

Sarita Wisbeck

Síntese, caracterização e avaliação da atividade de complexos de ferro para reações de Fenton de degradação do azul de metileno

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Adailton João Bortoluzzi

Florianópolis
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Wisbeck, Sarita

Síntese, caracterização e avaliação da atividade de complexos de ferro para reações de Fenton de degradação do azul de metileno / Sarita Wisbeck ; orientador, Adailton João Bortoluzzi, 2018.
135 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Química. 2. Química. 3. Química Inorgânica. 4. Complexos de Ferro. 5. Reações de Fenton. I. Bortoluzzi, Adailton João. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Sarita Wisbeck

Síntese, caracterização e avaliação da atividade de complexos de ferro para reações de Fenton de degradação do azul de metileno

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre, e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós-Graduação em Química.

Florianópolis, 07 de agosto de 2018.

Prof. Vanderlei Gageiro Machado, Dr.
Coordenador do Curso

Banca examinadora:

Prof. Adailton João Bortoluzzi, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Vanderlei Gageiro Machado, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof^ª. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof^ª. Sabrina Moro Villela Pacheco, Dr.
Instituto Federal de Santa Catarina

Para meus pais, Salete e Jairo.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de falar inicialmente sobre a importância que o ensino público de qualidade teve na minha vida. Fui aluna de escola estadual, cursei o pré-vestibular da UFSC que foi oferecido na minha cidade, seguindo para a graduação e agora o mestrado, todos em instituições públicas de ensino. Esse percurso por muitas vezes foi subsidiado por programas de assistência estudantil, e órgãos financiadores de pesquisa. Assim, agradeço ao CNPq, CAPES, INCT Catálise, o PPGQ, e os programas de assistência estudantil da Universidade Federal de Santa Catarina, e reforço aqui meu desejo de que tais programas sejam ampliados e possam atingir a todos e todas.

Além do apoio das instituições, quero agradecer a algumas pessoas que foram fundamentais para que esta dissertação fosse concluída. Agradeço aos meus pais e minhas irmãs pelos seus esforços, jamais me esquecerei de cada momento que precisei e que vocês estiveram junto comigo. Quero agradecer ao Lucas, que esteve ao meu lado nos momentos mais difíceis, sempre me dando forças para superá-los. Quero agradecer também a minha amiga Graciela, por estar ao meu lado desde o TCC, por me apoiar e animar meus dias. Assim como meus amigos de Brusque, e do curso de Química da UFSC.

Agradeço também aos amigos do trabalho, a alegria de vocês me faz ter ânimo para enfrentar as batalhas diárias. Ao LABINC agradeço por toda estrutura, e aos colegas e professores por todo conhecimento compartilhado. Quero agradecer especialmente a Alana que foi um apoio fundamental para a finalização deste trabalho, continue com seu espírito de equipe, você certamente será uma professora brilhante. Também agradeço ao André por todo conhecimento trocado, e ao meu IC Filipe pela ajuda prática neste trabalho. Quero agradecer ao Vitor, que animou meus dias por tantas vezes, sempre vendo o lado positivo das coisas, e que esteve ao meu lado nas muitas decisões difíceis que precisei enfrentar neste percurso. Agradeço também a professora Regina F. P. M. Moreira pela contribuição experimental deste trabalho, e ao meu orientador Adailton por sua confiança em mim e por todas as conversas longas sobre química e sobre a vida.

Por fim, deixo meu desejo de que esta dissertação seja fonte de conhecimento, e possa contribuir com as pesquisas que objetivem as questões ambientais.

Que nada nos limite. Que nada nos defina. Que nada nos sujeite. Que a liberdade seja nossa própria substância.
(Simone de Beauvoir)

RESUMO

Diferentes segmentos industriais, como os de tintas, papéis, e principalmente os têxteis, utilizam corantes orgânicos para fornecer coloração aos produtos. Além disso, consomem uma quantidade considerável de água nos seus processos, o que resulta em um enorme volume de corpos d'água coloridos. Por possuírem estruturas complexas, os corantes são compostos de difícil degradação através de processos tradicionais de tratamento de efluentes. Isso ocasiona preocupação adicional, visto que a sua permanência nos corpos d'água provoca efeitos mutagênicos, carcinogênicos e/ou teratogênicos à saúde humana, além de provocar alterações na biota aquática e causar toxicidade aguda e crônica dos ecossistemas. Diante dessa problemática, esta dissertação se propôs a investigar a eficiência do processo de degradação/descoloração utilizando os processos Fenton em amostras do corante sintético Azul de Metileno e de uma amostra real de efluente têxtil da empresa MH tinturaria, localizada na cidade de Brusque/SC. A fonte de ferro utilizada foram complexos metálicos com ligantes orgânicos sintetizados em laboratório. O processo oxidativo avançado (POA) aplicado foi o Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$), buscando a otimização da quantidade de agente oxidante. Além disso, ozônio também foi testado como agente oxidante. Por tratar-se de complexos, as cinéticas puderam ser realizadas em pH 5,16, que corresponde ao pH mínimo para descarte de efluentes em corpos d'água, e as cinéticas realizadas foram processos de descoloração de 1ª ordem. Os valores de constante cinética de pseudo-primeira ordem obedeceram a sequência: complexo **3**>**1**>**2** para a mínima concentração de H_2O_2 ($0,16 \text{ mol L}^{-1}$), sendo a maior constante encontrada de $0,135 \text{ min}^{-1}$. Porém, o processo Fenton para o complexo **2** ocorre com a maior concentração de corante adicionada, chegando a uma taxa de degradação de 86,5% do corante em 60 minutos de reação. A amostra de efluente real testada obteve uma taxa de degradação de aproximadamente 85%.

Palavras chave: Processos Oxidativos Avançados. Efluentes Têxteis. Azul de Metileno. Complexos de Ferro.

ABSTRACT

Different industrial segments, such as ink, paper, and especially textile, use organic dyes to provide coloration to the products and. In addition, consume a considerable amount of water in their processes, resulting in a huge volume of colored water. Due to their complex structures, dyes are difficult to break down through traditional effluent treatment processes. This causes a additional concern, since their permanence in water bodies causes mutagenic, carcinogenic and/or teratogenic effects on human health. In addition it causes changes in aquatic biota as well as acute and chronic toxicity of ecosystems. In face of this problem, this thesis investigates the efficiency of the degradation/decolorization process using the Fenton processes in samples of the synthetic dye Methylene Blue and a real sample of textile effluent from the company MH tinturaria, located in the city of Brusque/SC. The Fe source used was metal complexes with organic binders synthesized in the laboratory. The advanced oxidative process (AOP) applied was Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$), seeking the minimum amount of oxidizing agent possible. In addition, ozone has also been tested as an oxidizing agent. Since they are complexes, the kinetics could be performed at pH 5.16, which corresponds to the minimum pH for effluent disposal in water bodies. The kinetics performed were first order discoloration processes. The values of constant kinetic of pseudo-first order obeyed the sequence: complex **3**>**1**>**2** for the minimum concentration of H_2O_2 (0.16 mol L^{-1}), being the highest constant found 0.135 min^{-1} . However, the Fenton process for complex **2** occurs with the higher dye concentration added, reaching a degradation rate of 86.5% of the dye within 60 minutes of reaction. The real effluent sample tested had a degradation rate of approximately 85%.

Keywords: Advanced Oxidative Processes. Textile Effluents. Methylene Blue. Iron complexes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do corante Azul de Metileno.	30
Figura 2 – Fluxograma da utilização de água nos processos das indústrias têxteis.....	32
Figura 3 – Estrutura química do ferrioxalato de potássio.	36
Figura 4– Esquema de síntese do pró-ligante CMFF.....	44
Figura 5 – Esquema de síntese do pró-ligante CMTBF.	45
Figura 6 – Esquema da síntese do pró-ligante CMNF.	46
Figura 7 – Esquema de síntese do pró-ligante 2pyprop.	47
Figura 8 – Esquema de síntese do pró-ligante 3py-F.....	47
Figura 9 – Esquema de síntese do pró-ligante 3py-A.	48
Figura 10 – Esquema de síntese do ligante H ₁ L ₁	49
Figura 11 – Espectro na região do IV do ligante H ₁ L ₁	50
Figura 12 – Espectro de RMN ¹ H do ligante H ₁ L ₁	50
Figura 13 – Espectro de RMN ¹³ C do ligante H ₁ L ₁	51
Figura 14 – Espectro de ESI-MS do ligante H ₁ L ₁ em CH ₃ CN e sua respectiva simulação da distribuição isotópica com m/z = 496,27.	51
Figura 15 – Esquema de síntese do ligante H ₁ L ₂	53
Figura 16 – Espectro na região do IV do ligante H ₁ L ₂	54
Figura 17 – Espectro de RMN ¹ H do ligante H ₁ L ₂	55
Figura 18 – Espectro de RMN ¹³ C do ligante H ₁ L ₂	55
Figura 19 – Espectro de ESI-MS do ligante H ₁ L ₂ em CH ₃ CN e sua respectiva simulação da distribuição isotópica com m/z = 566,39.	56
Figura 20 – Esquema de síntese do ligante H ₁ L ₃	57
Figura 21 – Espectro na região do IV do ligante H ₁ L ₃	58
Figura 22 – Espectro de RMN ¹ H do ligante H ₁ L ₃	58
Figura 23 - Espectro de ¹³ C NMR em 200 MHz e CD ₃ Cl do composto H ₁ L ₃	59
Figura 24 – Espectro de ESI-MS do ligante H ₁ L ₃ em CH ₃ CN e sua respectiva simulação da distribuição isotópica com m/z = 499,24.	60
Figura 25 – Esquema simplificado das sínteses dos complexos 1 , 2 e 3	61
Figura 26 – Espectros no IV do H ₁ L ₁ e complexo 1 sobrepostos para comparação.	68

Figura 27 – Espectros no IV do H_1L_2 e complexo 2 sobrepostos para comparação.	69
Figura 28 – Espectros no IV do H_1L_3 e complexo 3 sobrepostos para comparação.	70
Figura 29 – Voltamograma cíclico para o complexo 1 em H_2O . $[1] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Eletrodo de trabalho: Carbono vítreo. Referência: Ag/AgCl. Auxiliar: Fio de platina. Eletrólito de suporte: $NaClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	71
Figura 30 – Voltamograma cíclico para o complexo 2 em H_2O . $[2] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Eletrodo de trabalho: Carbono vítreo. Referência: Ag/AgCl. Auxiliar: Fio de platina. Eletrólito de suporte: $NaClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	72
Figura 31 – Voltamograma cíclico para o complexo 3 em H_2O . $[3] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Eletrodo de trabalho: Carbono vítreo. Referência: Ag/AgCl. Auxiliar: Fio de platina. Eletrólito de suporte: $NaClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	72
Figura 32 - Espectro de ESI-MS do complexo 1 em CH_3CN e sua respectiva simulação da distribuição isotópica com $m/z = 550,19$	74
Figura 33 – Espectro de ESI-MS do complexo 2 em CH_3CN e sua respectiva simulação da distribuição isotópica com $m/z = 746,42$	75
Figura 34 - Espectro de ESI-MS do complexo 3 em CH_3CN e sua respectiva simulação da distribuição isotópica com $m/z = 652,11$	76
Figura 35 – Espectros UV-Vis do complexo 1 em $CH_3CN:H_2O$ (1:1)..	79
Figura 36 – Espectros UV-Vis do complexo 2 em $CH_3CN:H_2O$ (1:1)..	80
Figura 37 – Espectro UV-vis do complexo 3 em $CH_3CN:H_2O$ (1:1)..	81
Figura 38 – Espectros UV-Vis do complexo 1 em $CH_3CN:H_2O$ (1:1) com adição de H_2O_2	84
Figura 39 – Espectros UV-Vis do complexo 2 em $CH_3CN:H_2O$ (1:1) com adição de H_2O_2	85
Figura 40 – Espectros UV-Vis do complexo 3 em $CH_3CN:H_2O$ (1:1) com adição de H_2O_2	86
Figura 41 – Espectro UV-Vis do complexo 1 em $CH_3CN:H_2O$ (1:1) com adição de Ce^{IV} e gráfico de ϵ vs V_{add}	88
Figura 42 – Espectro UV-Vis do complexo 2 em $CH_3CN:H_2O$ (1:1) com adição de Ce^{IV} e gráfico de ϵ vs V_{add}	88

Figura 43 – Espectro UV-Vis do complexo 3 em CH ₃ CN:H ₂ O (1:1) com adição de Ce ^{IV} e gráfico de ϵ vs V _{add}	89
Figura 44 – Titulação espectrofotométrica para o complexo 1 . Variação de pH: 2,5 – 10. Adição de KOH 0,02 mol L ⁻¹ em solução de CH ₃ CN/H ₂ O (1:1), [C]= 3,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ com I = 0,1 mol L ⁻¹ (NaClO ₄).	90
Figura 45 – Titulação espectrofotométrica para o complexo 2 . Variação de pH: 2,5 – 10. Adição de KOH 0,02 mol L ⁻¹ em solução de CH ₃ CN/H ₂ O (1:1), [C]= 3,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ com I = 0,1 mol L ⁻¹ (NaClO ₄).	90
Figura 46 – Titulação espectrofotométrica para o complexo 3 . Variação de pH: 2,5 – 10. Adição de KOH 0,02 mol L ⁻¹ em solução de CH ₃ CN/H ₂ O (1:1), [C]= 3,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ com I = 0,1 mol L ⁻¹ (NaClO ₄).	90
Figura 47 – Espectro UV-Vis do azul de metileno em solução aquosa, $\lambda_{\text{máx}}$ = 665 nm.....	93
Figura 48 – Dependência da velocidade de reação de oxidação do azul de metileno com o pH para o complexo 1 . Condições: [Complexo 1] = 3,89 x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ; [Azul de Metileno] = 1,01 x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; [Tampões] = 0,25 mol L ⁻¹ ; [Peróxido] = 9,79 mol L ⁻¹ ; solução aquosa a 25 °C; pH ótimo = 3,54; 60 min reação; tratamento da curva: exponencial.	94
Figura 49 – Dependência da velocidade de reação de oxidação do azul de metileno com o pH para o complexo 2 . Condições: [Complexo 2] = 3,70 x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ; [Azul de Metileno] = 1,01 x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; [Tampões] = 0,25 mol L ⁻¹ ; [Peróxido] = 9,79 mol L ⁻¹ ; solução aquosa a 25 °C; pH ótimo = 3,54; 60 min reação; tratamento da curva: exponencial.	94
Figura 50 – Dependência da velocidade de reação de oxidação do azul de metileno com o pH para o complexo 3 . Condições: [Complexo 3] = 3,87 x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ; [Azul de Metileno] = 1,01 x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; [Tampões] = 0,25 mol L ⁻¹ ; [Peróxido] = 9,79 mol L ⁻¹ ; solução aquosa a 25 °C; pH ótimo = 3,54; 60 min reação; tratamento da curva: exponencial.	95
Figura 51 – Espectro retirado do equipamento demonstrando a diminuição da banda de absorção do azul de metileno em 665 nm para os complexos 1 , 2 e 3 em pH 4,14.	97
Figura 52 – Dependência da eficiência de reação de oxidação do azul de metileno com a concentração de peróxido. Condições: [Complexo 1] =	

$4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [Azul de Metileno] = $1,63 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; [Tampões] = $0,25 \text{ mol L}^{-1}$; solução aquosa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; pH= 5,16; t= 60 min, $k_{\text{máx}} = 0,0864 \text{ min}^{-1}$ 98

Figura 53 – Dependência da eficiência de reação de oxidação do azul de metileno com a concentração de peróxido. Condições: [Complexo 2] = $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [Azul de Metileno] = $1,63 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; [Tampões] = $0,25 \text{ mol L}^{-1}$; solução aquosa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; pH= 5,16; t= 60 min, $k_{\text{máx}} = 0,0910 \text{ min}^{-1}$ 98

