas de provável decomposição ou degradação dos ligantes, apresentando uma maior estabilidade e atividade catalítica por períodos de tempo mais longos, alcançando maior eficiência.

Esses estudos de degradação catalisada do tolueno e o cálculo das correspondentes constantes cinéticas mostraram que, em presença desses complexos, os de ferro foram mais eficientes que os correspondentes de cobre. Dentre os ligantes

imínicos utilizados, um deles (*apyepy*) foi mais eficiente que o outro (*apyambi*), tanto com ferro como com cobre. O ligante *apyepy* também se mostrou mais eficiente que os ligantes comerciais testados (nta, edta e picolinato).

Considerando os objetivos da tese e os resultados aqui apresentados pode-se inferir que as principais metas do estudo proposto foram cumpridas. Contudo, mais estudos são necessários para melhorar a caracterização do composto luminescente de ferro(III) preparado, além de novos dados cinéticos para cálculo das constantes cinéticas com maior segurança principalmente em relação aos complexos de ferro, mais reativos, a diferentes pHs e inseridos em matrizes inorgânicas.

Os resultados desses estudos refletiram-se principalmente na concepção de duas estações, já construídas, de tratamento de efluentes, projetadas pelo autor desta tese. Uma delas foi utilizada na remediação de uma área contaminada por formol. Neste caso, as concentrações do poluente foram drasticamente reduzidas, conforme Tabela 1, em Anexos.

Uma outra unidade de tratamento, baseada também em processos oxidativos avançados, está em funcionamento na petroquímica Lubrasil, tratando 2 m³/h de efluente até seu descarte e ou reuso dentro dos limites do Decreto Estadual 8468, Artigo 18, conforme anexo. As empresas petroquímicas ainda nos dias atuais possuem um efluente de complexidade considerável,¹³⁵ conforme já descrito na literatura¹³⁶ e constituído principalmente de BTXE e PAH. Estes estudos deram ainda origem a pedido de patente, Processo USP N°. 15.1.03303.01.9 em andamento.

¹³⁵ A. Rubio-Clemente, E. Chica, G.A. Peñuela, *Water, Air, & Soil Pollution* 226 (2015) 262.

¹³⁶ L. Castillo, H. El Khorassani, P. Trebucho, *Water Sci.* 39 (1999) 17.

ANEXO 1

Resultados publicados de estudos anteriores relacionados à tese:

1. W.A. Alves, **S.A. Almeida-Filho**, M. Vieira, A. Paduan-Filho, C.C. Becerra, A.M.D.C. Ferreira, *J. Mol. Catalysis A:Chem.* 198 (**2003**) 63-75.
2. W. A. Alves, **S.A. de Almeida-Filho**, R. H. de Almeida Santos, A. Paduan Filho, A. M. da Costa Ferreira, *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (**2004**) 872-883.
3. W. A. Alves, **S.A. de Almeida-Filho**, R. H. de Almeida Santos, A. M. da Costa Ferreira, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (**2003**) 294–299.

Comparative kinetic studies on tyrosinase-like catalytic activity of dinuclear imidazole-containing copper(II) complexes

Wendel Andrade Alves^a, Saulo Afonso de Almeida-Filho^a,
Mauro Vieira de Almeida^b, Armando Paduan-Filho^c,
Carlos Castilla Becerra^c, Ana Maria Da Costa Ferreira^{a,*}

^a Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, P.O. Box 26077, São Paulo 05513-970, SP, Brazil

^b Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, Brazil

^c Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brazil

Received 26 September 2002; received in revised form 4 December 2002; accepted 2 January 2003

Abstract

Comparative kinetic studies on the catalytic activity of some new dinuclear copper(II) complexes in the oxidation of phenolic and catechol substrates are reported. These complexes, showing a tri- or tetradentate imine ligand containing an imidazole group, or additionally an imidazolate- or phenolate bridge between the copper ions, were synthesized and characterized by UV-Vis, IR, and EPR spectroscopy, and molar conductivity. Magnetic susceptibility measurements in the solid state, in the temperature range 2–300 K, indicated an anti-ferromagnetic coupling of the copper(II) centers for all the species studied. These compounds exhibited in aqueous solution an equilibrium between the dinuclear and the corresponding mononuclear species, very dependent of the pH. Their catalytic activity in the oxidation of 2,6-di-*tert*-butylphenol, and of 3,4-dihydroxyphenylalanine (L-dopa) was monitored in methanol solution, following the corresponding quinone formation, at 418 nm ($\epsilon = 5.48 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$), or at 475 nm ($\epsilon = 3.60 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$), respectively. Differing in some structural features, their tyrosinase-like catalytic activity was verified to be influenced by several factors, including hydrophobic character, and steric hindrance of the ligands, accessibility of the oxidant to the catalytic center, and mainly by the stability of the dinuclear species in solution.

© 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Copper(II) complexes; Dinuclear species; Bioinorganic chemistry; Catalysis; Oxidation

1. Introduction

Copper protein mimics have been of huge interest for many years, especially those that simulate the structural or functional properties of enzymes associated to the molecular oxygen reactivity [1]. The

catalyzed oxidation of phenols, and amines is performed, in vivo, at very inspiring active sites, where the two-electron transfer occurs between the substrate and two metal centers, as in tyrosinase and catechol oxidase [2], or one metal center and a radical forming co-factor, as in amine oxidase [3]. Many of the reported studies are focused on the simulation of the structural, and spectral properties of those centers [4], as well as on O₂-activation mechanisms [5]. However, further interest in this type of reactivity is stimulated

* Corresponding author. Tel.: +55-11-3091-2151;

fax: +55-11-3815-5579.

E-mail address: amdcferr@iq.usp.br (A.M.D.C. Ferreira).

by industrial application of possible catalysts for obtaining essential products [6], elucidation of undesirable enzymatic browning of fruits [7], or application in medical diagnosis for the determination of brain catecholamines in severe neurological disorders [8].

Tyrosinases are found in a wide variety of plants, fungi, bacteria, mammals and insects, and catalyze the hydroxylation of tyrosine to dopa (cresolase activity), and the subsequent oxidation of dopa to dopaquinone (catecholase activity), with efficient electron transfer to dioxygen. In mammals, tyrosinases initiate the formation of melanin, responsible for pigmentation. Catechol oxidases, on the other hand, can be obtained from plants and fruits, and exclusively catalyze the oxidation of catechol to the corresponding quinone [9]. Both proteins have been extensively investigated in the last years, showing a characteristic type 3-copper center, with two copper atoms anti-ferromagnetically coupled ($-2J > 600 \text{ cm}^{-1}$), in the *met* form, $\text{Cu(II)}-\text{Cu(II)}$. EXAFS measurements on catechol oxidase from sweet potatoes (*Ipomoea batatas*) indicated a Cu–Cu distance of 2.9 Å for the *met* state, and 3.8 Å in the *oxy* state. Similar XANES and EXAFS spectra revealed a 3.6 Å distance for the *oxy*-tyrosinase from *Neurospora crassa* [9a]. However, interesting features of the structure and activity of these enzymes were uncovered by additional bioinorganic studies involving mimics. In these studies, a large number of binuclear compounds were prepared and characterized by many workers, with different bridge groups or dinucleating ligands [10–12].

We have previously reported an imidazole-bridged copper(II) complex with tridentate ligands that efficiently catalyzed the aerobic oxidation of 2,6-di-*tert*-butylphenol, in methanolic solution, and also of 3,4-dihydroxyphenylalanine (L-dopa) in aqueous solution, in the range of pH 7–11 [13]. This complex coexist in aqueous solution with the corresponding mono- and tetranuclear species, depending on the pH. Herein we report the synthesis, and structural characterization of some new dinuclear imine-copper(II) complexes (shown in Fig. 1), subsequently investigated as models of the tyrosinase and catechol oxidase enzymes, and compared with previously related complexes.

In this work, we are particularly interested in a better understanding of those factors that can lead to more effective catalysis by copper(II) ions in reactions with molecular dioxygen. Systematic studies that se-

lectively change the structural and electronic features of copper complexes, and assess the corresponding effect on their catalytic properties could help to explain which features are primarily responsible for its activity. In addition, studies of this type would assist rational design and synthesis of more efficient catalysts [14].

2. Experimental

All reagents were of analytical grade, purchased from different sources, and used without further purification. The following abbreviations were used:

apip	2-[2-(2-pyridyl)ethylimino-1-ethyl]pyridine, ligand derived from 2(2-aminoethyl)pyridine and 2-acetylpyridine;
apbz	2-[3-(1-benzylamino)propylimino-1-ethyl]pyridine, ligand derived from <i>N</i> -benzyl-1,3-propanediamine and 2-acetylpyridine;
apph	2-[2-(phenylamine)imino-1-ethyl]pyridine, ligand derived from 1,2-phenylenediamine and 2-acetylpyridine;
2-iensal	ligand derived from 2-imidazolecarboxaldehyde, ethylenediamine, and salicylaldehyde;
imH	imidazole; im, imidazolate anion;
2-iphals	ligand derived from 2-imidazolecarboxaldehyde, 1,2-phenylenediamine, and salicylaldehyde;
SE	2-salicylidene-aminoethane, ligand derived from salicylaldehyde and 1,2-diaminoethane.

2.1. Preparation of *N*-benzyl-1,3-propanediamine

N-Benzyl-1,3-propanediamine, used in the synthesis of the ligand apbz, was prepared by very slow addition of benzyl chloride (1.27 g; 10 mmol) to a solution of 1,3-propanediamine (2.96 g, or 40 mmol, dissolved in 20 ml of ethanol), during 8 h. After stirring the solution at room temperature for more 48 h, a saturated solution of NaOH in methanol was added, adjusting the final pH to 14. The solvent was then evaporated, and the residue purified by column chromatography, using a mixture of dichloromethane and methanol as

Fig. 1. Schematic structure of the copper(II) complexes studied.

eluent. Yield: 1.15 g (70%). mp: 305.5–307.5 °C. ^1H NMR (200 MHz; $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$) δ : 2.12 (m, 2H, CH_2); 3.09 (m, 4H, CH_2N); 4.06 (s, 2H, CH_2Ph); 7.15 (m, 5H, Ph). ^{13}C NMR (50 MHz; $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$) δ : 26.17; 40.25; 47.06; 55.60 (CH_2); 108.50; 114.14; 120.77; 125.41 (Ph).

2.2. Syntheses of the copper(II) complexes

Caution: Although the prepared species were shown to be very stable, perchlorate salts of metal complexes with organic ligands are potentially explosive, and should be very carefully handled, only in small amounts.

All the copper complexes were prepared in methanol solutions, in small amounts (1–2 mmol), according to previously described procedure [13]. The compounds $[\text{SECuimCuSE}]$, $[\text{Cu}(\text{apip})\text{imH}](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cu}_2(\text{apip})_2\text{im}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and the tetranuclear species, $[\text{Cu}_4(\text{apip})_4(\text{im})_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, have been previously obtained and characterized, as described elsewhere [13].

2.2.1. $[\text{Cu}_2(\text{apph})_2\text{im}](\text{ClO}_4)_3$ (1) and $[\text{Cu}_2(\text{apbz})_2\text{im}](\text{ClO}_4)_3$ (2)

New dinuclear complexes with diimine ligands, derived from 2-acetylpyridine and 1,2-phenylenediamine, or *N*-benzyl-1,3-propanediamine, $[\text{Cu}_2(\text{apph})_2\text{im}](\text{ClO}_4)_3$ (1), and $[\text{Cu}_2(\text{apbz})_2\text{im}](\text{ClO}_4)_3$ (2), respectively, were isolated by very similar procedures, with yields around 90%. Anal. compound (1), Calc. for $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{N}_8\text{Cu}_2(\text{ClO}_4)_3$: C, 38.06; H, 3.19; N, 12.24. Found: C, 38.25; H, 3.78; N, 11.81. $M_r = 198.1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ in DMF. IR: $\nu(\text{OH})$, 3429; $\nu(\text{N-H})$, 3250, $\nu(\text{C=N})$, 1625; 3250; $\nu(\text{Cl-O})$, 1088, 631. Anal. compound (2), Calc. for $\text{C}_{37}\text{H}_{43}\text{N}_8\text{Cu}_2(\text{ClO}_4)_3$: C, 43.26; H, 4.22; N, 10.93. Found: C, 44.03; H, 4.16; N, 11.23. $M_r = 172.0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ in DMF. IR: $\nu(\text{OH})$, 3440; $\nu(\text{N-H})$, 3135; $\nu(\text{C=N})$, 1625; $\nu(\text{Cl-O})$, 1091, 626.

2.2.2. $[\text{Cu}_2(\text{iensal})_2](\text{ClO}_4)_2$ (3) and $[\text{Cu}_2(\text{iphsal})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (4)

Ethylenediamine (70 μl , 1 mmol), or 1,2-phenylenediamine (108 mg, 1 mmol), in methanol (10 ml), was added dropwise to a solution of 2-imidazolecarboxaldehyde (99 mg, 1 mmol) in methanol (10 cm^3), and the mixture was stirred at 50 °C, for 1 h. During

this time the solution turned yellow. A solution of $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (378 mg, 1 mmol) in methanol (5 ml) was then added at once, under stirring, at room temperature. After 1 h, a solution of salicylaldehyde (0.11 ml, 1 mmol) in 5 ml methanol was slowly added. A greenish-yellow color was observed for the solution containing ethylenediamine as one of the reagents, or dark-yellow for the solution containing 1,2-phenylenediamine. The final solution was reduced to half of the volume, after being kept in freezer for 3 days. The crystals obtained were filtered off, washed with cooled diethyl ether, in the case of compound $[\text{Cu}_2(\text{iensal})_2](\text{ClO}_4)_2$ 3 (red color), or with cooled methanol and diethyl ether, for the compound $[\text{Cu}_2(\text{iphsal})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 4 (dark-yellow color), and finally dried in vacuum. The compound 4 was recrystallized using methanol as solvent. The obtained yield was 53% for $[\text{Cu}_2(\text{iensal})_2](\text{ClO}_4)_2$, and 22% for $[\text{Cu}_2(\text{iphsal})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. Anal. compound 3, Calc. for $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{O}_2\text{Cu}_2(\text{ClO}_4)_2$: C, 38.60; H, 3.24; N, 13.86. Found: C, 38.82; H, 3.25; N, 13.90. $M_r = 182.0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ in water, and $200 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ in methanol. IR: $\nu(\text{O-H})$, 3449; $\nu(\text{N-H})$, 3200, 3156; $\nu(\text{C=N})$, 1630; $\nu(\text{Cl-O})$, 1109, 628. Anal. compound 4, Calc. for $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{O}_2\text{Cu}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$: C, 44.61; H, 3.53; N, 11.57. Found: C, 45.35; H, 3.42; N, 11.01. $M_r = 118.0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ in methanol. IR: $\nu(\text{O-H})$, 3521; $\nu(\text{N-H})$, 3183, 3137; $\nu(\text{C=N})$, 1609; $\nu(\text{Cl-O})$, 1107, 625.