Figura 54 – Dependência da eficiência de reação de oxidação do azul de metileno com a concentração de peróxido. Condições: [Complexo 3] = $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [Azul de Metileno] = $1,63 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; [Tampões] = $0,25 \text{ mol L}^{-1}$; solução aquosa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; pH= 5,16; t=60 min, $k_{\text{máx}} = 0,135 \text{ min}^{-1}$ 99

Figura 55 – Comparação da eficiência de degradação do azul de metileno pelos complexos. Condições: [Complexos] = $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [Azul de Metileno] = $1,63 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; [Tampões] = $0,25 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,16 \text{ mol L}^{-1}$; solução aquosa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; pH= 5,16; t= 60 min. 99

Figura 56 - Comparação da eficiência de degradação do azul de metileno. Condições: [1] = $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [Azul de Metileno] = $1,63 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; [Tampões] = $0,25 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,16 \text{ mol L}^{-1}$; solução aquosa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; pH= 5,16; t= 60 min. Equação de exponencial empírica. 102

Figura 57 - Comparação da eficiência de degradação do azul de metileno. Condições: [Complexo 2] = $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [Azul de Metileno] = $1,63 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; [Tampões] = $0,25 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,16 \text{ mol L}^{-1}$; solução aquosa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; pH= 5,16; 60 min reação. Equação de exponencial empírica..... 102

Figura 58 - Comparação da eficiência de degradação do azul de metileno. Condições: [Complexo 3] = $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [Azul de Metileno] = $1,63 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; [Tampões] = $0,25 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,16 \text{ mol L}^{-1}$; solução aquosa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; pH= 5,16; 60 min reação. Equação de exponencial empírica..... 104

Figura 59 - Comparação da eficiência de degradação do azul de metileno. Condições: [Complexos] = $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [Azul de Metileno] = $1,63 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; [Tampões] = $0,25 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,16$

mol L ⁻¹ ; solução aquosa a 25 °C; pH= 5,16; 60 min reação. Tratamento linearizado com ponto 0 extrapolado.....	105
Figura 60 – Comparação da eficiência de degradação do azul de metileno. Condições: [Complexos] = 3,80 x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ; [Azul de Metileno] = 1,86 x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; [Tampões] = 0,24 mol L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 0,15 mol L ⁻¹ ; solução aquosa a 25 °C; pH= 5,16; 60 min reação. Tratamento sem linearização.	106
Figura 61 - Degradação espectrofotométrica do azul de metileno. Condições: [Complexos] = 4,0 x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ; [Azul de Metileno] = 1,30 x10 ⁻³ mol L ⁻¹ ; [Tampões] = 0,25 mol L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 0,16 mol L ⁻¹ ; solução aquosa a 25 °C; pH= 5,16; t=60 min. Tratamento sem linearização... ..	106
Figura 62 - Degradação espectrofotométrica do azul de metileno. Condições: [Complexos] = 4,0 x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ; [Azul de Metileno] = 1,63 x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; [Tampões] = 0,25 mol L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 0,16 mol L ⁻¹ ; solução aquosa a 25 °C; pH= 5,16; t=60 min.....	107
Figura 63 - Teste qualitativo da eficiência de degradação do azul de metileno. Condições: 1) [1] = 1,0 x10 ⁻³ mol L ⁻¹ ; [Azul de Metileno] = 1,0 x10 ⁻³ mol L ⁻¹ ; 2) [1] = 1,0 x10 ⁻³ mol L ⁻¹ ; [Azul de Metileno] = 1,0 x10 ⁻² mol L ⁻¹ ; 3) [1] = 1,0 x10 ⁻³ mol L ⁻¹ ; [Azul de Metileno] = 1,0 x10 ⁻¹ mol L ⁻¹ ; [Tampões] = 0,25 mol L ⁻¹ [H ₂ O ₂] = 0,16 mol L ⁻¹ ; solução aquosa a 25 °C; pH= 5,16; dia 1.....	108
Figura 64 - Teste qualitativo da eficiência de degradação do azul de metileno. Condições: 1) [1] = 1,0 x10 ⁻³ mol L ⁻¹ ; [Azul de Metileno] = 1,0 x10 ⁻³ mol L ⁻¹ ; 2) [1] = 1,0 x10 ⁻³ mol L ⁻¹ ; [Azul de Metileno] = 1,0 x10 ⁻² mol L ⁻¹ ; 3) [1] = 1,0 x10 ⁻³ mol L ⁻¹ ; [Azul de Metileno] = 1,0 x10 ⁻¹ mol L ⁻¹ ; [Tampões] = 0,25 mol L ⁻¹ [H ₂ O ₂] = 0,16 mol L ⁻¹ ; solução aquosa a 25 °C; pH= 5,16; dia 5.....	109
Figura 65 - Espectro UV-Vis das amostras ao final de 10 dias de degradação e após processo de filtragem. Condição: [1,2,3] = (1:1); [1.1, 2.1, 3.1] = (10:1); e [1.2, 2.2, 3.2] = (100:1) para os complexos 1 , 2 , e 3	110
Figura 66 – Acompanhamento espectrofotométrico do complexo 1 (1,54 x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹) em pH 6,0 com adição constante de ozônio (1,77 x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹) durante 45 minutos.....	112

Figura 67 - Adição do azul de metileno ($6,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) após 45 min do complexo 1 ($1,54 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em ozônio ($1,77 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em pH 6,0.....	113
Figura 68 - Espectro UV-Vis da amostra coletada na empresa MH-Tinturaria em solução aquosa, $\lambda_{\text{máx}} = 620 \text{ nm}$	114
Figura 69 - Teste da eficiência de degradação de efluente real. Condições: $[2] = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Efluente}] = 500 \text{ }\mu\text{L}$; $[\text{Tampões}] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,16 \text{ mol L}^{-1}$; solução aquosa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; pH= 5,16; 60 min reação.	115
Figura 70 – Espectro na região do IV do composto CMFF.....	126
Figura 71 – Espectro de RMN ^1H do composto CMFF.	126
Figura 72 – Espectro na região do IV do composto CMTBF.....	127
Figura 73 – Espectro de RMN ^1H do composto CMTBF.....	128
Figura 74 – Espectro na região do IV do composto CMNF.....	128
Figura 75 – Espectro de RMN ^1H do composto CMNF.....	129
Figura 76 – Espectro na região do IV do composto 2pyprop.....	129
Figura 77 – Espectro de RMN ^1H do composto 2pyprop.....	130
Figura 78 – Espectro na região do IV do composto 3py-F.....	131
Figura 79 – Espectro de RMN ^1H do composto 3py-F.	131
Figura 80 – Espectro na região do IV do composto 3py-A.	132
Figura 81 – Espectro de RMN ^1H do composto 3py-A.....	133
Figura 83 - Etapas 1 à 4 do tratamento realizado pela empresa MH - tinturaria.	134
Figura 84 - Etapas 5 e 6 do tratamento realizado pela empresa MH - tinturaria.	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais características do corante Azul de Metileno.	30
Tabela 2 – Rendimento das sínteses dos complexos de ferro.....	61
Tabela 3 – Principais bandas e atribuições dos espectros no IV para os precursores dos ligantes.	63
Tabela 4 – Principais bandas e atribuições dos espectros no IV para o H_1L_1 e complexo 1	68
Tabela 5 – Principais bandas e atribuições dos espectros no IV para o H_1L_2 e complexo 2	68

Tabela 6 – Principais bandas e atribuições dos espectros no IV para o H_1L_3 e complexo 3 .	69
Tabela 7 – Valores de condutividade molar para os complexos 1 , 2 e 3 .	78
Tabela 8 – Proporções para os diferentes tipos de eletrólito em solventes orgânicos.	78
Tabela 9 – Comprimentos de onda máximos e coeficientes de absorção dos complexos 1 , 2 e 3 .	82
Tabela 10 - Valores de potencial padrão de redução de espécies oxidantes (E°).	111

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- 1** – complexo Perclorato de {N,N,N'-tris(2-metilpiridil)-N'(2-hidróxi-5-metilbenzaldeído)-propano-1,3-diamina}ferro(II)
- 2** – complexo Perclorato de {N,N,N'-tris(2-metilpiridil)-N'(2-metil-4,6-di-*terc*-butilfenol)-propano-1,3-diamina}ferro(II)
- 2pyprop - N,N'-bis(2-metilpiridil)-propano-1,3-diamina
- 3** - complexo Perclorato de {N,N,N'-tris(2-metilpiridil)-N'(2-metil-4-nitrofenol)-propano-1,3-diamina}ferro(II)
- 3py-A - N,N,N'-tris(2-metilpiridil)-propano-1,3-diamina
- 3py-F - 2-piridil-1,3-bis(2-piridilmetil)hexahidropiridina
- ϵ – coeficiente de absorção molar
- [] – concentração molar
- $\lambda_{\text{máx}}$ – comprimento de onda máximo (nm)
- δ – deformação angular (IV)
- δ – deslocamento químico (RMN)
- ΔE_p – diferença de potencial de pico
- ν – frequência de estiramento axial
- a. C – Antes de Cristo
- Alif - alifático
- ATR – refletância total atenuada
- Ar - aromático
- BTX – benzeno, tolueno, xileno
- CNTP – condições normais de temperatura e pressão
- CMFF - 2-clorometil-4-metil-6-formifenol
- CMNF - 2-clorometil-4-nitrofenol
- CMTBF - 2-clorometil-4,6-di-*terc*-butilenol
- d – duplete
- d* – orbital *d*

DBO – demanda bioquímica de oxigênio
dd – duplo duplete
dt – duplo tripleto
DQO – demanda química de oxigênio
 e^- - elétron
 E° - potencial padrão de redução
 $E_{1/2}$ – potencial de meia onda
EDTA – ácido etilenodiaminacético
ESI-MS – espectrometria de massas com ionização por electrospray
ENH – eletrodo normal de hidrogênio
 E_{pa} – potencial de pico anódico
 E_{pc} – potencial de pico catódico
Eq – equação
Fe-Ox – complexo Fe-Oxalato
 H_1L_1 - N,N,N'-tris(2-metilpiridil)-N'(2-hidróxi-5-metilbenzaldeído)-propano-1,3-diamina
 H_1L_2 - N,N,N'-tris(2-metilpiridil)-N'(2-metil-4,6-di-terc-butilfenol)-propano-1,3-diamina
 H_1L_3 -N,N,N'-tris(2-metilpiridil)-N'(2-metil-4-nitrofenol)-propano-1,3-diamina
Hmb - 2-hidróxi-5metilbenzaldeído
 I_{pa} – corrente de pico anódica
 I_{pc} – corrente de pico catódica
IV – espectroscopia na região do infravermelho
m/z – massa/carga
P.A. – *pró-analyse*
PF – ponto de fusão
pH – potencial hidrogeniônico
pKa – constante de acidez
pKw – constante de acidez da água
ppm – partes por milhão
POA – Processo Oxidativo Avançado
RMN – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
TCLM – transferência de carga ligante-metal
TFA – ácido trifluoroacético
s - singleto
UV-Vis – ultravioleta-visível
VC – voltametria cíclica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	25
2 REVISÃO DA LITERATURA	26
2.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL E SEUS IMPACTOS AMBIENTAIS	26
2.2 CORANTES TÊXTEIS	27
2.3 SOBRE O TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS	30
2.4 MECANISMOS DE OXIDAÇÃO: PROCESSOS FENTON	33
2.5 UTILIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE FERRO PARA REAÇÕES DE FENTON	35
3 OBJETIVOS.....	38
3.1 OBJETIVO GERAL	38
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	38
4 METODOLOGIA	39
4.1. MATERIAIS E REAGENTES	39
4.2 MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO	39
4.2.1 Condutimetria	39
4.2.2 Espectrometria de massas (ESI-MS).....	39
4.2.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	40
4.2.4 Espectroscopia eletrônica (UV-Vis)	40
4.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	40
4.2.6 Voltametria cíclica (VC).....	40
4.2.7 Ponto de fusão (PF).....	41
4.2.8 Titulação espectrofotométrica	41
4.2.9 Reações de Fenton.....	42
4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	43
4.3.1 Síntese dos pró-ligantes	43
4.3.1.1 Síntese do 2-clorometil-4-metil-6-formifenol – CMFF	43
4.3.1.2 Síntese do 2-clorometil-4,6-di- <i>terc</i> -butilfenol – CMTBF	45
4.3.1.3 Síntese do 2-clorometil-4-nitrofenol – CMNF.....	46
4.3.1.4 Síntese do N,N'-bis(2-metilpiridil)-propano-1,3-diamina – 2pyprop	47
4.3.1.5 Síntese do 2-piridil-1,3-bis(2- piridilmetil)hexahidropiridina – 3py-F	47
4.3.1.6 Síntese do N,N,N'-tris(2-metilpiridil)-propano-1,3- diamina – 3py-A	48
4.3.2 Síntese dos ligantes	49

4.3.2.1	Síntese do ligante N,N,N'-tris(2-metilpiridil)-N'(2-hidróxi-5-metilbenzaldeído)-propano-1,3-diamina – H ₁ L ₁	49
4.3.2.2	Síntese do ligante N,N,N'-tris(2-metilpiridil)-N'(2-metil-4,6-di-terc-butilfenol)-propano-1,3-diamina – H ₁ L ₂	52
4.3.2.3	Síntese do ligante N,N,N'-tris(2-metilpiridil)-N'(2-metil-4-nitrofenol)-propano-1,3-diamina – H ₁ L ₃	57
4.3.3	Sínteses dos complexos mononucleares de ferro	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES	63
5.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	63
5.1.2	Ressonância magnética nuclear de ¹ H e de ¹³ C (RMN ¹ H e RMN ¹³ C)	65
5.1.3	Espectroscopia de massas	67
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS	67
5.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	67
5.2.2	Voltametria cíclica (VC)	71
5.2.3	Espectrometria de massas (ESI-MS)	74
5.2.4	Condutimetria	77
5.2.5	Espectroscopia eletrônica (UV-Vis)	78
5.2.6	Titulação espectrofotométrica	90
5.3	ESTUDOS CINÉTICOS	93
5.3.1	Influência do pH	94
5.3.2	Influência da concentração do agente oxidante (H ₂ O ₂) ..	97
5.3.3	Avaliação da concentração de substrato	101
5.3.4	Análise qualitativa da razão máxima de substrato/catalisador em relação ao tempo	108
5.3.5	Comportamento cinético em ozônio	111
5.3.6	Testes de degradação de efluente têxtil real	113
6	CONCLUSÕES	117
7	PERSPECTIVAS	118
8	REFERÊNCIAS	119
9	APÊNDICES	126

1 INTRODUÇÃO

A evolução da ciência e da tecnologia certamente contribui para a melhoria das condições de vida humana em muitos aspectos, porém alguns avanços científicos e tecnológicos causaram, e ainda causam muitos danos ambientais. Tais danos ocorrem principalmente devido ao descarte indevido de substâncias tóxicas, metais pesados e compostos orgânicos.

Existe uma tendência no âmbito industrial pelo estabelecimento de tecnologias limpas, as quais poderiam permitir, em teoria, atingir o estado de descarga zero de contaminantes. Por este motivo, o estudo de alternativas para o tratamento dos inúmeros efluentes industriais produzidos continua sendo uma das principais armas de combate ao fenômeno de contaminação antropogênica. Além disso, atualmente há uma conscientização social a respeito da preservação dos sistemas naturais, bem como as leis ambientais estão cada vez mais restritivas, motivando esforços para que as contaminações sejam minimizadas.