2.3. Physical measurements

Elemental analyses were performed at the Central Analítica of our Institution, using a Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyser. Electronic spectra were registered in a Beckman DU-70 spectrophotometer, or an Olis modernized-Aminco DW 2000 instrument, with thermostated cell compartment. EPR spectra were recorded in a Bruker EMX instrument, operating at X-band frequency, using standard Wilmad quartz tubes, at 77 K. DPPH (α, α' -diphenyl- β -picrylhydrazyl) was used as frequency calibrant ($g = 2.0036$) for powder samples, and $[\text{Cu}(\text{edta})]^{2+}$ solutions ($1.00 \text{ mmol dm}^{-3}$) as standard for frozen solutions. Infrared spectra of the complexes obtained were recorded in a BOMEM 3.0 instrument, in the range $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$, using KBr pellets. The temperature dependence of the magnetic susceptibility

of polycrystalline samples was measured between 4 and 300 K at field of 1 T using computer-controlled SQUID magnetometer. Diamagnetic correlations were made using Pascal's constants [15].

The pH of the solutions was monitored in a Digimed DMPH-2 instrument, coupled to a combined pH electrode, from Ingold or Radiometer. Appropriate buffer solutions were used to calibrate the instrument. Conductivity experiments with the complexes studied (in 1 mmol dm⁻³ aqueous solution) were carried out in a Digimed DM-31 instrument, using a 10.0 mmol dm⁻³ KCl solution as standard (specific conductivity = 1412.0 μ S cm⁻¹, at 25 °C) [16].

2.4. Catalytic oxygenation studies

The catalyzed oxidation of 2,6-di-*tert*-butylphenol was performed under pseudo-first-order conditions, in a standard quartz cell with 10 mm optical length and 3.00 ml volume, at 25.0 $\pm$ 0.5 °C, in methanol solution following the formation of the corresponding diquinone or diphenquinone, at 418 nm (ϵ = 5.48 $\times$ 10⁴ mol⁻¹ dm³ cm⁻¹). Kinetic experiments were carried out using [2, 6-di-*tert*-butylphenol] = 11.5 mmol dm⁻³ (2.0 ml), and [catalyst] = 0.090 mmol dm⁻³, except [Cu₄(apip)₄(im)₄]⁴⁺ = 0.045 mmol dm⁻³ (1.0 ml). Experimental curves of increasing absorbance as a function of time were analyzed by the initial rate method. Deviations in values of rate constants were $\leq$ 5% as indicated, estimated by repeated experiments. Analogous experiments for the oxidation of 3,4-dihydroxyphenylalanine (L-dopa) were carried out at 30.0 $\pm$ 0.5 °C, in aqueous solutions, monitoring the quinone formed at 475 nm (ϵ = 3.60 $\times$ 10³ mol⁻¹ dm³ cm⁻¹). For these experiments, the standard concentrations used were [L-dopa] = 6.67 mmol dm⁻³ and [catalyst] = 0.145 mmol dm⁻³, at pH 7.3 or 11.0.

3. Results and discussion

We have previously reported that some imidazole-bridged copper(II) complexes with tridentate imine ligands can act as good functional models of the tyrosinase enzyme [13]. Two new dinuclear copper(II) complexes in this series, species 1 and 2, were now prepared and characterized by different

techniques. Other two similar complexes containing an imidazole group inserted in a tetradentate diimine ligand, and additionally phenolate bridges, species 3 and 4, were also isolated. Schematic structures of the complexes are shown in Fig. 1. These species were obtained by condensation reaction of the carbonyl compounds, 2-acetylpyridine, salicylaldehyde, or 2-imidazolecarboxylaldehyde, with the amines 2-(2-aminoethyl)pyridine, 1,2-diaminoethane, 1,2-phenylenediamine, or *N*-benzyl-1,3-propanediamine, followed by metallation with copper(II) perchlorate, and finally by the addition of the imidazole, in the case of compounds 1 and 2.

Elemental analysis results ($\leq$ 0.6%) were consistent with the proposed formulae, corroborated by conductivity measurements, as shown in Section 2. The prepared complexes were additionally characterized by spectroscopic techniques (UV-Vis, IR, and EPR).

3.1. Electronic spectra

Electronic spectra of the copper complexes were carried out in aqueous solution, methanol, or DMF, and the corresponding data are given in Table 1. The broad band observed in the region 598–630 nm was assigned to the d-d transition [17], except to compounds 1 and 2, where they are clouded. The shoulders or peaks observed at 311–430 nm were assigned to the imidazolate- or phenolate-copper charge transfer transition [18]. The intense band observed at 196–282 nm is mainly attributed to a $n \rightarrow \pi^*$, and a usually clouded $n \rightarrow \pi^*$ transitions in the ligands. For species 3 and 4, the corresponding spectra exhibited analogous bands, as shown in Fig. 2. However, substantial shift of the bands in the visible range to higher wavelengths were verified, attributed to an increasing electronic density at species 4, when compared to species 3.

In aqueous solution, all these compounds bridged by imidazolate- or phenolate ligands showed an equilibrium with the corresponding mononuclear species, very dependent on the pH, similarly to that observed before [13]. In alkaline medium, the dinuclear species are predominant, and for two of the studied complexes, species 3 and 4 containing phenolate bridges, it was also observed a dependence of the corresponding equilibrium on the concentration of the complex. In Fig. 3, curves of absorbance versus

Table 1
Main bands in the UV-Vis spectra of the copper(II) complexes prepared

Compounds	λ_{max} (nm) (ϵ , $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)		λ_{max} (nm) (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) d-d band
	$n \rightarrow \pi$, or $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions	LCMT bands $\pi \rightarrow d\pi$	
$[\text{Cu}_2(\text{apbz})_2\text{im}](\text{ClO}_4)_3$ (1) (this work)	268 (29.4)	334 (19.1); 430 (8.7) (sh)	–
$[\text{Cu}_2(\text{apbz})_2\text{im}](\text{ClO}_4)_3$ (2) (this work)	268 (22.7)	382 (5.9)	–
$[\text{Cu}_2(\text{iensal})_2](\text{ClO}_4)_2$ (3) (this work)	223 (44.9); 236 (42.7); 269 (29.2)	311 (12.9); 360 (9.8)	598 (428)
$[\text{Cu}_2(\text{iphsal})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (4) (this work)	208 (68.8); 241 (60.1)	322 (54.9); 383 (52.2)	596 (sh)
$[\text{SECu}(\text{im})\text{CuSE}]\text{ClO}_4$ (5) [13]	196 (28.9); 216 (31.3); 235 (33.5); 263 (17.0)	350 (6.6)	605 (133)
$[\text{Cu}_2(\text{apip})_2\text{im}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6) [13]	200 (59.6); 254 (17.5); 282 (15.5)	–	630 (137)
$[\text{Cu}_4(\text{apip})_4(\text{im})_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7) [13]	200 (59.7); 254 (17.4); 282 (15.2)	–	624 (158)

^a Spectra in aqueous *N,N*-dimethylformamide.

^b Spectra in aqueous methanol solution.

wavelength, for the compound $[\text{Cu}_2(2\text{-iphsal})_2]^{2+}$ **4** in the concentration range $5\text{--}20 \mu\text{mol dm}^{-3}$, showed significant differences in the relative intensities of bands at 310 and 322 nm. Further, a 10 nm-shift was observed in the band around 390 nm, assigned to the LMCT transition $\pi(\text{phenolate}) \rightarrow d\pi(\text{Cu(II)})$, with increasing concentrations of the complex. These spectral changes are indicative of the equilibrium shifting to the dinuclear species at higher concentrations.

3.2. EPR spectra

With the aim of comparing the geometric environment around copper ions in those complexes, spectroscopic studies by EPR were then carried out. Spectra in frozen methanol/water (4:1, v/v) solutions, at 77 K, are shown in Fig. 4, illustrating both the signals at $g \sim 2$, around 3100 G, and also at $g \sim 4$, around 1500 G. As expected, the $g \sim 4$ signal, characteristic of a weak exchange interaction between

Fig. 2. Electronic spectra of the $[\text{Cu}_2(\text{iensal})_2]^{2+}$ **3** and $[\text{Cu}_2(\text{iphsal})_2]^{2+}$ **4** complexes in methanol solution. (A) [Complex **3**] = $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, and (B) [complex **4**] = $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

Fig. 3. Absorbance curves, in the range 200–600 nm, for the $[\text{Cu}_2(\text{iphsal})_2]^{2+}$ **4** complex, in methanol solution. [Complex] ($\times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) = (A) 5.00; (B) 7.50; (C) 8.75; (D) 10.0; (E) 12.5; (F) 15.0; (G) 20.0.

Fig. 4. EPR spectra of the copper(II) complexes studied (~ 3 mM), in frozen methanol/water (4:1, v/v) solutions, at $g \sim 2$ and 4 regions ($\sim 100\times$). 1, gain = 5.64×10^3 , 3.17×10^5 ; 2, gain = 4.48×10^3 , 3.17×10^5 ; 3, gain = 4.48×10^3 , 3.17×10^5 ; 4, gain = 3.17×10^3 , 8.93×10^6 .

the copper centers, is more pronounced in those species bounded by phenolate bridges. The corresponding parameters were determined, and shown in Table 2.

All the prepared complexes exhibited a tetragonal symmetry with the unpaired electron in the dx^2-y^2 orbital, as indicated by comparing the empirical ratio $g_{\parallel}/A_{\parallel}$, frequently used to evaluate tetrahedral distortions in tetragonal structures of copper(II) compounds [19]. Based on these data, a square-pyramidal coordination geometry is expected to the pentacoordinated complexes 3 and 4. X-ray analysis for similar complexes has been recently published [20], corroborating that geometry.

3.3. IR spectroscopy

The registered IR spectra for these complexes, in KBr pellets, showed the expected characteristic bands of diimine compounds, as indicated in Section 2. Bands attributed to O–H and N–H bond stretching were observed around 3400 and 3200 cm^{-1} , respectively. Further, the stretching frequencies for C–H bonds in aliphatic CH, CH_2 , and CH_3 groups, or aromatic C–H bonds were observed around 3070 – 2921 cm^{-1} , while bands attributed to aliphatic or aromatic CH bending were verified in the 993 – 738 cm^{-1} range. The characteristic C=N bond stretching frequency was found at 1672 – 1600 cm^{-1} , followed

Table 2
EPR parameters of the copper(II) complexes studied

Compounds	EPR parameters ^a			
	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$ (10^{-4} cm^{-1})	$g_{\parallel}/A_{\parallel}$ (cm)
$[\text{Cu}_2(\text{apph})_2\text{im}](\text{ClO}_4)_3$ (1) (this work)	2.232	2.059	192	116
$[\text{Cu}_2(\text{apbz})_2\text{im}](\text{ClO}_4)_3$ (2) (this work)	2.242	2.058	195	115
$[\text{Cu}_2(\text{iensal})_2](\text{ClO}_4)_2$ (3) (this work)	2.229	2.053	189	118
$[\text{Cu}_2(\text{iphsal})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (4) (this work)	2.228	2.056	196	114
$[\text{SECu}(\text{im})\text{CuSE}](\text{ClO}_4)_4$ (5) [13]	2.224	2.053	196	113
$[\text{Cu}_2(\text{apip})_2\text{im}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6) [13]	2.237	2.052	185	121
$[\text{Cu}_4(\text{apip})_4(\text{im})_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7) [13]	2.239	2.054	185	121

^a In frozen methanol/water (4:1, v/v) solution, at 77 K.

by aromatic C=C stretching at 1565–1526 cm⁻¹. All the complexes prepared showed additionally bands at 1090 and 630 cm⁻¹, characteristic of non-coordinated perchlorate ions.

3.4. Magnetic properties

The solid-state dependence of magnetic data for complex **5** was reported previously [21]. Here, solid-state magnetic susceptibility measurements on polycrystalline samples of complexes **1–4** and **6** were made, in the temperature range 2–300 K.

The main magnetic interaction in those systems has a dimeric character that can be calculated within the framework of the Bleaney–Bowers equation [22]. The two ions interact through several intervening ligands in which the exchange interaction $H = -2JS_1S_2$ is given by the summation over the two atoms of the dinuclear molecule. In this isotropic Heisenberg Hamiltonian, a negative value of J refers to an anti-ferromagnetic interaction within the dimer, and positive J refers to ferromagnetic one. Usually a temperature-independent contribution to the susceptibility is also present. This includes the paramagnetic Van Vleck contribution, and the diamagnetic contribution of the ligands and anions. This is dealt with the introduction of a term $N\alpha$. The small temperature-dependent paramagnetic contribution of free monomers (with concentration $P \ll 1$), that may be present in the samples, has to be included in the final expression for the susceptibility:

$$\chi = \frac{2N\beta^2 g^2}{kT} \left[3 + \exp\left(\frac{-2J}{kT}\right) \right]^{-1} (1 - p) + \left[\frac{N\beta^2 g^2}{2kT} \right]_p + N\alpha \quad (1)$$

Measurements of the magnetic susceptibility, $\chi = M/H$, were performed on powder samples in the temperature range 1.8–290 K, using a SQUID magnetometer. The magnetization M was measured in fields ranging from 100 to 2000 Oe. Above 1000 Oe, a slight dependence of M/H with the applied field was observed. Our results for the complexes **3** and **6** are plotted in Fig. 5. The results correspond to the data taken at 500 Oe, and are expressed in emu/mol of dimers. In this figure, the dashed lines are the result to the fit to the corrected Bleaney–Bowers Eq. (1). Table 3 summarizes the results of the fits to Eq. (1) for the new

dinuclear species **3**, **4** and **6**, compared to the previously studied complex **5** [21].

In order to complete the analysis of the samples, measurements with the mononuclear complex corresponding to species $[\text{Cu}_2(\text{apip})_2\text{im}]^{3+}$ **6**, that is the isolated compound $[\text{Cu}(\text{apip})\text{imH}](\text{ClO}_4)_2$, was also performed, and fitted to a Curie–Weiss law:

$$\chi = \frac{N\beta^2 g^2 S(S+1)}{[3k(T-\theta)]} + N\alpha \quad (2)$$

The parameters found for Eq. (2) were:

$$g = 2.0, \quad \theta = -0.21 \text{ K} \quad \text{and} \quad N\alpha = 0.000$$

The increase in χ at lower temperatures is due to a monomeric impurity. Note that the monomer concentration p is small in all cases, except for compounds **1** and **2** that exhibited a greater increase in susceptibility at the lowest temperature. This is probably due to a greater amount of the corresponding monomer as impurity. The value of the exchange constant for **6** ($2J/k = -65 \text{ cm}^{-1}$) is anti-ferromagnetic, and its value is of the same order of magnitude found in other similar system **5**, where the ligands that mediate the superexchange interaction are the same [21], in this case the imidazolate group. This is clear from Fig. 5B, where a distinctive maximum is present in the χ versus T curve, around 50 K. In contrast, in the compounds **3** and **4** where the interaction is mediated by a phenolate bridge, a small anti-ferromagnetic interaction is found, when the maximum in the curve occur around 2 K, as shown in Fig. 5A. This magnetic behavior for the different dinuclear copper(II) complexes may indicate the importance of the bonding angle in determining the sign of the Heisenberg coupling, generally used to find correlations between structure features and magnetic coupling in imidazolate- or phenolate-bridged copper(II) complexes [21,23].