Entre os diversos ramos industriais existentes, as indústrias têxteis são as que possuem setores mais diversificados, e a grande geração de poluentes destas indústrias é um problema recorrente. Os processos de tingimento, nos quais ocorre a utilização de corantes, são responsáveis por grande parte da poluição resultante. A retirada total dos corantes nos corpos d'água não é possível através dos tratamentos de esgoto convencionais, devido a complexidade e diversificação de suas estruturas químicas. Como consequência, estes afetam a aparência, potabilidade e atividade fotossintética de diversos corpos d'água.

Há diversos mecanismos pelos quais os contaminantes podem ser degradados, porém os processos oxidativos avançados (POA's) vêm despertando bastante interesse da comunidade científica e industrial, isto porque reduzem os impactos ambientais dos tratamentos usualmente utilizados. Neste contexto, os processos Fenton se destacam por sua simplicidade de aplicação, pois são realizados nas CNTP e não necessitam de equipamentos especiais. Com este trabalho pretende-se contribuir com os estudos acerca dos processos de degradação de corantes através da síntese, caracterização e análises cinéticas de diferentes complexos de ferro que atuem como catalisadores e fontes de íon ferro para as reações de Fenton, buscando alternativas para as contaminações ambientais provenientes de resíduos têxteis de corantes orgânicos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL E SEUS IMPACTOS AMBIENTAIS

A revolução industrial teve grande papel na expansão e no desenvolvimento de novos materiais e tecnologias. Após este período, os recursos naturais começaram a ser incessantemente utilizados, porém o custo ambiental associado aos processos industriais é atualmente um motivo de preocupação mundial (SANTUCCI; CAROL; TANJAL, 2018; HAWKEN; LOVINS; LOVINS, 1999).

Dentro da área industrial, o setor têxtil é um dos mais antigos do mundo, sendo um dos precursores da revolução industrial do século XVIII (COSTA, 2008). Atualmente, a indústria têxtil figura como um dos três setores mais importantes da economia mundial (BERLIN, 2014). Não há dúvidas de que esta possui grande importância econômica e social, sendo considerada uma das principais atividades do mundo em termos de produtividade e absorção de mão-de-obra. O Brasil iniciou o processo de industrialização têxtil no final do século XIX, e nesta época foi muito significativo para o desenvolvimento da política industrial nacional (OLIVEIRA; SOUZA, 2003).

Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil, a indústria têxtil brasileira possui 29 mil empresas cadastradas em todo país, sendo o segundo maior empregador do setor industrial, perdendo apenas para a de alimentos e bebidas (ABIT, 2018). O setor é composto principalmente por empresas de pequeno e médio porte, que estão espalhadas por todo país, tendo destaque para as regiões sul (Santa Catarina), sudeste (São Paulo e Minas Gerais) e nordeste (Pernambuco, Bahia, e Ceará). Em prospectivas mundiais, o Brasil ocupa a quinta posição na produção têxtil, e a terceira posição na produção de malha. Além disso, o país ainda é a última cadeia têxtil completa do ocidente, ou seja, possui a produção desde as fibras até os desfiles de moda, passando pela plantação de algodão, fiações, tecelagens, etc. (COSTA, 2008).

A geração de poluentes está presente em praticamente todos estes setores, porém os processos de tingimento são considerados os “vilões” da poluição industrial (SREEJA; SOSAMONY, 2015). Isto porque estes processos envolvem a utilização de corantes e geram uma grande quantidade de resíduos que contaminam os corpos d’água. Além disso, as estruturas complexas de tais compostos químicos alteram, além da aparência da água, a sua potabilidade e atividade fotossintética

(GEORGIOUS et al., 2001). De acordo com Rauf et al. (2011), os corantes contribuem significativamente para a poluição dos ecossistemas hídricos por causa da dificuldade de penetração dos raios solares, o que prejudica o metabolismo fotossintético, e sua baixa biodegradabilidade gera produtos secundários carcinogênicos, como aminas aromáticas, por exemplo.

Dentro do próprio sistema industrial, há uma crescente responsabilidade e desejo do estabelecimento das tecnologias limpas, as quais idealmente os fariam atingir o estado de descarga zero de resíduos. As leis ambientais mais severas também serviram de motivação para o sistema industrial buscar a minimização das contaminações (ZHAO, 2001). O sistema ideal de tratamento necessita de otimizações dos processos existentes, sistemas de reciclagem efetiva de efluentes, entre outras tecnologias que ainda estão em estudo e evolução, não estando mundialmente disponíveis. Neste contexto, faz-se muito importante o estudo de novas alternativas para tratamento dos inúmeros e variados resíduos industriais atualmente produzidos, sendo uma forma de combater minimamente a grande contaminação antropogênica já causada (LIMA, 2002).

2.2 CORANTES TÊXTEIS

Os corantes têxteis são substâncias orgânicas intensamente coloridas ou fluorescentes que conferem cor a um substrato por absorção seletiva da luz sob as condições estabelecidas do processo. São solúveis e/ou passam por um processo de aplicação que, pelo menos temporariamente, destrói qualquer estrutura cristalina por absorção, solução e retenção mecânica, ou por ligações químicas iônicas ou covalentes (SDC, 2018). Em países importantes da Europa, os corantes sintéticos começaram a suprir a necessidade das indústrias de tecidos, couro e papel no final do século XIX. Já no Brasil, a fabricação de corantes iniciou após a Primeira Guerra Mundial, e só foi atingir mais de 50% da demanda no início do século XXI (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Historicamente, as cores são utilizadas pelos seres humanos há mais de 20 mil anos, sendo o primeiro corante descoberto o Negro-de-Fumo (Carbon Black). Por volta de 3000 a.C., surgiram os primeiros corantes sintéticos, tal como o Azul Egípcio. Ao longo dos anos, animais e plantas também foram utilizados para a extração de corantes

naturais, como a Brasilina, um conhecido corante avermelhado extraído da madeira Pau-Brasil (AGUIAR, 2006).

Atualmente, a quantidade de cores e tonalidades existentes é enorme. De acordo com Kunz e Peralta-Zamora (2002), há cerca de 100 mil corantes diferentes e 7×10^5 tons usados mundialmente, e aproximadamente 30 mil tons são utilizados no Brasil. Quanto mais moderno o corante, maior é sua estabilidade química e fotolítica, com a finalidade de manter-se a cor por mais tempo, porém, juntamente com estas vantagens, há um aumento na dificuldade do tratamento dos efluentes gerados (BALAN; MONTEIRO, 2001).

Em síntese, os corantes orgânicos são substâncias intensamente coloridas com habilidade de absorver a luz visível na faixa de 400 a 600 nm, e são retidos nos tecidos por adsorção física, formação de solução, retenção mecânica, ou por ligações químicas. Eles são caracterizados por dois grupamentos principais: o grupo cromóforo, que é responsável pela cor, e o grupo funcional, que permite a fixação no tecido. Os componentes que controlam a fixação das moléculas de corante à fibra são responsáveis pela divisão dos corantes em categorias (GUARATINI; ZANONI, 2000).

A classificação mais utilizada atualmente para os corantes é a adotada pelo *Colour Index*, publicada pela *The Society of Dyers and Colourists* (SDC, 2018):

a) Corantes reativos: são corantes com alta solubilidade em água e que estabelecem uma ligação covalente com a hidroxila das fibras celulósicas, com os grupos amino, hidroxila e tiol das fibras proteicas, e também com o grupo amino das poliaminas. Devido às naturezas de força das ligações, é uma classe de corantes com maior estabilidade na cor do tecido tingido.

b) Corantes básicos: são corantes catiônicos que interagem com as fibras, principalmente eletrostaticamente. Apresentam cores brilhantes e são empregados no tingimento acrílico, na seda e lã. São corantes solúveis que contribuem com a alcalinização das estações de tratamento de efluentes.

c) Corantes ácidos: são grupos de corantes aniônicos, que possuem grupos sulfônicos. Eles são solúveis em água e têm total importância no método de aplicação do corante em fibras proteicas (lã e seda). No processo de tingimento, o corante previamente neutralizado liga-se através do par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras na forma não protonada, e contribui para o pH ácido dos efluentes (entre 3,5-6,0).

d) Corantes mordentes: são derivados dos corantes ácidos que se combinam ao mesmo tempo com a fibra do tecido e uma substância mordente, que é geralmente um complexo metálico, o que forma uma ligação muito forte. Esses corantes são utilizados para auxiliar a fixação dos corantes à fibra.

e) Corantes diretos: são solúveis em água, porém diferem dos ácidos e básicos por possuírem muita afinidade por fibras celulósicas (algodão e viscose), tingindo-as diretamente. Geralmente o banho é acrescido de eletrólitos para aumentar a afinidade pela fibra, e a vantagem desta classe de corantes é a exaustão que pode ser aplicada durante o processo, e que diminui o conteúdo de corantes nos efluentes.

f) Corantes azóicos: são aplicados em fibras celulósicas e caracterizados por uma dupla ligação entre o grupo $-N=N-$. As cores destes corantes são determinadas pelas ligações azo associadas aos grupos cromóforos, e são geralmente insolúveis em água, fazendo com que durante o processo de tingimento seja necessário o uso de agentes de acoplamento para permitir a fixação.

g) Corantes de enxofre: são corantes que depois de aplicados nas fibras formam pontes de polissulfetos. Eles são totalmente insolúveis em água e só são aplicados após pré-redução em banho de ditonito de sódio, sendo reoxidados sobre a fibra no contato com o ar. Estes corantes produzem odor desagradável no efluente, e dificultam a remoção final de cor.

h) Corantes pré-metalizados: tingem principalmente fibras proteicas e poliamida, são caracterizados por uma hidroxila na posição *orto* em relação ao cromóforo azo, o que permite a complexação com íons metálicos. A desvantagem ecológica desta classe está ligada a quantidade de metais presentes nas águas de rejeitos.

i) Corantes branqueadores: são utilizados na formulação de detergentes para lavagem doméstica e industrial de papel, tecido e plástico. Eles são de origem orgânica, incolores ou pouco coloridos.

j) Corantes a cuba: já são utilizados no tingimento de tecidos a mais de 5.000 anos, e são encontrados em muitas plantas tropicais, sendo responsáveis pela coloração azul das calças jeans, por exemplo. Eles apresentam o grupo cetônico ($C=O$), sendo essencialmente insolúveis em água, e tornam-se solúveis em sua forma reduzida.

Há, portanto, uma grande variedade de categorias de corantes, o que contribuiu para a complexidade dos efluentes das indústrias têxteis. Entre os corantes utilizados nestas indústrias, há o corante Azul de Metileno (Figura 1), foco de estudo deste trabalho, o qual é

frequentemente utilizado na produção de papel, poliésteres, algodão e nylons (FABRÍCIO et al., 2010). As principais características do Azul de Metileno estão apresentadas na Tabela 1.

Figura 1 – Estrutura química do corante Azul de Metileno.

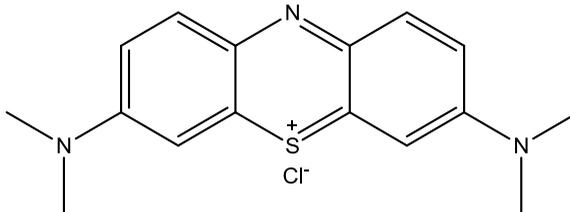


Tabela 1 – Principais características do corante Azul de Metileno.

Caracterização química	Corante catiônico
Risco para a saúde	Irritante para as vias respiratórias
Solubilidade em água	20 g L ⁻¹ (25 °C) solúvel
Toxicidade oral aguda	1.180 mg kg ⁻¹ (Ratazana)
Precauções ambientais	Não permitir a entrada do produto nos esgotos.

Fonte: FISPQ (2009).

Apesar deste corante não apresentar alta toxicidade, a exposição aguda pode causar efeitos prejudiciais à saúde, como problemas cardíacos, náuseas, vômitos, dores fortes de cabeça, entre outros (DU et al., 2012).

Estudos envolvendo moléculas modelo, como o Azul de Metileno, são normalmente realizados para o desenvolvimento de novos métodos de remoção de contaminantes. Isto porque este corante apresenta característica catiônica solúvel em água, é pouco tóxico, facilmente monitorado por espectroscopia na região do ultravioleta-visível pela forte absorção em $\lambda_{\text{máx}} = 665 \text{ nm}$ e apresenta semelhança a muitos corantes têxteis mais complexos, sendo de difícil degradação (MAGALHÃES, 2016).

2.3 SOBRE O TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

O tratamento de efluentes têxteis é considerado uma das mais importantes formas de controle da poluição da água, porque estes efluentes são muito coloridos e possuem uma enorme concentração de

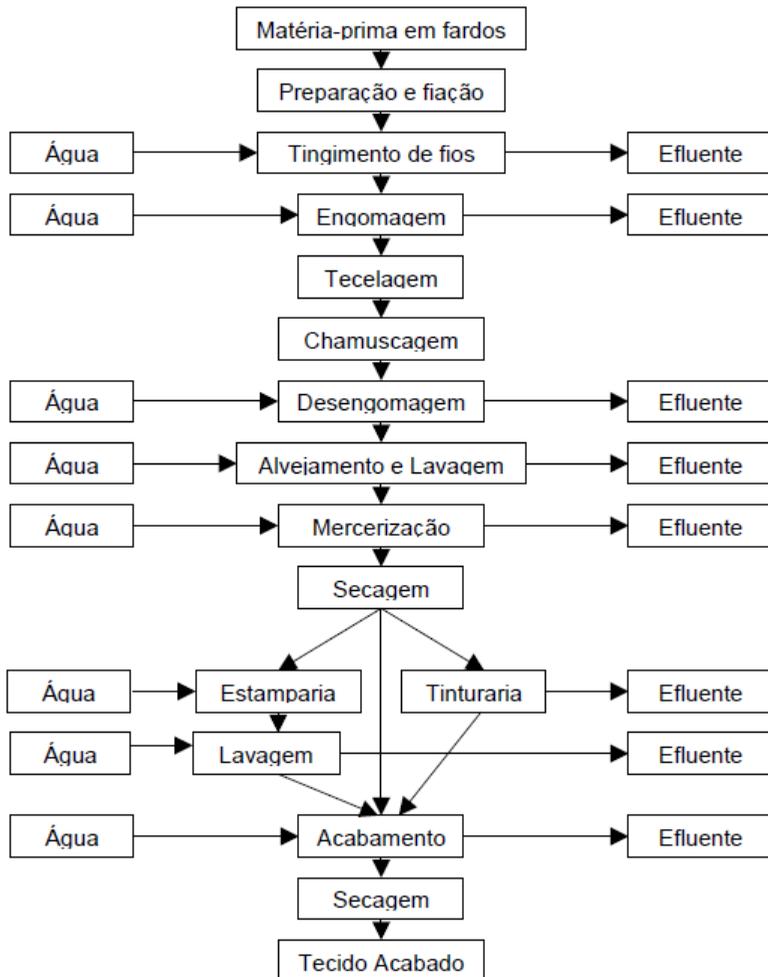
contaminantes orgânicos. Além dos corantes, os efluentes têxteis têm grande quantidade de sólidos suspensos, altos valores de demanda química de oxigênio (DQO), metais pesados (Cr, Ni, ou Cu) e compostos clorados (ARAÚJO; YOKOYAMA, 2006).

O fato de a maioria das empresas têxteis brasileiras ser de pequeno ou médio porte complica as questões envolvendo o tratamento de seus efluentes (ABIT, 2018). O ideal é que cada indústria que utilize corantes, ou processos de tingimento têxtil, tenha reservatórios e estações de tratamento de efluentes, para assim devolver aos corpos d'água o efluente dentro das características impostas pela legislação. Porém tais tratamentos são bastante custosos, necessitando de grande parte do orçamento das pequenas empresas (COSTA, 2008). A importância do tratamento se torna ainda maior no Brasil, uma vez que a classe mais utilizada de corantes são os azóicos e reativos, pois são os responsáveis pelo tingimento do algodão. Estes corantes produzem resíduos altamente nocivos para qualquer organismo vivo, podendo ser detectados visualmente em concentrações abaixo de 1 ppm, além de contribuir para os altos índices de DQO, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), cor e sólidos dissolvidos dos efluentes (ABRAHÃO; SILVA, 2002).