3.5. Tyrosinase and catechol oxidase activity

The catalytic activity of these studied complexes in the oxidation of phenolic substrates was also verified. Kinetic experiments, using [2,6-di-*tert*-butylphenol] = 11.5 mmol dm⁻³, and [catalyst] = 0.090 mmol dm⁻³, except $[\text{Cu}_4(\text{apip})_4(\text{im})_4]^{4+}$ **7** = 0.045 mmol dm⁻³, were performed in methanolic solutions at 25.0 ± 0.3 °C, monitoring spectrophotometrically the corresponding diphenquinone, at

Table 4
Kinetics parameters determined in the 2,6-di-*tert*-butylphenol oxidation catalyzed by diimine-copper(II) complexes

Compounds	k_3 (10^{-8} mol dm $^{-3}$ s $^{-1}$)	K_M (10^{-3} mol dm $^{-3}$)	k_{cat}/K_M (10^{-2} mol $^{-1}$ dm 3 s $^{-1}$)
[Cu ₂ (apbh) ₂ im](ClO ₄) ₃ (1)	0.5	1.22	11.7
[Cu ₂ (apbz) ₂ im](ClO ₄) ₃ (2)	1.0	5.06	5.64
[Cu ₂ (apip) ₂ im](ClO ₄) ₃ ·H ₂ O (6)	0.3	1.41	6.73
[Cu ₄ (apip) ₄ (im) ₄](ClO ₄) ₄ ·2H ₂ O (7)	0.5	2.85	10.0

certainly decomposed after reduction of the metal centers, which could explain their inactivity.

The dependence of the reaction rate on the substrate concentration was also verified, by using increasing amounts of 2,6-di-*tert*-butylphenol, for the most active complexes 1, 2, 6 and 7. A first-order dependence was observed at low concentrations of the substrate, whereas a saturation effect was found at higher concentrations. Those data fit to the Michaelis–Menten approach, and values for the k_3 and K_M kinetic parameters were obtained from the corresponding $1/V_i$ versus $1/[\text{phenol}]$ curves, shown on Table 4. In this approach, k_3 is the maximum velocity at saturating con-

centrations of the substrate, and K_M is the dissociation constant of the substrate from the catalyst–substrate complex [28].

The ratio k_{cat}/K_M is commonly used to compare the catalytic activity of different compounds. The values for the complexes 1 and 7 differ significantly from the other catalysts, showing that steric features on the ligands, and the presence of a hydrophobic cavity in the cyclic complex 7 are fundamental factors on determining the catalytic properties of these copper complexes. According to our results, and others in the literature for similar complexes acting as tyrosinase model [26,29], a catalytic cycle was proposed (Scheme 1), based on

Scheme 1.

the initial reduction of the metal centers by phenolic substrate, followed by the coordination of molecular oxygen to the copper ions. The phenolic substrate could interact directly with the coordinated dioxygen by hydrogen bonds, facilitating a $1e^-$ -transfer, and the concomitant formation of a phenoxyl intermediate, that would lead to the final product diphenoquinone, in a radical mechanism. Additional reactive oxygen species could be generated by the interaction of formed hydrogen peroxide with the copper centers. The non-enzymatic *o*-semi-quinone radical formation has been detected in vitro with native tyrosinase, by inverse disproportionation mechanism [30].

Similar studies, using L-dopa as the oxidizing substrate, indicated that the focused complexes are also good catalysts in the oxidation of catechols, leading to the corresponding quinone, and further to insoluble secondary products. The observed reaction rate increased with increasing pH, in the range 7–11 (as shown in Fig. 8), since higher pHs favor the dinuclear, or tetranuclear species. In this case, the tetranuclear compound 7 was also the best catalyst, followed by the correspondent dinuclear complex, $[\text{Cu}_2(\text{apip})_2\text{im}]^{3+}$ 6. However, the complex $[\text{Cu}_2(\text{appd})_2\text{im}]^{3+}$ 1 showed lower activity than the others. This behavior could be explained by the polarity of the substrate, since L-dopa is more polar than 2,6-di-*tert*-butylphenol. The presence of extra pyridine rings on the species 6 and 7 could increase the polarity of these complexes, facilitating the interaction with the substrate L-dopa. Therefore, the hydrophobicity of the substrate seems to be other determining factor in the interaction with the metal complex.

4. Conclusions

On comparing the determined $2J$ values for the exchange anti-ferromagnetic interaction within the dinuclear species, a more pronounced interaction seems to ameliorate the catalytic activity. However, this is not a predominant effect, since the complex 5 is practically inactive. Additionally, for all the complexes studied those $2J$ values are much lower than that for the native enzyme ($-2J > 600 \text{ cm}^{-1}$). Also, the short Cu–Cu distance in compounds 3 and 4 do not provide best performance, probably because of a non-favorable bonding angle in the phenolate bridge.

Based on the determined kinetic parameters, very important factors on the reactivity of these compounds are the accessibility of the catalytic center, improved by hydrophobic (or hydrophilic) interactions between the substrates and the ligands. The more active catalysts were species 1, 6 and 7, that combine steric features with more accessible metal centers. Malachowski et al. [31] have reported similar effects on considering comparative catalytic studies for some other copper complexes. A steric match between the substrate and the copper centers is expected to be a determining factor in the process, since a significant difference between hemocyanin, an oxygen carrier, and tyrosinase

Fig. 8. L-dopa ($6.67 \text{ mmol dm}^{-3}$) oxidation, at $30.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$, in phosphate buffer, monitored at 475 nm . [Catalyst] = $0.145 \text{ mmol dm}^{-3}$. (A) $\text{pH} = 7.30$; (B) $\text{pH} = 11.0$.

is thought to be the accessibility of the substrate to the active site [32].

However, the predominant factor on determining the catalytic activity of these studied complexes was the stability of the dinuclear (or tetranuclear) moiety in solution. Species more resistant to the equilibrium shift to the corresponding mononuclear species, with both the oxidation state of copper stabilized by a N_4 -coordinating sphere (species 1, 2, 6 and 7), were shown to be much more reactive towards both phenol and catechol substrates, in comparison to species surrounded by N_3O -coordinating ligands.

Acknowledgements

Financial support by the Brazilian agencies Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, Grants No. 99/05903-0, and 96/12051-1), and CNPq is gratefully acknowledged. W.A.A. also thanks FAPESP for fellowship (No. 98/15635-0) during his M.Sc. work. The authors would also like to thank Dr. J. Mattos for the use of the BOMEM 3.0 IR spectrometer.

References

- [1] (a) N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.* 94 (1994) 737; (b) W.B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 227.
- [2] A. Sánchez-Ferrer, J.N. Rodríguez-López, F. García-Cánovas, F. García-Carmona, *Biochim. Biophys. Acta* 1247 (1995) 1.
- [3] J.A. Duine, J.A. Jongejans, in: J. Reedijk (Ed.), *Bioinorganic Catalysis*, Marcel Dekker, New York, 1993, Chapter 14, p. 447.
- [4] E.I. Solomon, D.W. Randall, T. Glaser, *Coord. Chem. Rev.* 200–202 (2000) 595.
- [5] S. Fox, K.D. Karlin, in: J.S. Valentine, C.S. Foote, A. Greenberg, J.F. Liebman (Eds.), *Active Oxygen in Biochemistry*, Blackie Academic and Professional, London, 1995, Chapter 4, p. 188.
- [6] A. Bakac, in: K.D. Karlin (Ed.), *Progr. Inorg. Chem.*, vol. 43, 1995, p. 267.
- [7] J.R.L. Walker, P.H. Ferrar, *Chemical Industry*, Gale Group, London, 1995, p. 836.
- [8] M.G. Peter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 555.
- [9] (a) C. Gendremann, C. Eicken, B. Krebs, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 183; (b) C. Eicken, F. Zippel, K. Büldt-Karentzopoulos, B. Krebs, *FEBS Lett.* 436 (1998) 293.
- [10] P. Gentschev, N. Möller, B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta* 300–302 (2000) 442.
- [11] M.F. Iskander, T.E. Khalil, R. Werner, W. Haase, I. Svoboda, H. Fuess, *Polyhedron* 19 (2000) 1181.
- [12] E. Monzani, G. Battaini, A. Perotti, L. Casella, M. Gullotti, L. Santagostini, G. Nardin, L. Randaccio, S. Geremia, P. Zanello, G. Oromolla, *Inorg. Chim. Acta* 38 (1999) 5359.
- [13] W.A. Alves, I.A. Bagatin, A.M.D.C. Ferreira, *Inorg. Chim. Acta* 321 (2001) 11.
- [14] A. Puzari, J.B. Baruah, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 187 (2002) 149.
- [15] R.L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, Berlin, 1986.
- [16] W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* 7 (1971) 81.
- [17] (a) B.J. Hathaway, D.E. Billing, *Coord. Chem. Rev.* 5 (1970) 143; (b) S. Keinan, D. Avnir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2001) 941.
- [18] (a) E. Monzani, L. Quinti, A. Perotti, L. Casella, M. Gullotti, L. Randaccio, S. Geremia, G. Nardin, P. Faleschini, G. Tabbi, *Inorg. Chim. Acta* 37 (1998) 553; (b) C. Belle, C. Beguin, I. Gautier-Luneau, S. Hamman, C. Philouze, J.L. Pierre, F. Thomas, S. Torelli, *Inorg. Chim. Acta* 41 (2002) 479.
- [19] Y. Xie, W. Bu, A. Sun-Chi Chan, X. Xu, Q. Liu, Z. Zhang, J. Yu, Y. Fan, *Inorg. Chim. Acta* 310 (2000) 257.
- [20] C.-H. Kao, H.-H. Wei, Y.-H. Liu, G.-H. Lee, Y. Wang, C.-J. Lee, *J. Inorg. Biochem.* 84 (2001) 171.
- [21] J.-P. Costes, F. Dahan, M.B.F. Fernandez, M.I.F. Garcia, A.M.G. Deibe, J. Sanmartin, *Inorg. Chim. Acta* 274 (1998) 73.
- [22] B. Bleaney, K.D. Bowers, *Proc. R. Soc., London, Ser. A* 214 (1952) 4519.
- [23] Y.-H. Chung, H.-H. Wei, Y.-H. Liu, G.-H. Lee, Y. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 1825.
- [24] M.R. Malachowski, B. Dorsey, J.G. Sackett, R.S. Kelly, A.L. Ferko, R.N. Hardin, *Inorg. Chim. Acta* 249 (1996) 85.
- [25] (a) E. Monzani, G. Battaini, A. Perotti, L. Casella, M. Gullotti, L. Santagostini, G. Nardin, L. Randaccio, S. Geremia, P. Zanello, G. Oromolla, *Inorg. Chim. Acta* 38 (1999) 5359; (b) E. Monzani, L. Casella, G. Zoppellaro, M. Gullotti, R. Pagliarin, R.P. Bonomo, G. Tabbi, G. Nardin, L. Randaccio, *Inorg. Chim. Acta* 282 (1998) 180.
- [26] A.E. Martell, R. Menif, P.M. Ngwenya, D.A. Rodcliffe, *Bioinorganic Chemistry of Copper*, Chapman & Hall, New York, 1993, p. 325.
- [27] E. Spodine, J. Manzur, *Coord. Chem. Rev.* 119 (1992) 171.
- [28] D.B. Northrop, *J. Chem. Educ.* 75 (1998) 1153.
- [29] (a) C. Belle, C. Beguin, I. Gautier-Luneau, S. Hamman, C. Philouze, J.L. Pierre, F. Thomas, S. Torelli, E. Saint-Aman, M. Bonin, *Inorg. Chim. Acta* 41 (2002) 479; (b) D.A. Rockcliffe, A.E. Martell, *Inorg. Chim. Acta* 32 (1993) 3143.
- [30] R.P. Ferrari, E. Laurenti, E.M. Ghibaudi, L. Casella, *J. Inorg. Biochem.* 68 (1997) 61.
- [31] M.R. Malachowski, H.B. Huynh, L.J. Tomlinson, R.S. Kelly, J.W. Furbee jun, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1995) 31.
- [32] E.I. Solomon, U.M. Sundaram, T.E. Machonkin, *Chem. Rev.* 96 (1996) 2563.

Equilibria and Catalytic Properties of a Chloro-Bridged Diimine Copper(II) Complex in the *N,N,N,N*-tetramethyl-*p*-phenylenediamine (TMPD) Oxidation

Wendel A. Alves^a, Saulo A. de Almeida-Filho^a, Regina H. de Almeida Santos^b,
 Armando Paduan-Filho^c, and Ana M. da Costa Ferreira^{*a}

^aInstituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, 055013-970 São Paulo - SP, Brazil

^bInstituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos - SP, Brazil

^cInstituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 66318, 05315-970 São Paulo - SP, Brazil

Novos complexos de cobre(II) com uma imina tridentada, *bimpy* (ou 2-(benzimidazolil)metileno-2-amino-1-etilpiridina), foram preparados e tiveram sua atividade catalítica na oxidação da *N,N,N,N*-tetrametil-*p*-fenilenodiamina (TMPD) comparada. As espécies mononucleares, [Cu(*bimpy*)(H₂O)₂](NO₃)₂, (1) e [Cu(*bimpy*)Cl₂]-H₂O, (2), assim como a espécie dinuclear contendo pontes cloreto, [Cu₂(*bimpy*)₂Cl₂]-X₂-nH₂O preparada como sais perclorato 3, nitrato 4 e cloreto 5, respectivamente, foram isoladas e caracterizadas por técnicas espectroscópicas (UV/Vis, IR e EPR). O composto 2 teve sua estrutura determinada por cristalografia de raios-X. Em solventes não-aquosos predomina a espécie dinuclear, enquanto em solução aquosa, ou solventes contendo água, um equilíbrio entre a espécie dinuclear e a mononuclear 1 foi observado. Estudos cinéticos, em metanol, da oxidação catalisada de TMPD indicaram uma dependência de primeira-ordem da velocidade inicial com a concentração de catalisador e um efeito de saturação com aumento da concentração de substrato. O composto dinuclear é mais reativo que o mono-, e experimentos adicionais mostraram que o contra-íon cloreto afeta significativamente os parâmetros cinéticos, deslocando o equilíbrio envolvendo as espécies 2 e 5, além de estabilizar um par iônico com o substrato.

Some new copper(II) complexes with a tridentate imine ligand, *bimpy* (or 2-(benzimidazolyl)methylene-2-amino-1-ethylpyridine), were prepared, and had their catalytic activity in the *N,N,N,N*-tetramethyl-*p*-phenylenediamine (TMPD) oxidation compared. Mononuclear species, [Cu(*bimpy*)(H₂O)₂](NO₃)₂, (1) and [Cu(*bimpy*)Cl₂]-H₂O, (2), as well as the dinuclear species containing chloro-bridges, [Cu₂(*bimpy*)₂Cl₂]-X₂-nH₂O as perchlorate 3, nitrate 4 and chloride 5 salts, respectively, were obtained and characterized by different techniques (UV/Vis, IR, EPR and X-ray crystallography). In non-aqueous solvents, the dinuclear species predominates; however, in aqueous solution or solvents containing water, equilibrium between dinuclear and correlated mononuclear species 1 was verified. Kinetic studies, in methanol solution, on the catalyzed TMPD oxidation indicated a first-order dependence of the initial rate with the catalyst concentration, and a saturation effect with increasing concentrations of the substrate. The dinuclear species was observed to be more reactive than the mononuclear one, and further experiments showed that the counter-ion chloride can significantly affect the kinetic parameters, mostly by shifting the mono-/dinuclear equilibrium, and stabilizing an ion-pair with the substrate.

Keywords: copper(II) complexes, dinuclear species, equilibria, kinetics, catalytic activity

Introduction

Copper complexes containing diimines have been extensively studied, and reported as good models for a variety of enzymes associated to the molecular oxygen metabolism.¹ Additionally some of them were used to

construct exotic molecular architectures, sensitize photoelectrochemical cells, label biomaterials as the basis for selective sensors, and also to obtain new magnetic materials.²

Copper-containing active sites are responsible, in vivo, for the catalyzed oxidation of phenols and amines, where two-electron transfer occurs between the substrate and two metal centres, as in tyrosinase and catechol oxidases,³ or

* e-mail: amdcferr@iq.usp.br

one metal centre and a radical forming co-factor, as in amine oxidases.⁴ Many of the reported studies on mimics of these sites are focused on the simulation of their structural, and spectral properties,⁵ as well as on O₂-activation mechanisms.⁶ In both cases, imine ligands play an important role.