Sobre os tratamentos, existem muitos métodos físicos e químicos que são empregados para o tratamento de efluentes contendo corantes, tais como a adsorção, eletroquímica, precipitação, filtração, ozonização, etc. É necessário avaliar cada tratamento escolhido, pois existe uma grande possibilidade de formação de subprodutos tóxicos (BELTRAME, 2000).

Os efluentes têxteis são formados de acordo com a água utilizada durante os processos industriais, e ele está presente majoritariamente nos processos, conforme representado na Figura 2.

Figura 2 – Fluxograma da utilização de água nos processos das indústrias têxteis.



Fonte: COSTA (2008).

A água serve tanto como veículo para os produtos químicos dentro do processo de produção quanto para remover o excesso de produto indesejável nos tecidos. O padrão de lançamento dos efluentes gerados nestes processos é baseado nas resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e nas legislações estaduais.

De acordo com Costa (2008), a água sempre pode ser transformada em água potável, porém os custos envolvidos e a confiabilidade nos tratamentos podem inviabilizar o uso destes. Nos processos mais simples, quando o objetivo é somente eliminar resíduos sólidos por processos físicos, a aplicação de tratamentos não se torna um desafio, porém a maioria dos produtos químicos empregados para o tingimento nas indústrias têxteis resiste aos métodos físico-químicos, e dificilmente são biodegradáveis. Porém a importância do tratamento deste tipo de resíduo é crucial, uma vez que não tratado deteriora seriamente a estética dos corpos d'água, além de ameaçar a vida aquática. Considerando estes aspectos, o tratamento do efluente têxtil tem se tornado uma tarefa árdua e desafiadora, o que tem aumentado os estudos nesta área (ALATON; TEKSOY, 2007).

Há vários modelos de tratamentos de efluentes têxteis contaminados, mas a maioria possui desvantagens muito significativas em suas utilizações, tais como o alto custo, ineficácia e a geração de resíduos secundários à sua utilização (LIMA, 2002). Atualmente, diversas pesquisas apontam um crescente interesse nos processos oxidativos avançados (POA's) para o tratamento deste tipo de efluente (FERREIRA et al., 2018; MIAO et al., 2018; JIANG; QIU; SUN, 2018).

2.4 MECANISMOS DE OXIDAÇÃO: PROCESSOS FENTON

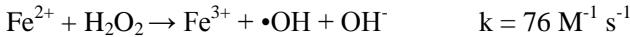
Os POAs são caracterizados por possuírem a participação de radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$) nos seus mecanismos de reação, sendo que estes radicais são altamente reativos, não seletivos e podem oxidar e decompor várias espécies tóxicas e/ou recalcitrantes, o que é uma vantagem dos POAs para o tratamento de resíduos (PIGNATELLO et al., 2006).

Os radicais hidroxil conseguem transformar corantes orgânicos em dióxido de carbono e água de forma muito rápida e eficiente (OUESLATI, 2018). A produção dos radicais hidroxil pode ocorrer por aplicação da radiação UV ou utilização de agentes oxidantes fortes como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), bem como por diferentes possibilidades de combinações provenientes da radiação e desses agentes oxidantes. Além disso, também pode ser gerado por oxidação eletroquímica e/ou ultrassom (AZBAR et al., 2004).

O potencial padrão de redução (E°) do radical hidroxil é muito elevado (E° vs ENH = +2,80), podendo gerar a mineralização de uma grande faixa de espécies orgânicas (SHIN et al., 2008). Atualmente, o

sistema Fenton é o POA mais importante, e ele consiste na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio por íons ferrosos em uma solução ácida, produzindo os radicais $\bullet\text{OH}$.

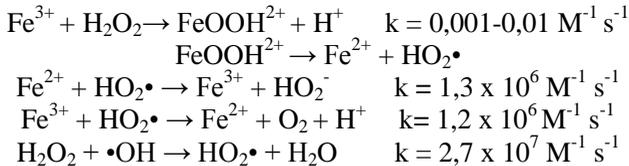
Durante a reação de Fenton, o peróxido de hidrogênio é catalisado em meio geralmente ácido (pH 3-5) por íon ferroso para produzir os radicais hidroxil (FAGUNDES, 2010):



Quando há ausência de um substrato, o radical hidroxil formado pode oxidar outro íon Fe(II):



Os íons férricos formados podem decompor H_2O_2 cataliticamente a H_2O e O_2 , cujos passos são dependentes do pH, como mostrado nas equações a seguir, formando também íons ferrosos e diferentes radicais:



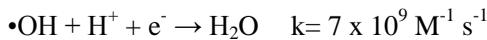
O processo Fenton foi descoberto há mais de um século, através da oxidação catalítica do ácido tartárico na presença de sais ferrosos e de peróxido de hidrogênio, porém apenas após 40 anos o radical hidroxil foi proposto como sendo a espécie oxidante (NOGUEIRA et al., 2007). Atualmente, a reação de Fenton é aplicada na descontaminação de solos e águas subterrâneas, e também de diversos efluentes aquosos, como os ácidos húmicos, EDTA, 2,3-diclorofenol, fenol, lixiviado de aterro sanitário, nitrobenzeno, 2,4,6-trinitrotolueno, etc. (PAULINO, 2015).

Alguns das vantagens da reação de Fenton, que atraem pesquisadores acadêmicos e industriais, consiste na sua facilidade de utilização e aplicação, por ser um processo realizado nas CNTP, em seu baixo custo e em não necessitar de equipamentos especiais para as leituras (NOGUEIRA et al., 2007).

O decorrer da reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 é dependente do pH (MORDECHAI, 2002). Em $\text{pH} < 1$, a reação é restrita a oxidação do

ferro feita pelo peróxido, porém em $\text{pH} = 1$ parte do excesso de peróxido presente pode se decompor em água e oxigênio, sendo que uma das maneiras possíveis de acompanhar esta decomposição é pela quantificação da formação de oxigênio no meio. Há pesquisas que demonstram que em baixas razões de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ a decomposição do peróxido quase não ocorre, de forma que o estudo detalhado da reação em função do pH se faz necessário para compreender as cinéticas de degradação dos efluentes (MORDECHAI, 2002).

A influência do pH na eficiência de degradação de compostos orgânicos já foi avaliada em diversos trabalhos, que observaram uma máxima eficiência de degradação na faixa de pH entre 2,5 e 3,0 (NOGUEIRA et al., 2007). Esta faixa limitada é decorrência da precipitação de compostos de Fe(III) em valores de pH acima de 3, o que diminui consideravelmente a sua interação com o peróxido de hidrogênio e, por consequência, há uma menor produção de $\bullet\text{OH}$. Abaixo de pH 2,5, a velocidade de degradação também diminui, apesar das espécies de Fe permanecerem solúveis, pois altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxil:



Esta estreita faixa de pH em que é máxima a eficiência da reação de Fenton é uma das grandes limitações de aplicação deste processo, devido a necessidade de ajuste de pH . Além disso, para ser descartado em corpos d'água é necessário neutralizar os resíduos após o tratamento (PAIVA et al., 2018).

Para superar a limitação com relação ao pH , algumas estratégias têm sido estudadas, como a utilização de complexos de ferro visando sua estabilização até valores de pH mais próximos da neutralidade. A utilização do processo Fenton com o ferro imobilizado em membranas ou outros suportes também apresenta algumas vantagens, como a reutilização do ferro, dispensando procedimentos de remoção de ferro que se fazem necessários de acordo com os limites de 15 mg L^{-1} deste metal impostos para o descarte de efluentes tratados (CONAMA, 2018).

2.5 UTILIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE FERRO PARA REAÇÕES DE FENTON

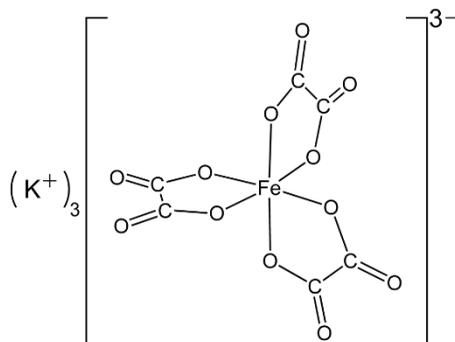
As fontes de ferro para o processo Fenton podem ser das mais variadas formas, sendo que a mais utilizada é o sulfato ferroso

(FAGUNDES, 2010). Mas, como visto anteriormente, a principal desvantagem deste processo para o tratamento de efluentes é a sua restrita faixa de pH, principalmente devido da precipitação de ferro em pHs mais elevados.

A utilização de ligantes orgânicos é um caminho para resolver este problema, pois tais ligantes permitem uma extensão na faixa de pH na qual o processo é eficiente, visto que estes podem gerar complexos de Fe(III) solúveis em pHs mais elevados, que podem resultar em melhores taxas de degradação em um meio mais neutro quando comparados aos sais iônicos (PAIVA et al., 2018). Na prática, a utilização de ligantes elimina etapas como a de acidificação e neutralização, o que contribui para a diminuição dos custos e permite a utilização do processo Fenton em larga escala. É também de conhecimento que o uso de ligantes aumenta a carga orgânica do sistema, porém algumas pesquisas afirmam que ocorre uma conversão completa dos mesmos à CO₂, não aumentando a carga líquida de carbono no sistema (PAIVA et al., 2018).

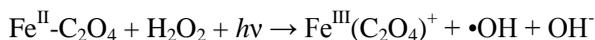
O ferrioxalato de potássio (Figura 3) é um complexo muito estudado para aplicações fotoquímicas e para processos foto-Fenton, nos quais há a presença de luz ultravioleta (NOGUEIRA et al., 2007).

Figura 3 – Estrutura química do ferrioxalato de potássio.



Pesquisas indicam que o uso deste complexo como fonte de ferro em processos foto-Fenton oxida o BTX (benzeno, tolueno e xileno), 1,4-dioxano e metil-*terc*-butil-éter com até 30 vezes mais eficiência do que os processos UV/H₂O₂ e UV/Fe²⁺/H₂O₂. Além disso, alguns compostos que são resistentes ao tratamento biológico, como o EDTA e alguns corantes, também podem ser degradados por um sistema contendo este complexo (EMILIO et al., 2002; APLIN; FEIZ; WHITE, 2001).

A presença de ferrioxalato no meio também suprime a absorção de irradiação ultravioleta e visível por intermediários formados durante a degradação de alguns compostos aromáticos. Na ausência de ferrioxalato, estes intermediários diminuem a foto-redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} e a fotólise do peróxido de hidrogênio (NOGUEIRA et al., 2007). Além disso, a fotólise do ferrioxalato também gera Fe(II)oxalatos que reagem rapidamente com o peróxido, formando radicais hidroxila:



Na presença deste complexo, portanto, há a geração contínua de íons Fe^{2+} que reagem com o peróxido formando novos radicais hidroxila e impedindo a formação de outros radicais decorrentes dos compostos orgânicos presentes nos efluentes. Além do ferrioxalato de potássio, outros complexos já foram alvo de estudos de pesquisas acadêmicas (MAGALHÃES, 2016; REYES et al., 2013; SILVA, 2007).

Estas pesquisas evidenciaram que há uma boa atividade de degradação de substratos em uma faixa mais ampla de pHs, porém os estudos com complexos de ferro ainda continuam escassos. Neste sentido, justifica-se a importância de desenvolver novos complexos de ferro com diferentes ligantes a serem utilizados nas reações de Fenton, a fim de tentar compreender como é possível aumentar a eficácia de degradação de efluentes a partir de alterações nos ligantes orgânicos coordenados ao centro metálico.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar três complexos de ferro, com diferentes efeitos eletrônicos nos ligantes utilizados, a fim de avaliar a influência destes ligantes na atividade dos complexos como catalisadores nas reações de Fenton.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os pró-ligantes CMFF, CMNF, CMTBF, 2pyprop, 3py-F, 3py-A e ligantes H_1L_1 , H_1L_2 , H_1L_3 .
- Caracterizar os ligantes através de análises espectroscópicas (espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear de carbono e de hidrogênio) e espectrometria de massas.
- Sintetizar complexos de ferro inéditos, empregando os ligantes sintetizados.
- Caracterizar os três complexos sintetizados por diferentes técnicas (espectroscopia no infravermelho, espectroscopia eletrônica UV-Vis, condutimetria, voltametria cíclica, e espectrometria de massas).
- Avaliar a atividade catalítica destes complexos nas reações de Fenton de degradação do corante Azul de Metileno através de diversos experimentos cinéticos.
- Testar o potencial oxidativo dos complexos frente à degradação de uma amostra de efluente real provinda de uma indústria têxtil.

4 METODOLOGIA

4.1. MATERIAIS E REAGENTES

Os seguintes reagentes, materiais, gases e solventes, empregados nas sínteses e análises, foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem purificação prévia: ácido clorídrico (Vetec), brometo de potássio de grau espectroscópico (Aldrich), sulfato de sódio anidro (Vetec), argônio 5.0 (White Martins), acetona PA (Vetec), acetonitrila PA (Vetec), acetonitrila de grau espectroscópico (Vetec), clorofórmio deuterado (Aldrich), clorofórmio PA (Vetec), diclorometano PA (Vetec), etanol absoluto (Vetec), éter etílico PA (Vetec), metanol PA (Vetec), acetona PA (Vetec), borohidreto de sódio (Aldrich), cianoborohidreto de sódio (Aldrich), hidróxido de sódio (Vetec), 3,5-di-terc-butil-2-hidroxibenzaldeído (Aldrich), 2-hidroxi-5-nitrobenzaldeído (Aldrich), p-cresol (Aldrich).

Foram purificados previamente os seguintes reagentes e solventes: cloreto de tionila, trietilamina, 2-piridilcarboxialdeído, 1,3-propanodiamina, ácido trifluoroacético, água (destilação simples à pressão reduzida).

4.2 MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO

4.2.1 Condutimetria

As medidas de condutividade molar dos complexos foram realizadas no aparelho MEAS 950, do Laboratório de Química Analítica do Departamento de Química – UFSC. Os complexos foram analisados em soluções de CH_3CN , com concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. O aparelho foi calibrado com uma solução padrão de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ cuja condutividade é de $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ em água a 25°C .

4.2.2 Espectrometria de massas (ESI-MS)

As análises de espectrometria de massas com ionização via eletrospray dos ligantes e complexos foram executadas em um equipamento Amazon - Ion Trap ESI-MS do Centro de Biologia Molecular (CEBIME) – UFSC. As análises foram realizadas a partir de soluções com solventes de grau MS, com concentração em torno de 500

nmol L⁻¹ e fluxo de 180 µL min⁻¹. A temperatura do capilar foi mantida entre 180 e 200 °C e a voltagem do capilar entre -400 e -500 V.

4.2.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de ¹H NMR e ¹³C NMR dos ligantes foram obtidos em um espectrômetro Bruker – AC 200 MHz, na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC. Os deslocamentos químicos (δ) de hidrogênio foram registrados em ppm utilizando como referência interna o tetrametilsilano (TMS, δ = 0,00 ppm), e empregando solventes deuterados.

4.2.4 Espectroscopia eletrônica (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta e visível foram obtidos para todos os complexos em um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Lambda 750, no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia do Departamento de Química – UFSC. As análises foram realizadas utilizando solventes de grau espectroscópico e cubetas de quartzo com capacidade para 1,0 mL e 1,0 cm de caminho óptico.