The interaction of imidazole and benzimidazole or their derivatives with transition-metal ions is believed to be essential in determining the activity of many biologically important molecules and metalloproteins.⁷ One of the main reasons for the use of such ligands in mimetic studies was the identification of imidazole as an ubiquitous ligand in copper-containing proteins. Moreover, benzimidazoles have nitrogen donor atoms which are sterically hindered as a component of bulky imidazole groups, and such kind of rigidity in the ligand enforces peculiar geometric environments around the metal in their complexes, analogously to those imposed by protein backbone structure in biomolecules. Since it has been suggested that most of the unusual redox properties of some copper enzymes are due to an asymmetric metal environment, this is an additional reason to synthesize and study such complexes. Nishida and Takahashi⁸ have determined the crystal structure of several 1:1 copper(II) complexes of bis(benzimidazol-2-ylmethyl)amine, and its homologues with alkyl substituents on the amine nitrogen atom, to elucidate the unusual changes verified in A_g values. Palaniandavar and co-workers⁹ have incorporated one more -NH group in this tridentate ligand, varying chelate ring size and alkyl substituents on the imidazole ring, in order to clarify the effect of bulky benzimidazole on the structure, spectra and redox behaviour of copper(II) complexes with bis-(benzimidazol-2-yl)diamines.

We have reported¹⁰ an imidazole-bridged dinuclear copper(II) compound with a tridentate imine ligand that

efficiently catalyzes the aerobic oxidation of 2,6-di-*tert*-butylphenol, in methanolic solution, and also of 3,4-dihydroxyphenylalanine (L-dopa) in aqueous solution, in the pH range of 7-11. This complex coexists in aqueous solution with the corresponding mono- and tetranuclear compounds, depending on the pH, and the catalytic activity increases from the mono- to the tetranuclear species. More recently, we have also reported the synthesis, and structural characterization of diverse dinuclear imine-copper(II) complexes containing imidazolate- or phenolate-bridges, and subsequently investigated them as models of tyrosinase and catechol oxidase enzymes, in comparison with previous related complexes.¹¹ In that work, it was shown that differences in the geometrical features of the ligands can bring about a varied reactivity of the metal centre, based on differences in the hydrophobicity of the complexes, accessibility of the substrate to the metal ion due to steric bulk of the ligand, and the extent of the steric match between the substrate and the complex.^{10,11}

Another predominant factor on determining the catalytic activity of these complexes studied is the stability of the dinuclear moiety in solution. Further, since these complexes are frequently used as precursors of more elaborated polynuclear species, the distribution of the various complexes in solution is essential to obtain different desired frameworks. Therefore, herein we focused on distinguishing the various species present in solution, by investigating the chloride counter-ion influence on the equilibria, and also on the catalytic properties of copper(II) complexes containing both chloride and benzimidazole-derived ligands (shown in Figure 1). The oxidation of *N,N,N,N*-tetramethyl-*p*-phenylenediamine (TMPD) was chosen as the discriminating reaction to be monitored, since it is a well-known monoelectronic process, catalyzed by all the species studied.

Figure 1. Schematic structures of the diimine-copper(II) complexes studied.

Diimine copper(II) complexes as building blocks for microporous catalytic materials

Wendel Andrade Alves ^a, Saulo Afonso de Almeida Filho ^a, Regina Helena de Almeida Santos ^b, Ana Maria Da Costa Ferreira ^{a,*}

^a Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, P.O. Box 26077, São Paulo, SP 5508-900, Brazil

^b Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP 13560-970, Brazil

Received 10 August 2002; accepted 17 November 2002

Abstract

New copper(II) complexes with tridentate diimine ligands, containing imidazolate-bridging groups, have been prepared as precursors of supramolecular-coordination-chemistry-based assemblies, designed to act as oxidation catalysts. These complexes were isolated as mono-, di- and polymeric or cyclic supramolecular species. In solution, solvent- and pH-dependent equilibria between the mono- and dinuclear complexes, or the mono- and the corresponding polymeric species were detected. Those species were characterized by different spectroscopic techniques (UV/Vis, IR, Raman and EPR), and the X-ray crystallographic structure was determined for one of them. The catalytic activity of the dinuclear and polymeric species in the oxidation of phenol substrates by molecular oxygen were verified, by monitoring the corresponding quinone formation. Cyclic hexa- or tetranuclear copper(II) species, exhibiting imidazolate-bridge groups between the copper centres, were observed to be better catalysts than the analogous dinuclear ones, mainly due to the interaction of the substrate with the catalyst hydrophobic cavity. A modulation of the cavity size seems strongly affect the reactivity of these systems.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Copper complexes; Polynuclear structures; Catechol oxidation

1. Introduction

Imidazole groups play important role in biological systems, and constitute most of the binding sites of metalloproteins, specially copper proteins and enzymes [1]. On the other hand, copper(II) complexes with imine ligands containing imidazolate-bridging groups have been recently described in the literature [2–4], as precursors of supramolecular-coordination-chemistry-based assemblies, in achievement of highly ordered, symmetrical molecular or supramolecular structures [5]. Some of these studies involves cavity-containing cyclic molecules that could align and stack in the solid state to create semi-infinite channel structures, potentially suitable as building blocks for microporous materials [6].

Although their syntheses and characterization are being extensively investigated in the last years [4], there are still very few studies in the literature describing the reactivity of those species.

In this context, some new copper(II) complexes were obtained, containing the imidazolate group incorporated in the imine ligand, as precursor of di-, and polynuclear species (shown in Scheme 1), designed to act as oxidation catalysts. Our interest here is focused on the modulation of the reactivity of such species, by using different cavity dimensions in cyclic structures, or different ligand features in zig-zag structures.

Previously, a dinuclear species, $[\text{Cu}_2(\text{apip})_2(\text{im})]^{3+}$ **I** with an imidazole bridged ligand (see Scheme 1), has been isolated and shown to act as good mimic of tyrosinase, a copper oxidase containing two metal centres with magnetic interaction. This complex, as well as the corresponding tetranuclear species, $[\text{Cu}_4(\text{apip})_4(\text{im})_4]^{4+}$ **II**, were able to oxidize phenol and catechol substrates

* Corresponding author. Tel.: +55-11-3091-2151; fax: +55-11-3815-5579.

E-mail address: amdcferr@iq.usp.br (A. Maria Da Costa Ferreira).

Scheme 1.

to the corresponding quinones [7]. In addition, an hexanuclear **X**, and a tetranuclear species **XII** already described in the literature [8,9] were also prepared, and had their catalytic properties compared to the other complexes, in order to verify how certain structural characteristics can affect the reactivity of these systems.

2. Experimental

2.1. Syntheses of the copper(II) complexes

All the mononuclear copper complexes were prepared in methanol solutions, in small amounts (2 or 4 mmol),

according to previously described procedure, with suitable modifications [8]. The dinuclear and polynuclear compounds (see Scheme 1) were obtained by similar procedures, adjusting carefully the pH with triethylamine or NaOH solution. *Caution:* Although the prepared species were shown to be very stable, perchlorate salts of metal complexes with organic ligands are potentially explosive, and should be very carefully handled, only in small amounts.