4.2.7 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 100, no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia do Departamento de Química – UFSC. As amostras sólidas foram analisadas na região de 4000 a 450 cm⁻¹ em pastilha de KBr de grau espectroscópico. Também foram realizadas análises com o módulo de refletância total atenuada (ATR), no qual as amostras foram colocadas diretamente sobre o cristal de seleneto de zinco e foram realizadas 8 varreduras no intervalo de 4000-550 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹.

4.2.8 Voltametria cíclica (VC)

O comportamento redox dos complexos foi investigado por voltametria cíclica em um potenciostato-galvanostato BAS (Bioanalytical Systems, Inc.) modelo Epsilon, no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia do Departamento de Química – UFSC. Nos experimentos realizados, foram utilizadas soluções aquosas dos

complexos, sob atmosfera de argônio, com perclorato de sódio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. A cela eletroquímica foi montada composta por três eletrodos, sendo estes o eletrodo de carbono vítreo (trabalho), um fio de platina (eletrodo auxiliar) e um eletrodo comercial de referência de Ag/AgCl (BASi).

A reversibilidade dos processos eletroquímicos foi analisada considerando os seguintes pontos (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2002):

Processos reversíveis:

- O módulo da diferença entre os potenciais de pico catódico e anódico ($\Delta E_p = |E_{pc} - E_{pa}|$) deve ser de 58 mV para processos reversíveis que transferem apenas $1 e^-$.
- A razão i_{pc} e i_{pa} deve ser aproximadamente igual a 1, sendo i_{pc} a corrente máxima catódica e i_{pa} a corrente máxima anódica.

Processos irreversíveis:

- Ao efetuar varreduras em diferentes velocidades os potenciais deslocam-se sempre para sentidos anódicos (E_{pa}) ou catódicos (E_{pc}) não se observando, geralmente, o pico de retorno.

4.2.9 Ponto de fusão (PF)

O ponto de fusão dos pró-ligantes sólidos foram determinados em um equipamento Buchi Melting Point B-540 no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia (LABINC) do Departamento de Química – UFSC.

4.2.10 Titulação espectrofotométrica

O equilíbrio de espécies dos complexos foi estudado através de uma titulação espectrofotométrica, no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia do Departamento de Química – UFSC. Os experimentos foram realizados em soluções de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1), que possui $\text{p}K_w = 15,19$ (MITRA; PETERS; SCOTT, 2007). Cada titulação foi realizada em uma cela termostatizada a $25,00 \pm 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$, controlada por um banho da Visomes Plus.

A variação de pH foi acompanhada através de um pHmetro da marca BEL, sendo que o pH foi ajustado através da adição manual de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, e de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Aliquotas de

aproximadamente 1 mL foram removidas a cada ponto e os espectros eletrônicos foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Lambda 750. Após cada leitura, a alíquota era devolvida para a cela termostatizada, a fim de evitar efeitos de diluição. As curvas foram ajustadas com um perfil sigmoidal e os valores de pK_a obtidos do ponto de inflexão deste.

4.2.11 Reações de Fenton

A atividade catalítica dos complexos nas reações de Fenton foi averiguada através de diferentes experimentos cinéticos, listados a seguir:

1. Determinação do pH ótimo para cinética.
2. Dependência da eficiência de reação de oxidação do azul de metileno com a concentração de H_2O_2 .
3. Avaliação do perfil cinético com o aumento da concentração do substrato azul de metileno.
4. Teste de reação com agente oxidante ozônio.
5. Avaliação qualitativa da razão máxima de azul de metileno/complexo.
6. Teste de oxidação de efluente industrial.

A reação de degradação do azul de metileno foi acompanhada em um espectrômetro UV-Vis Varian Cary pelo desaparecimento da banda de absorção máxima do corante em 665 nm, e soluções idênticas com exceção do complexo foram utilizadas como branco para desconsiderar a oxidação do corante pelo peróxido de hidrogênio através do software presente no equipamento. As constantes cinéticas também foram obtidas através do software. Condições:

1. $[Complexos] = 3,70 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[Azul \text{ de Metileno}] = 1,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[Tampões] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 9,79 \text{ mol L}^{-1}$; faixa de pH: 3,5-7,5 solução aquosa a 25 °C; $V_{finalcubeta} = 2 \text{ mL}$.
2. $[Complexos] = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[Azul \text{ de Metileno}] = 1,63 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[Tampões] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$; solução aquosa a 25 °C; pH= 5,16; $[H_2O_2] = 2,45 - 0,08 \text{ mol L}^{-1}$; $t = 60 \text{ min}$; $V_{finalcubeta} = 2 \text{ mL}$.

3. $[\text{Complexos}] = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Azul de Metileno}] = 1,63 \times 10^{-5} - 1,31 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Tampões}] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,16 \text{ mol L}^{-1}$; solução aquosa a 25 °C; pH= 5,16; t= 14 h.
4. $[\text{I}] = 1,54 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; pH= 6,0; $[\text{O}_3] = 1,77 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; t= 45 min.
5. $[\text{Complexos}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Azul de Metileno}] = 1,0 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Tampões}] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,16 \text{ mol L}^{-1}$; solução aquosa a 25 °C; pH= 5,16; t= 240 h.
6. A coleta do efluente industrial foi realizada na empresa MH-Tinturaira (Brusque-SC) no dia 07/04/2018 durante o período vespertino. A amostra foi retirada sem tratamentos prévios, havendo apenas a passagem da mesma por duas grades de retirada de resíduos sólidos grandes (Apêndice 1). No dia da coleta (sábado), a empresa estava com a capacidade de produção de tingimento reduzida para limpeza, cerca de 50% da produção normal, além das lavadoras que estavam trabalhando normalmente. Neste dia, a predominância de cores do efluente era preto, vermelho e azul marinho. A amostra foi armazenada ao abrigo de luz, e a análise foi realizada no dia 09/04/2018. A análise foi realizada nas mesmas condições de concentração de complexo e peróxido de hidrogênio que as cinéticas feitas com o corante Azul de Metileno. Não foi possível obter valores da concentração do efluente neste teste.
Condições: $[\text{Complexos}] = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Efluente}] = 500 \mu\text{L}$; $[\text{Tampões}] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,16 \text{ mol L}^{-1}$; solução aquosa a 25 °C; pH= 5,16; t= 60 min; $V_{\text{finalcubeta}} = 2 \text{ mL}$.

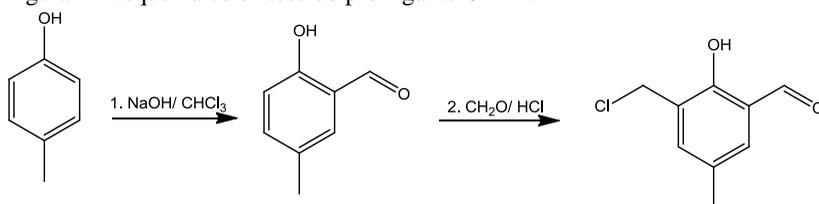
4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.3.1 Síntese dos pró-ligantes

4.3.1.1 Síntese do 2-clorometil-4-metil-6-formifenol – CMFF

O CMFF foi sintetizado em uma reação geral do Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, do Departamento de Química – UFSC. A reação ocorreu em duas etapas, conforme apresentado abaixo (Figura 4).

Figura 4– Esquema de síntese do pró-ligante CMFF.



A primeira etapa é conhecida como reação de Reimer-Tiemann e consiste em uma formilação do *p*-cresol para obter o 2-hidróxi-5-metilbenzaldeído. Em um balão de três bocas de 5,0 L equipado com um condensador e agitador mecânico, adicionaram-se 3 L de clorofórmio e 173,71 g de *p*-cresol (1,6 mol; 108,14 g mol⁻¹; 1,034 g mL⁻¹). O balão foi colocado em um banho com temperatura controlada entre 56 e 60 °C e, sob agitação, adicionaram-se 480 g de NaOH (12 mols, 40 g mol⁻¹) previamente dissolvidas em 300 mL de água destilada, em pequenas porções durante as 3 primeiras horas de reação. (*A adição do NaOH deve ser feita de forma muito lenta e cuidadosa, pois a reação é bastante exotérmica*). A mistura reacional foi mantida sob agitação e refluxo por mais uma hora e então se deixou resfriar até a temperatura ambiente.

A seguir, adicionou-se cerca de 1,5 L de água destilada e, ainda sob agitação, iniciou-se a acidificação com HCl concentrado até pH 2. A fase orgânica foi então separada, lavada com água destilada, seca com Na₂SO₄ anidro e o solvente foi evaporado à pressão reduzida. O óleo escuro resultante foi destilado à pressão reduzida com auxílio de uma coluna vigreux de 40 cm (55-65 °C). Obteve-se 100,0 g (0,73 mol; 136,15 g mol⁻¹) de 2-hidróxi-5-metilbenzaldeído (Hmb) como um sólido branco cristalino com rendimento de 46% em relação ao *p*-cresol. PF: 56 °C.

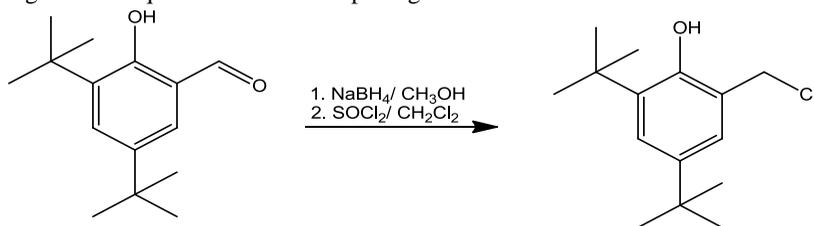
Na segunda etapa, o CMFF foi obtido pela reação de clorometilação do Hmb com formaldeído e ácido clorídrico. O procedimento foi realizado da seguinte maneira: em um balão de 1 L de três bocas, foram adicionados 32,0 g de 2-hidróxi-5-metilbenzaldeído (Hmb) (0,235 mol; 136,15 g mol⁻¹), 37,5 mL de formaldeído 37% (30,03 g mol⁻¹; 1,04 g mL⁻¹) e 125 mL de ácido clorídrico concentrado. A mistura reacional permaneceu sob agitação e refluxo durante 30 minutos e, em seguida, foi resfriada em banho de gelo, formando uma massa avermelhada compacta no fundo do balão. Esta massa foi triturada, filtrada sob vácuo e lavada com HCl concentrado, sendo que

nesta etapa, um óleo avermelhado é separado do sólido pela compactação do produto no funil. O sólido branco restante foi recristalizado em diclorometano e seco sob vácuo por 12 h. O sólido foi estocado sob argônio e em temperatura inferior a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Obtiveram-se 41,2 g (0,223 mol; $184,62\text{ g mol}^{-1}$) de CMFF, com 95% de rendimento em relação ao Hmb. PF: $95-96^{\circ}\text{C}$. O CMFF foi caracterizado IV e RMN ^1H (Apêndice 1).

Atenção: Durante essa reação pode-se formar como subproduto o composto bis-(clorometil)éter, que é altamente tóxico e comprovadamente um potente agente carcinogênico. Portanto, esta reação deve ser realizada em capela com boa exaustão, utilizando-se máscara e luvas, e todo material utilizado deve ser lavado com solução alcalina (por exemplo, etanol/água/KOH: 60 mL/40 mL/ 5 g) pois o bis-(clorometil)-éter é hidrolisado a formaldeído na presença de base. A solução reacional e todos os resíduos devem ser descartados somente após a correção do pH até 9,0.

4.3.1.2 Síntese do 2-clorometil-4,6-di-*tert*-butilfenol – CMTBF

Figura 5 – Esquema de síntese do pró-ligante CMTBF.



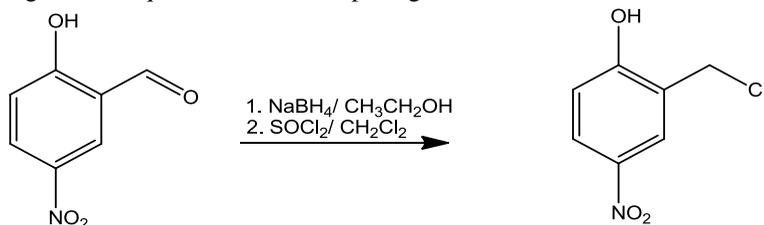
A primeira etapa de síntese do CMTBF iniciou-se com a redução do 3,5-di-*tert*-butil-2-hidroxibenzaldeído (50 mmol; 11,72 g; $234,34\text{ g mol}^{-1}$) com NaBH_4 (50 mmol; 1,89 g; $37,8\text{ g mol}^{-1}$) em 80 mL de metanol. A adição do agente redutor foi realizada lentamente sob banho de gelo, e após o término da adição a reação permaneceu por 4 h em agitação. Transcorrido este período, o solvente foi retirado através de pressão reduzida. O produto foi obtido na forma de um sólido branco, com rendimento de 85 %.

Após esta etapa, o produto (21,88 mmol; 5,15 g; $235,34\text{ g mol}^{-1}$) formado foi dissolvido em 60 mL de CHCl_3 e o SOCl_2 (dissolvido em 20 mL) foi adicionado, e a reação permaneceu em agitação por 24 h. O

solvente foi adicionado e retirado, através de pressão reduzida, várias vezes para retirada do excesso de SOCl_2 . Foi obtido um óleo rosado com 47,5% de rendimento, e foi caracterizado por IV e RMN ^1H (Apêndice 2).

4.3.1.3 Síntese do 2-clorometil-4-nitrofenol – CMNF

Figura 6 – Esquema da síntese do pró-ligante CMNF.

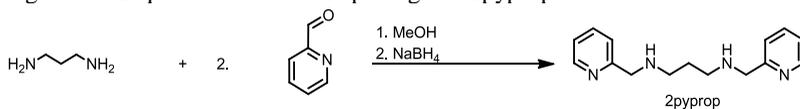


A primeira etapa de síntese do 2-clorometil-4-nitrofenol iniciou-se com a redução do 2-hidroxi-5-nitrobenzaldeído (6,03 mmol; 1,0103 g; $167,12 \text{ g mol}^{-1}$) com NaBH_4 (6,60 mmol; 0,250 g; $37,8 \text{ g mol}^{-1}$) em 20 mL de etanol. A adição do agente redutor foi realizada lentamente em banho de gelo, após o término da adição a reação permaneceu por 1 h em agitação. Transcorrido este período, o solvente foi retirado através de pressão reduzida e 40 mL de HCl 1 mol L^{-1} foram adicionados e o resíduo extraído com éter dietílico. O solvente foi evaporado, e o produto foi obtido na forma de um sólido amarelo com rendimento de 85 %.

Após esta etapa, o produto (5,00 mmol; 0,8406 g; $168,12 \text{ g mol}^{-1}$) formado foi dissolvido em 60 mL de CHCl_3 e o SOCl_2 (dissolvido em 20 mL) foi adicionado, e a reação permaneceu em agitação por 24 h. O solvente foi adicionado e rotaevaporado várias vezes para retirada do excesso de SOCl_2 , e um óleo amarelo com 24% de rendimento foi obtido como produto, sendo posteriormente caracterizado por IV e RMN ^1H (Apêndice 3).

4.3.1.4 Síntese do N,N'-bis(2-metilpiridil)-propano-1,3-diamina – 2pyprop

Figura 7 – Esquema de síntese do pró-ligante 2pyprop.

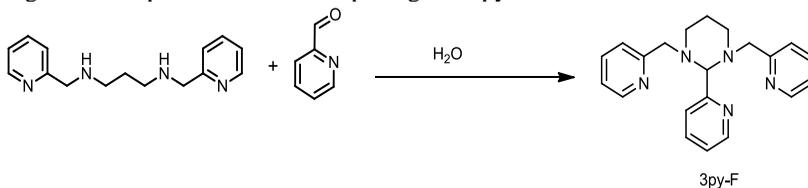


A amina 2pyprop foi obtida a partir da reação entre a 1,3-propanodiamina (52,56 mmol; 3,89 g; 4,37 mL, 0,89 g mL⁻¹, 74,08 g mol⁻¹) e o 2-piridilcarboxialdeído (105,12 mmol; 11,26 g; 10 mL; 1,126 g mL⁻¹; 107,11 g mol⁻¹). Dissolvidos em 50 mL de metanol, os reagentes foram mantidos por duas horas em refluxo à 80°C. Após este tempo, a imina foi reduzida lentamente com NaBH₄ (131,4 mmol, 4,97 g) sob banho de gelo. Em seguida, o meio reacional foi colocado em refluxo à 100 °C por 1 h.

Terminado este tempo, o pH da reação foi ajustado até 4 com a adição de HCl (4,0 mol L⁻¹) e, posteriormente, até 9 com NaOH (1,0 mol L⁻¹). Durante o ajuste, ocorreu a precipitação de um sólido branco, que foi filtrado à vácuo e descartado. O metanol foi retirado através de pressão reduzida e a fase aquosa foi extraída com CHCl₃ (3 x 50 mL). O produto foi obtido na forma de um óleo amarelo escuro, com rendimento de 85,5% e foi caracterizado por IV e RMN ¹H (Apêndice 4).

4.3.1.5 Síntese do 2-piridil-1,3-bis(2-piridilmetil)hexahidropiridina – 3py-F

Figura 8 – Esquema de síntese do pró-ligante 3py-F.



O composto 3py-F foi preparado a partir de uma reação de condensação do 2pyprop com o 2-piridilcarboxialdeído. A reação de ciclização foi realizada adicionando o 2-piridilcarboxialdeído (44,93 mmol; 4,81 g; 4,27 mL; 1,126 g mL⁻¹; 107,11 g mol⁻¹) e o 2pyprop

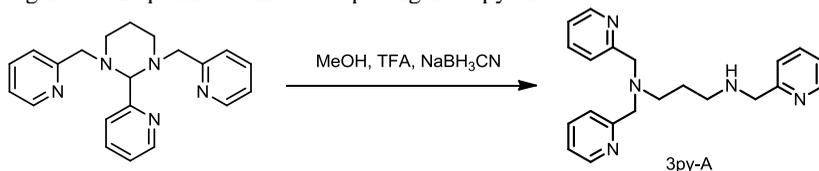
(44,93 mmol; 11,51 g; 256,17 g mol⁻¹) em água destilada. O sistema reacional permaneceu por 12 h em agitação. Transcorrido este tempo, o produto foi extraído com clorofórmio (3 x 25 mL). O solvente foi removido por pressão reduzida, e o óleo resultante foi recristalizado com acetona à quente. O 3py-F foi obtido com 42,6% de rendimento em relação ao 2pyprop e caracterizado por PF, IV e RMN ¹H (Apêndice 5).

PF: 128,4 – 130,3 °C. Literatura: 130,1 – 130,6 °C (TERRA, 2012).

4.3.1.6 Síntese do N,N,N'-tris(2-metilpiridil)-propano-1,3-diamina – 3py-A

Após ser isolado e caracterizado, o 3py-F sofreu uma reação de abertura do anel conforme apresentado na Figura 9.

Figura 9 – Esquema de síntese do pró-ligante 3py-A.



Para a abertura do anel, adicionou-se inicialmente 6,49 g do precursor 3py-F (18,81 mmol; 346,43 g mol⁻¹) em 60 mL de metanol. À esta solução, foram adicionados, sob agitação e banho de gelo, 2,90 mL de TFA (37,62 mmol; 114,08 g mol⁻¹; 4,29 g; 1,49 g mL⁻¹) e 1,40 g de NaBH₃CN (22,25 mmol; 62,84 g mol⁻¹). O sistema foi protegido com tubo secante e a agitação foi mantida por 24 h.

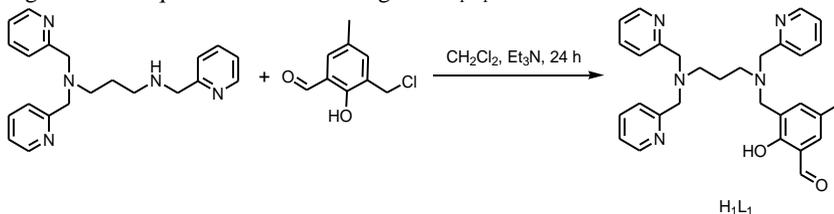
Após este tempo, foram adicionados 10 mL de NaOH 15% (m/v) e o sistema foi mantido por agitação por mais 3 h. Em seguida, o solvente foi removido sob pressão reduzida, e adicionou-se água destilada ao balão. Posteriormente, o produto foi extraído com CH₂Cl₂ (5 x 30 mL), e a fase orgânica foi separada e seca com sulfato de sódio anidro. O solvente foi removido sob pressão reduzida, restando um óleo amarelado com 95,2% de rendimento em relação ao 3py-F. O produto foi caracterizado por IV e RMN ¹H (Apêndice 6).

4.3.2 Síntese dos ligantes

4.3.2.1 Síntese do ligante N,N,N'-tris(2-metilpiridil)-N'(2-hidróxi-5-metilbenzaldeído)-propano-1,3-diamina – H₁L₁

O ligante H₁L₁ foi preparado a partir de uma reação S_N2 entre o 3py-A e o CMFF (Figura 10).

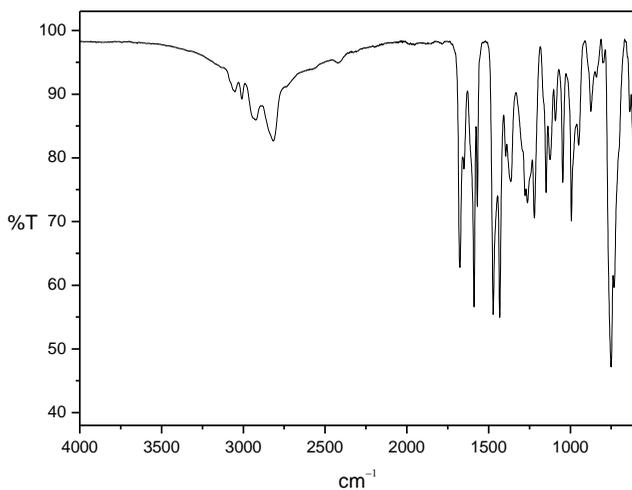
Figura 10 – Esquema de síntese do ligante H₁L₁.



Inicialmente, adicionou-se 0,56 g de CMFF (3,00 mmol; 184,03 g mol⁻¹) a um balão contendo 0,56 mL de trietilamina (4,00 mmol; 0,40 g; 0,726 g mL⁻¹; 101,1 g mol⁻¹) e 20 mL de CH₂Cl₂ sob agitação. A esta solução, adicionou-se lentamente 1,05 g de 3py-A (3,00 mmol; 347,46 g mol⁻¹), sendo que o sistema foi mantido sob banho de gelo durante toda a adição (aproximadamente 3 horas).

Após o término desta, o banho de gelo foi retirado e o sistema reacional permaneceu sob agitação até que se completassem 24 h de reação. Posteriormente, a mistura foi lavada com uma solução saturada de NaHCO₃ (10 x 25 mL) até a mesma se tornar límpida e incolor. A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidro e o solvente foi removido sob pressão reduzida, obtendo-se um óleo amarelo escuro com 94% de rendimento em relação ao 3py-A. O produto foi caracterizado por ESI-MS, IV, RMN ¹H e ¹³C.

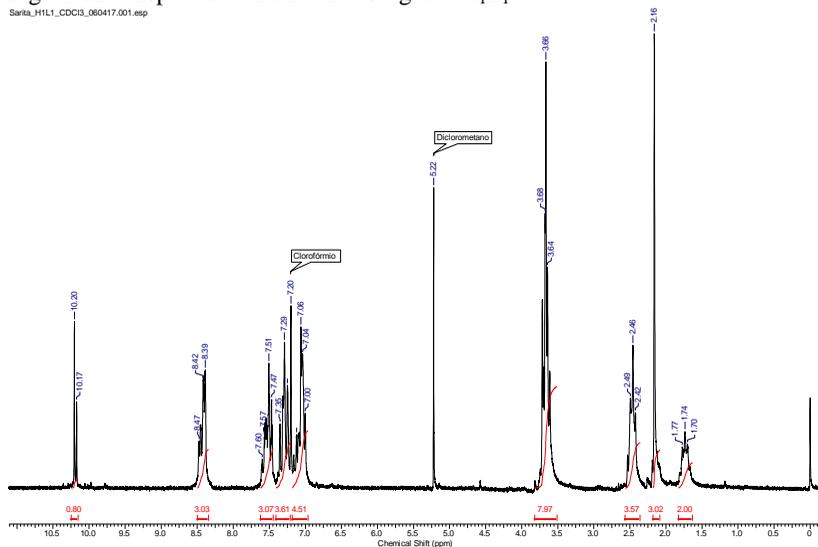
Figura 11 – Espectro na região do IV do ligante H_1L_1 .



IV (ATR), em cm^{-1} : ν (O-H) 3163; ν (C-H_{ar}-C-H_{alif}) 3054-2818; ν (C=O) 1661; ν (C=C e C=N) 1591-1561; δ (O-H) 1365; δ (C-O_{fenol}) 1225; δ (C-H_{ar}) 749.

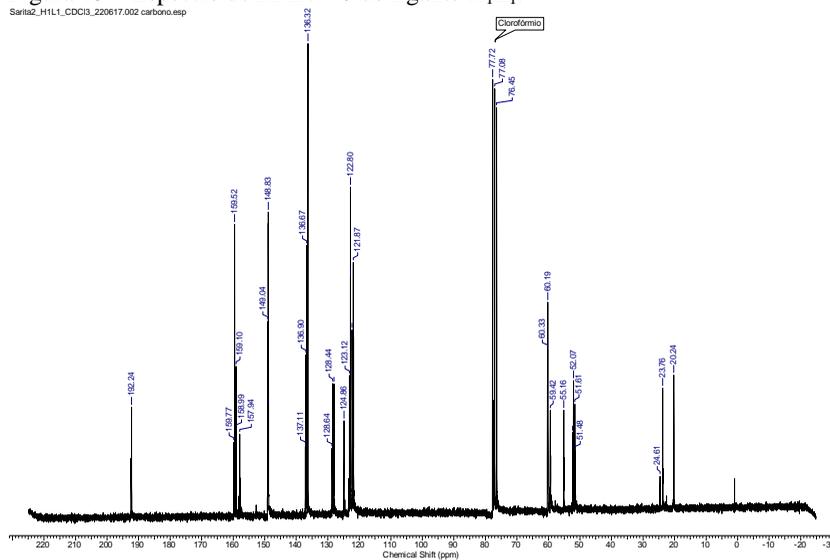
Figura 12 – Espectro de RMN 1H do ligante H_1L_1 .

Sariba_H1L1_CDCl3_060417.001.esp



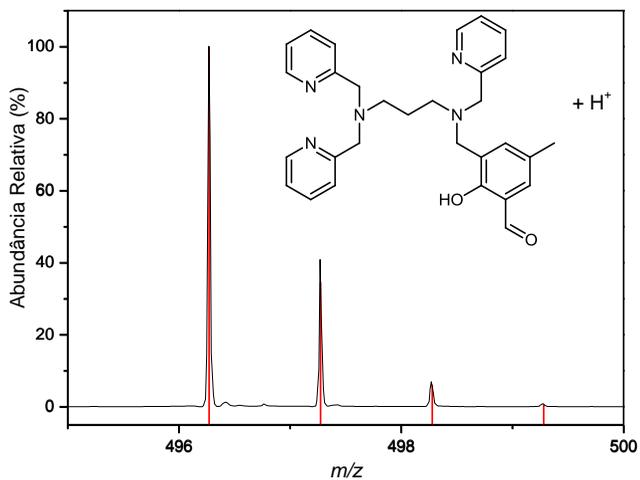
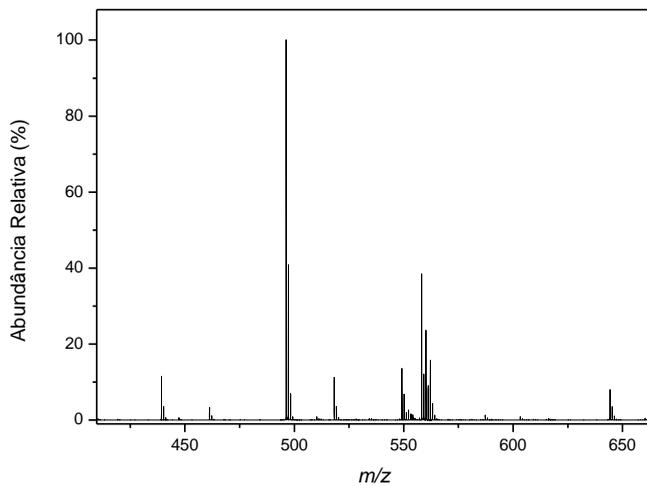
RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3), δ em ppm: 10,20 (s, 1H_{alif}); 8,47-8,39 (d, 3H_{ar}); 7,60-7,47 (m, 3H_{ar}); 7,35-7,20 (m, 4H_{ar}); 7,06-7,00 (m, 4H_{ar}); 3,68 (s, 2H_{alif}); 3,66-3,64 (s, 8H_{alif}); 2,49-2,42 (m, 4H_{alif}); 2,16 (s, 3H_{alif}); 1,77-1,70 (m, 2H_{alif}).

Figura 13 – Espectro de RMN ^{13}C do ligante H_1L_1 .



^{13}C NMR (200 MHz, CDCl_3), δ em ppm: 192,24 (1C-H_{ald}); 159,77-121,87 (14C-H_{ar} , 7C_{ar}); 60,33-51,48 ($6\text{C-H}_{2\text{alif}}$); 24,61 ($1\text{C-H}_{2\text{alif}}$); 20,24 ($1\text{C-H}_{3\text{alif}}$).

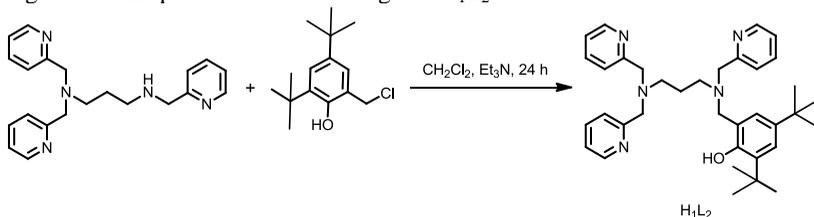
Figura 14 – Espectro de ESI-MS do ligante H_1L_1 em CH_3CN e sua respectiva simulação da distribuição isotópica com $m/z = 496,27$.



4.3.2.2 Síntese do ligante N,N,N' -tris(2-metilpiridil)- N' (2-metil-4,6-di-terc-butilfenol)-propano-1,3-diamina – H_1L_2

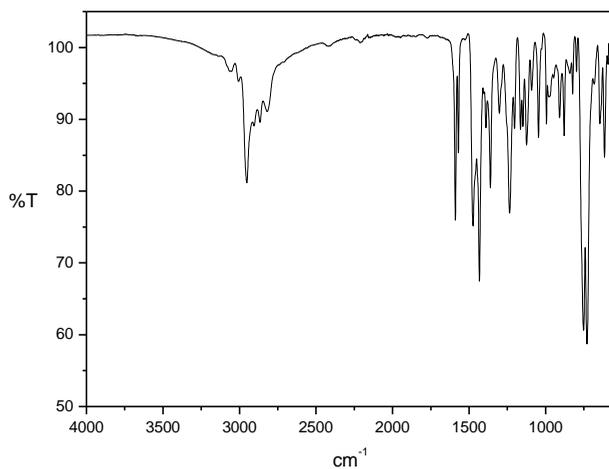
O ligante H_1L_2 foi sintetizado a partir de uma reação S_N2 entre o 3py-Ae o CMTBF, conforme esquema apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Esquema de síntese do ligante H_1L_2 .