As an example:

$[Cu(apy-hist)(H_2O)_2](ClO_4)$ **III**. Seven hundred and thirty-six milligram (4 mmol) histamine dihydrochloride was added to 740 mg (2 mmol) copper(II) perchlorate hexahydrate dissolved in a mixture of 10 ml deionized

TABELA 1

Redução dos níveis de formol em aquífero confinado contaminado, após tratamento com processo oxidativo avançado (peróxido de hidrogênio e catalisador de ferro), com bombeamento, tratamento *in situ* e *ex-situ*, e re-injeção.

Tempo de tratamento	[formaldeído], mg/L região de menor concentração	[formaldeído], mg/L região de maior concentração
0	(1562 ± 10)	(2489 ± 10)
3 meses	(314 ± 10)	(500 ± 10)

Anexo 3

Aplicações das técnicas e estudos desenvolvidos, na construção de reator de tratamento de efluentes em operação.

Fluxograma 2 - Fluxograma em operação na indústria petroquímica, Lubrasil, tratando $2\text{m}^3/\text{h}$ do efluente até seu descarte e/ou reuso dentro dos limites do Decreto Estadual 8468, Artigo 18, possuindo um efluente complexo, com contaminantes como BTXE e PAH.

Foto 1 - Na petroquímica Lubrasil: visão da planta, com reator de processo oxidativo avançado, objeto de pedido de patente baseado nos estudos desenvolvidos.

Foto 2 - Na petroquímica: amostras do efluente bruto (a esquerda); após passar na caixa separadora de água e óleo, sofrer filtragem (centro); e após passar por tratamento processo oxidativo (a direita).

A) Vista Superior, **B)** Vista lateral.

Foto 3 - Na petroquímica; operadores Fabrício, Matheus, encarregado Neto e Consultor Saulo

Foto 4 - Na petroquímica: colaboradores, da esquerda para direita. Marcos, Ilton, Estevan, Franco, Luzia, Saulo, Karina, Nilton, Denilson, Nilton Filho, Diogo, Deusimar, Alécio, José e Matoso.

Saulo Afonso de Almeida Filho

Brazilian, married, 34 years old.

CPF 297.418.088-44

National ID: (RG) 23995087-2

Address: Rua Major Sucupira 247 Vila Firmiano Pinto
04124-050 São Paulo, São Paulo - Brasil

Home: 55 (011) 50620777

Mobile: 55 (011) 99197-8787

saulo@iq.usp.br

saulo.filho@usp.br

Father's name: Saulo Afonso de Almeida

Mother's name: Maria Eliza P.C. Afonso de Almeida

Education

- Ph. D., Universidade de São Paulo (July/2015) - concluded.
- *Chemistry*, Universidade de São Paulo (December/2004) - concluded.
- *Mechanical Engineering (evening classes)*, Instituto Mauá de Tecnologia (December/2016) - *interrupted*.
- *Geology*, Universidade de São Paulo (December/2015) - *interrupted*.

Language

English: reading, writing and conversation in advanced level, near fluent English.

TOEFL score: 453

Summary of Qualifications:

- 12 years of professional experience in industries and consultancies, in the process, environmental, chemical and petrochemical areas: Responsible for projects, flowcharts, isometrics, equipment for construction and startup of ETE'S and mobile plants, oxidation processes for industrial wastewater treatment. Synthesis of new materials with nanotechnology applications in catalysis and environmental and pharmaceutical applications. Engineering projects in environmental remediation as part of the group of bioremediation and in the area of customer support, preparation of financial and managerial reports.
- 11 years of experience as a teacher of pre-university courses and higher education;

Work Experience:

- Lubrasil - since July/2012
(Medium-sized company in the petrochemical segment)
Consultant

Consultant of chemical processes, equipment validation, operation change, and reduction of operating costs.

- **Institute of Chemistry – University of São Paulo - since July/2004**
Graduate student –
 PhD student - Synthesis of new materials for Environmental Applications, and Catalysis.
- Seminars in oxidation processes for wastewater treatment (Invited lecturer in a discipline at Escola Politécnica-USP, in 2005).

- **Keyassociados – from February/2008 to July/2012**
(Medium-sized consulting company)
Engineering Coordinator
 Coordinator of environmental projects, flowchart to suppliers of equipment and startup. Focus on sustainability, carbon credit and water reuse.

- **Anglo Sistema de Ensino – from September/2002 to January/2012**
(Large-sized company in the education segment)
Teacher
 Teacher-on-duty, regular teacher, solved exercises for university entrance exams and worked with didactic materials.

- **Csd-Geoklock – from June/2003 to June/2004**
(Large-sized consulting company)
Chemist
 Environmental consulting company leader in the segment, started as a trainee and, after, became a permanent employee.

Worked on engineering projects in environmental remediation as part of the group of bioremediation, and in the area of customer service, ISO 9, 14 and 17025

- **Servmar Ambiental e Engenharia – from March/2001 to May/2002**
(Medium-sized company in the environment segment)
Trainee
 Fieldwork, samples and reports.

Professional References:

- Nilton Bastos Filho - Associate Director - (19) 97991051-
ntbf@lubrasil.com.br - Lubrasil
- Ana Maria da Costa Ferreira – Full Professor – (11) 30912151 –
amdcferr@iq.usp.br -U.S.P.
- Ricardo Valente – Associate Director –(11) 994946195 -
rvalente@keyassociados.com.br - Keyassociados
- William Abud – Associate Director – (11) 994944725 –
wabud@keyassociados.com.br - Keyassociados
- João Usberco – Manager – (11) 992120008 – usberco@cursoanglo.com.br -
Anglo
- Anisia Castro – Manager – (11) 50706955 –
anisia@servmarambiental.com.br -Servmar

Awards

Award granted by the Dean's Office for Research Studies of Universidade de São Paulo and by the governor of São Paulo, assigning "Honorable Mention" by the research and development work during 2001/2002 (SIICUSP, 2001 and 2002 editions).

One of 300 best entrepreneurial opportunities - Santander Entrepreneurship Award - 2012 edition

Publications

- Diimine copper (II) complex as building blocks for microporous catalytic materials. Saulo Afonso de Almeida Filho, Wendel Andrade Alves, , et all. *Inorg. Chem. Commun.*, 6, 294-299. (2003)
- Comparative kinetic studies of dinuclear imidazolate-bridged copper(II) complexes as catalysts in the oxidation of phenolic substrates. Saulo Afonso de Almeida Filho, et all. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 198, 63-75. (2003)
- Diimine Copper(II) Complex in the N,N,N',N'-tetramethyl-p-phenylenediamine. W.A. Alves, S.A. de Almeida-Filho et all - Equilibria and Catalytic properties of a Chloro-bridged (TMPD) Oxidation. *J. Braz. Chem. Soc.*, 15, 872-883. (2004)

Participation in Congresses and Meetings

- 52nd Annual Meeting of the Brazilian Society for the Progress of Science (SBPC) 2001.
- 9nd International Symposium of Scientific Initiation USP-SIICUSP (2001).
- 10nd International Symposium of Scientific Initiation USP-SIICUSP (2002).
- 25th Annual Meeting of the Brazilian Chemical Society (SBQ) 2002, Poços de Caldas, MG.
- XI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (XI BMIC) 2002, Ouro Preto, MG.
- IX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (BMIC) 2006, Fortaleza, CE.
- 38th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC) 2008, Jerusalem, Israel.
- XVII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (BMIC) 2014, Araxá, MG.

Collaborative development of books:

- Usberco e Salvador, Editora Saraiva Química. 2005 and 2009
Química Geral, Vol.1 (General Chemistry – Vol.1)
Físico Química, Vol.2 (Physical Chemistry – Vol.2)
Química Orgânica, Vol.3 (Organic Chemistry – Vol.3)
- Pedro Maurício Büchler, Anais do II Seminário Sobre Controle da Poluição (Annual Publications of the Second Seminar on Pollution Control) Escola Politécnica U.S.P. 2005
Conteúdo 10 Foto-Fenton

Technical Responsibility:

Technical responsibility for wastewater treatment at Keyassociados, for 2 years.