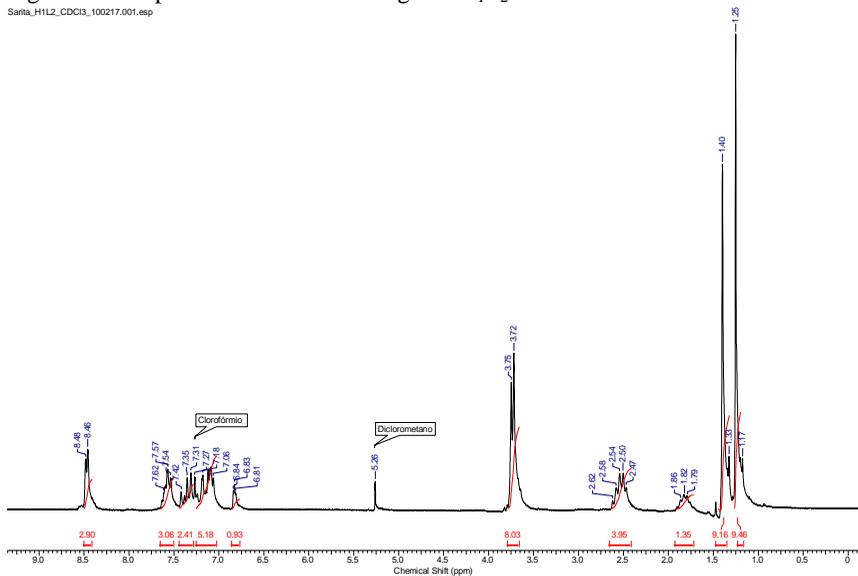
Inicialmente, adicionou-se 2,54 g de CMTBF (10,16 mmol; $254,80 \text{ g mol}^{-1}$) em 20 mL de CH_2Cl_2 contendo 1,53 mL de trietilamina (11 mmol; 1,11 g; $0,726 \text{ g mL}^{-1}$; $101,1 \text{ g mol}^{-1}$) sob agitação. A esta solução, foi adicionado, durante aproximadamente 3 horas, 3,53 g de 3py-A (10,16 mmol; $347,46 \text{ g mol}^{-1}$) sob banho de gelo.

Após o término da adição, o banho de gelo foi retirado e o sistema reacional permaneceu sob agitação por mais 24 horas. Posteriormente, a mistura foi lavada com solução saturada de $NaHCO_3$ por aproximadamente 10 vezes, até a fase aquosa se tornar límpida e incolor. A fase orgânica foi então separada, seca com Na_2SO_4 anidro, e o solvente foi removido sob pressão reduzida. Ao final, obteve-se um óleo amarelo com 84,3% de rendimento em relação ao 3py-A. O produto foi caracterizado por ESI-MS, IV, RMN 1H e ^{13}C .

Figura 16 – Espectro na região do IV do ligante H_1L_2 .

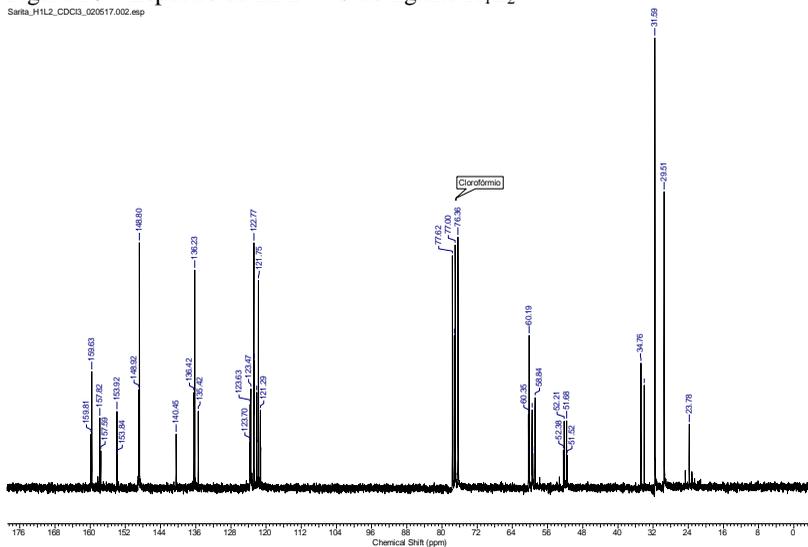
IV (ATR), em cm^{-1} : ν (O-H) 3161; ν ($C-H_{ar}$ - $C-H_{alif}$) 2958-2811; ν (C=C e C=N) 1469-1428; δ (O-H) 1356; δ ($C-O_{fenol}$) 1235; δ ($C-H_{ar}$) 732.

Figura 17 – Espectro de RMN ^1H do ligante H_1L_2 .



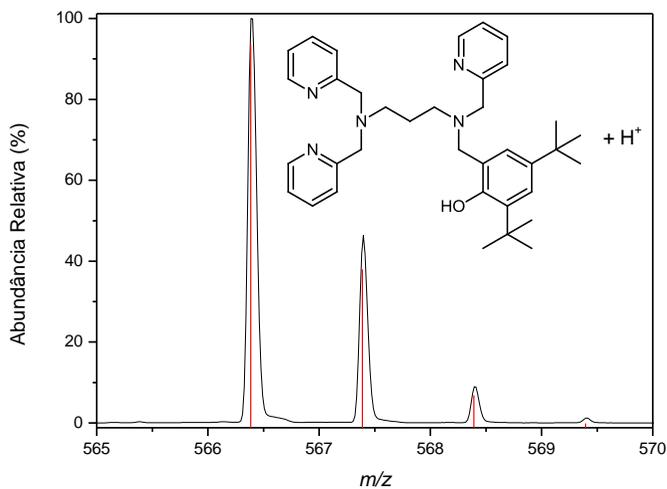
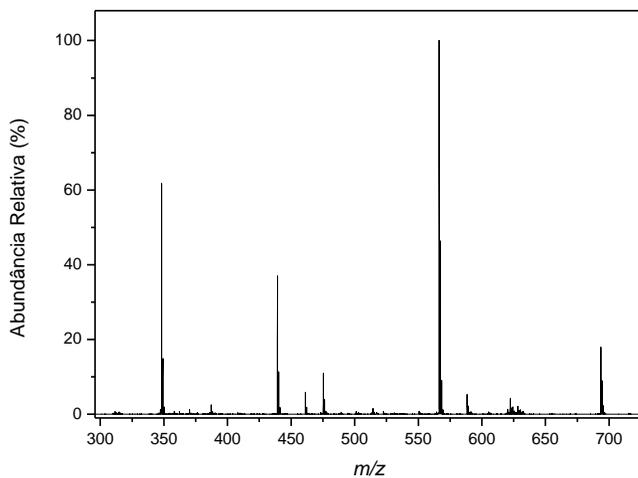
^1H NMR (200 MHz, CDCl_3), δ em ppm: 8,48-8,46 (d, 3H_{ar}); 7,62-7,54 (m, 3H_{ar}); 7,42-7,31 (m, 2H_{ar}); 7,18-7,06 (m, 5H_{ar}); 6,84-6,81 (s, 1H_{ar}); 3,75-3,72 (dd, 8H_{alif}); 2,62-2,47 (m, 4H_{alif}); 1,86-1,79 (m, 2H_{alif}).

Figura 18 – Espectro de RMN ^{13}C do ligante H_1L_2 .



^{13}C NMR (200 MHz, CDCl_3), δ em ppm: 159,81-121,29 (15C-H_{ar} , 5C_{ar}); 60,35-51,52 ($6\text{C-H}_{2\text{alif}}$); 34,76 (2C_{alif}); 31,59-29,51 ($1\text{C-H}_{3\text{alif}}$); 23,78 ($1\text{C-H}_{2\text{alif}}$).

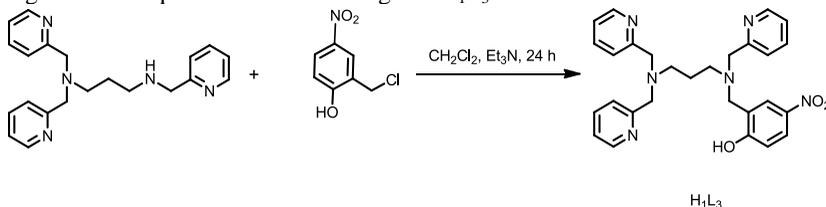
Figura 19 – Espectro de ESI-MS do ligante H_1L_2 em CH_3CN e sua respectiva simulação da distribuição isotópica com $m/z = 566,39$.



4.3.2.3 Síntese do ligante N,N,N'-tris(2-metilpiridil)-N'(2-metil-4-nitrofenol)-propano-1,3-diamina □ H₁L₃

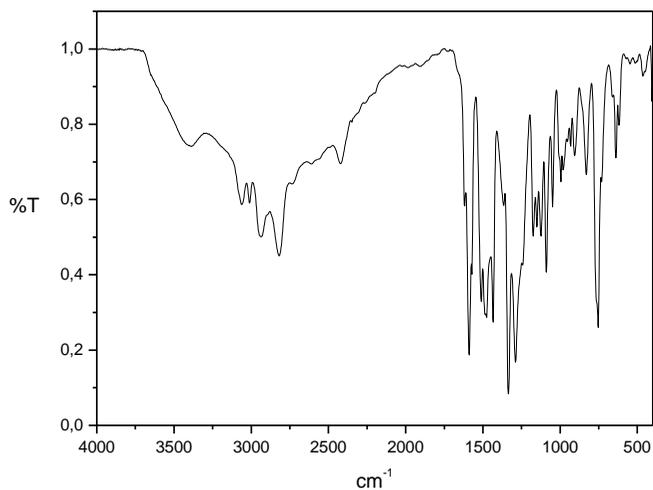
O ligante H₁L₃ foi preparado a partir de uma reação S_N2 entre o 3py-A e o CMNF (Figura 20).

Figura 20 – Esquema de síntese do ligante H₁L₃.



A síntese foi realizada a partir de 0,56 g do CMNF (8,03 mmol; 184,03 g mol⁻¹) dissolvidos em 20 mL de CH₂Cl₂ contendo 1,53 mL de Et₃N (10,16 mmol; 1,11 g; 0,726 g mL⁻¹; 101,1 g mol⁻¹) sob agitação. A esta solução foi adicionado lentamente o 3py-A (2,45 g; 7,05 mmol; 347,46 g mol⁻¹), por aproximadamente 3 horas. Durante este período, o sistema foi mantido sob banho de gelo, sendo que após o término da adição este foi retirado e a mistura permaneceu sob agitação por mais 24 horas.

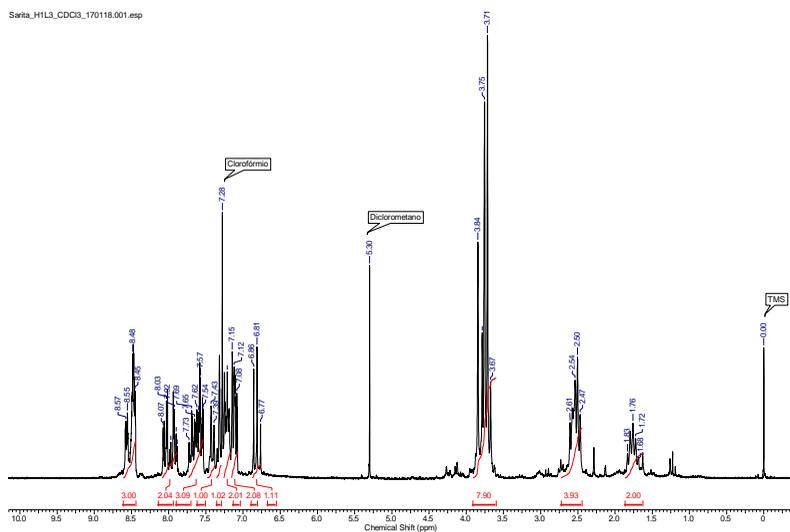
Em seguida, a mistura reacional foi lavada aproximadamente 10 vezes com alíquotas de 25 mL de solução saturada de NaHCO₃ até a fase aquosa se tornar límpida e incolor. A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidro, e após a remoção do solvente sob pressão reduzida, obteve-se um óleo amarelo escuro com 63% de rendimento em relação ao 3py-A. O produto foi caracterizado por ESI-MS, IV, RMN ¹H e ¹³C.

Figura 21 – Espectro na região do IV do ligante H_1L_3 .

IV (KBr), em cm^{-1} : ν (O-H) 3500; ν (C=N e C=C) 1615 – 1596; ν (C-H_{ar}-C-H_{alif}) 3054-281; ν 1450-1490 (C-H₃); δ (O-H) 1300; δ (C-O_{fenol}) 1250; ν (N-O₂) 1275; δ (C-H_{ar}) 640.

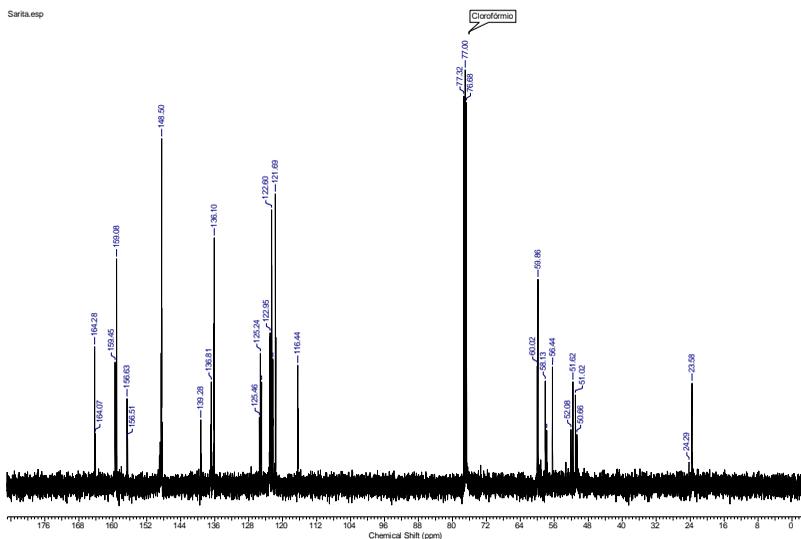
Figura 22 – Espectro de RMN 1H do ligante H_1L_3 .

Santia_H1L3_CDC03_170118.001.asp



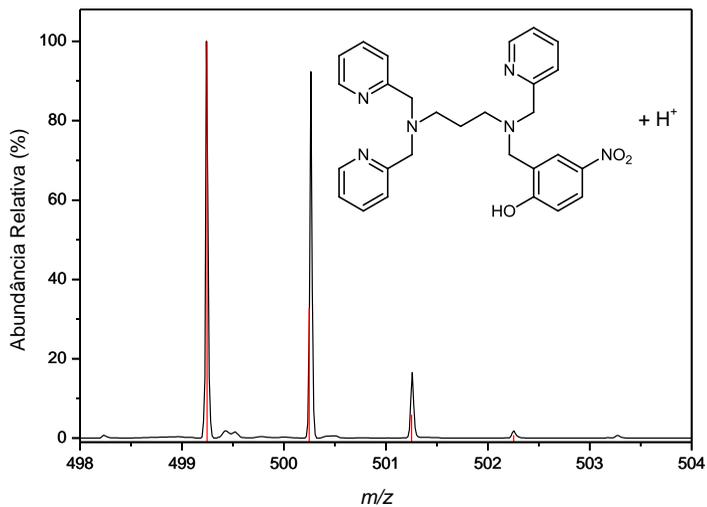
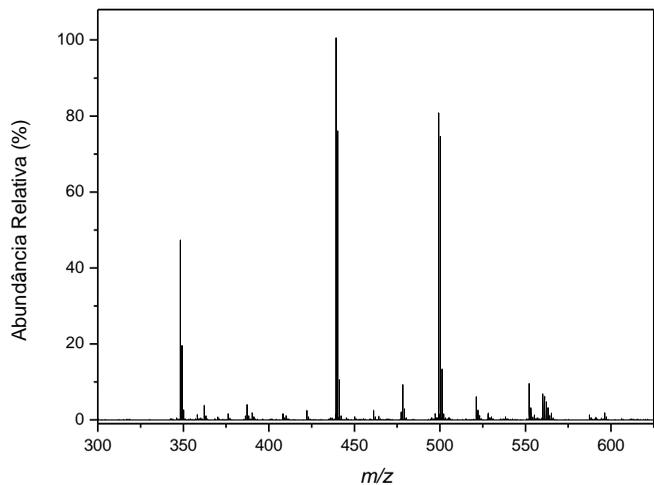
RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3), δ em ppm: 8,57-8,45 (d, 3H_{ar}); 8,07-7,92 (m, 2H_{ar}); 7,73-7,54 (m, 3H_{ar}); 7,43-7,08 (m, 6H_{ar}); 6,86-6,77 (m, 1H_{ar}); 3,84-3,67 (s, 8H_{alif}); 2,61-2,47 (m, 4H_{alif}); 1,83-1,68 (m, 2H_{alif}).

Figura 23 - Espectro de ^{13}C NMR em 200 MHz e CD_3Cl do composto H_1L_3 .



^{13}C NMR (200 MHz, CDCl_3), δ em ppm: 164,28-116,44 (15C-H_{ar} , 5C_{ar}); 60,02-50,66 ($6\text{C-H}_{2\text{alif}}$); 24,29 (2C_{alif}); 23,58 ($1\text{C-H}_{2\text{alif}}$).

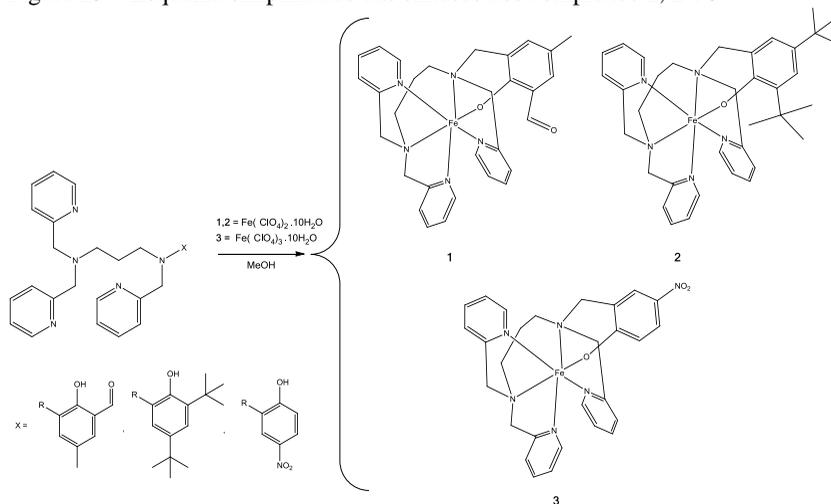
Figura 24 – Espectro de ESI-MS do ligante H_1L_3 em CH_3CN e sua respectiva simulação da distribuição isotópica com $m/z = 499,24$.



4.3.3 Sínteses dos complexos mononucleares de ferro

Todos os complexos foram sintetizados através da metodologia, esquematizada na Figura 25.

Figura 25 – Esquema simplificado das sínteses dos complexos **1**, **2** e **3**.



A síntese foi realizada a partir da adição de 1 equivalente dos ligantes previamente solubilizados em metanol em uma solução, também metanólica, de 1 equivalente de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($362,844 \text{ g mol}^{-1}$) para os complexos **1** e **2**, e para o complexo **3** o mesmo sal com Fe no estado de oxidação +3 foi utilizado.

Após a adição da solução dos ligantes ao sistema, houve a precipitação dos complexos que, em todos os casos, foi acompanhada por uma mudança na coloração do sistema reacional, que era marrom e tornou-se esverdeada. Posteriormente, as misturas reacionais foram filtradas, obtendo-se compostos verdes escuros com diferentes porcentagens de rendimento, apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Rendimento das sínteses dos complexos de ferro.

Complexo	Rendimento (%)
FeH_1L_1 (1)	62
FeH_1L_2 (2)	70
FeH_1L_3 (3)	57

Todos os compostos foram caracterizados via espectroscopia IV, ESI-MS, espectroscopia eletrônica UV-Vis, voltametria cíclica, condutimetria e titulação espectrofotométrica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, são apresentadas as discussões relativas às sínteses e caracterizações dos ligantes e dos complexos, que envolvem uma grande variedade de métodos físicos e químicos, tanto no estado sólido quanto em solução, bem como a atividade catalítica dos complexos nas reações de Fenton.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES

5.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Em todas as etapas de síntese dos ligantes e pró-ligantes, os produtos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, e os espectros em conjunto com as outras análises possibilitaram o acompanhamento da formação dos compostos em cada etapa de reação. As principais bandas dos pró-ligantes foram atribuídas conforme apresentado na Tabela 3, e a discussão a respeito das bandas dos ligantes está a seguir.

Tabela 3 – Principais bandas e atribuições dos espectros no IV para os os precursores dos ligantes.

Atribuições	CMFF	CMTBF	CMNF
ν (O-H _{fenol})	3500	3520	3311
ν (C-H _{ar} e C-H _{alif})	3023-2850	2962-2870	(KBr)
ν (C=O)	1661	-	-
δ (O-H _{fenol})	1371	1361	1300
ν (C-O _{fenol})	1249	1254	1250
δ (C-H _{ar})	786	761	640
ν (C-Cl)	665	614	625
ν (N-O ₂)	-	-	1275

Para os ligantes, inicialmente é realizada a formação do 2pyprop, que pode ser caracterizado no IV principalmente pela banda de amina secundária, e pelo não aparecimento das bandas de estiramento da carbonila e da amina primária que estão presentes nos reagentes.

As aminas primárias e secundárias fornecem picos pronunciados na região de 3300-3500 cm⁻¹, originários de vibrações axiais de

estiramento N–H livres. A amina primária fornece dois picos pronunciados originários do estiramento simétrico e assimétrico das duas ligações N–H, e a amina secundária origina apenas uma absorção de estiramento. Para o 2pyprop, a deformação axial simétrica aparece em 3294 cm^{-1} . Nas aminas secundárias alifáticas, é possível observar com dificuldade a banda de deformação angular entre $1650\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$, sendo que o espectro do 2pyprop apresentou uma deformação angular em 1588 cm^{-1} (SILVERSTEIN, 1994).

Na próxima etapa de síntese, ocorre a formação do 3py-F, que pôde ser evidenciada por esta técnica pelo desaparecimento da banda de amina secundária presente no precursor 2pyprop, visto que as aminas terciárias não absorvem nesta região do espectro. Novamente, o não aparecimento da banda de estiramento C=O indica que todo aldeído reagiu para a formação do produto. A terceira etapa da rota sintética dos ligantes é a que apresenta menores distinções entre produto e reagente pela técnica de espectrometria no infravermelho. Por esta técnica, a maneira mais significativa de acompanhar a formação do 3py-A é pelo surgimento da banda de amina secundária, que foi caracterizada em 3299 cm^{-1} (SILVERSTEIN, 1994).

Na obtenção do ligante H_1L_1 , ocorreu o surgimento de algumas bandas características. A primeira é a de estiramento axial C=O, que aparece comumente em aldeídos na região de $1740\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$, porém a presença de insaturação conjugada, como nos aldeídos α,β -insaturados reduz a frequência de absorção da carbonila para aproximadamente $1710\text{--}1685\text{ cm}^{-1}$. No ligante H_1L_1 , a banda de estiramento axial C=O foi caracterizada em 1661 cm^{-1} . Outra banda característica é a de deformação axial O-H do fenol presente no ligante, a qual foi caracterizada em 3163 cm^{-1} . Os fenóis também absorvem em outras duas áreas, $1390\text{--}1330\text{ cm}^{-1}$ e $1260\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$. Estas bandas resultam aparentemente da interação entre a deformação angular de O-H e a deformação axial de C-O. No ligante H_1L_1 , estas bandas foram caracterizadas respectivamente em 1365 e 1225 cm^{-1} . Para o ligante H_1L_2 , a diferença entre seu espectro e o 3py-A é o surgimento das bandas do fenol, caracterizadas em 3161 ; 1356 ; e 1235 . E para o ligante H_1L_3 além do surgimento das bandas do fenol em 3500 ; 1300 ; e 1250 cm^{-1} , há também a banda proveniente do NO_2 , que aparecem em 1275 cm^{-1} , e em $1450\text{--}1490\text{ cm}^{-1}$ está a banda dos substituintes *terc*-butil.

5.1.2 Ressonância magnética nuclear de ^1H e de ^{13}C (RMN ^1H e RMN ^{13}C)

Em todas as etapas de síntese orgânica deste trabalho, os ligantes e pró-ligantes foram caracterizados por RMN ^1H , e a partir das informações obtidas através desta técnica foi possível caracterizar cada produto reacional de acordo com o deslocamento químico e a quantidade de hidrogênios distintos dos compostos sintetizados.

Os pró-ligantes CMFF, CMTBF, e CMNF possuem estruturas bastante similares, porém com substituições diferentes no anel aromático, de forma que analisando alguns sinais é possível diferenciá-los. Por exemplo, para o CMFF o hidrogênio da função aldeído em 8,59 ppm, para o CMTBF os sinais dos hidrogênios metílicos em 1,21 e 1,07 ppm são as maiores diferenças em relação ao CMNF.

Para o precursor 2pyprop, o RMN ^1H foi usado com o intuito de certificar que o produto foi formado e de que não houve excesso de reagentes no composto final. Além disso, a principal utilização foi para confirmar a redução da imina, o que pode ser feito pela identificação dos quatro hidrogênios singletes ligados ao carbono vizinho do nitrogênio em 3,75 ppm. Se a redução não tivesse ocorrido, a área correspondente a estes hidrogênios seria igual a 2,0.

No RMN ^1H do precursor 3py-F, ocorreu um aumento de sinais na região aromática, em relação ao do 2pyprop, devido à presença de mais uma piridina, que possui ambiente químico distinto aos das outras duas piridinas. Também há o surgimento do sinal em 4,01 ppm do hidrogênio singlete que fecha o anel de seis membros formado no 3py-F. Após a reação de abertura do anel, a mudança de CH para CH_2 é a principal evidência de que o produto 3py-A foi formado, este sinal foi observado em 3,91-3,88 ppm. É importante ressaltar que os hidrogênios ligados a nitrogênios, oxigênios e enxofre não são hidrogênios que servem como caracterização uma vez que podem sofrer ligações de hidrogênio, e as regiões de deslocamento dependem da concentração, solvente e temperatura (SILVERSTEIN, 1994).

Para o ligante H_1L_1 , o surgimento dos sinais característicos da metila e do aldeído foram identificados respectivamente em 2,16 e 10,20 ppm. Esta distinção de deslocamento é relativa à blindagem da nuvem eletrônica dos átomos vizinhos sofrida pelos hidrogênios. O hidrogênio do aldeído sofre uma blindagem muito grande devido à proximidade com o átomo de oxigênio, os hidrogênios seguintes no espectro são os hidrogênios vizinhos do nitrogênio nas piridinas, que também sofrem

grande blindagem e aparecem deslocados dos outros aromáticos (8,47-8,39 ppm). A região aromática é bastante rica em elétrons e por este motivo o deslocamento químico dos hidrogênios desta região é maior do que dos hidrogênios da região alifática. Para o ligante H_1L_2 , as metilas de 1,40-1,25 ppm é a característica que mais o difere dos outros dos ligantes H_1L_1 e H_1L_3 (SILVERSTEIN, 1994).

Existem diferenças entre as espectroscopias de carbono e hidrogênio, a começar pelo fato de que o núcleo de ^{12}C não é magneticamente ativo (número de spin igual a zero), diferentemente dos núcleos de ^{13}C e 1H que possuem número de spin igual a $1/2$. Entretanto, a abundância do ^{13}C é apenas 1,1% da de ^{12}C e sua sensibilidade apenas 1,6% da de 1H . Por estes motivos, esta análise necessita de mais tempo e de uma maior concentração da amostra em relação ao RMN 1H . Outra diferença é que nos espectros de 1H existe uma relação entre as áreas dos picos integrados e o número de hidrogênios, isto porque existe tempo suficiente entre os pulsos para que a relaxação aconteça. Entretanto, nos espectros de ^{13}C , os tempos de relaxação dos núcleos variam muito, eles não relaxam igualmente entre os pulsos, e as áreas dos sinais integrados não correspondem ao número de núcleos (SILVERSTEIN, 1994).

Apenas os ligantes finais foram caracterizados por esta técnica. Para o ligante H_1L_1 , foi possível observar como características principais o carbono da função aldeído que aparece no maior deslocamento químico da molécula (192,24 ppm), e o carbono da metila que apresenta menor blindagem (20,24 ppm). Também é possível distinguir a área dos carbonos aromáticos em maior deslocamento químico (159,77-121,87 ppm) da área pertencente aos carbonos alifáticos (60,33-51,48 ppm). A quantidade de sinais encontrados não corresponde exatamente ao número de carbonos da molécula, pois alguns deles possuem equivalência de deslocamento químico por possuírem ambientes eletrônicos iguais. Os espectros de RMN ^{13}C dos ligantes H_1L_2 e H_1L_3 também apresentam grande quantidade de sinais na região aromática, e os sinais provenientes dos carbonos alifáticos, se distinguindo pela presença dos sinais atribuídos ao grupamento *terc*-butil em 31,59-29,51 ppm e a ausência de sinais da metila ou do *terc*-butil no caso do ligante H_1L_3 .

5.1.3 Espectroscopia de massas

A espectrometria de massas é uma técnica de impacto de elétrons, onde o resultado é um espectro dos íons da molécula separados na base da razão massa/carga. A espectrometria de massas foi realizada apenas com os ligantes finais e os complexos. O evento mais simples que ocorre em um espectro de massas é a remoção de um elétron da molécula isolada, formando o íon molecular como pico de maior intensidade. No íon molecular pode-se imaginar a carga deslocalizada ou localizada em heteroátomos (SILVERSTEIN, 1994).

Para o ligante H_1L_1 , o pico de maior intensidade tem razão $m/z = 496,26$, que corresponde ao íon da espécie molecular protonada $[M+H^+]$. Em um espectro de massas, além das moléculas com a composição dos isótopos mais abundantes, há as espécies moleculares com os isótopos menos abundantes, como por exemplo, ^{15}N , ^{13}C , 2H e ^{17}O . Por isso, a distribuição isotópica simulada através do software “*mMass*” possui, além do pico do íon molecular, os picos com razão $m/z = 497,27$, $498,27$ e $499,27$. Estes picos são referentes aos isótopos encontrados na composição do ligante, e foram coincidentes com o espectro experimental, confirmando que o ligante foi obtido através da síntese.

O mesmo ocorre para os ligantes H_1L_2 e H_1L_3 , o pico de maior intensidade tem $m/z = 566,39$ e $499,24$ respectivamente, e correspondem as espécies moleculares protonadas. Suas distribuições isotópicas também foram simuladas conforme as figuras 19 e 24.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS

5.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada também para a caracterização dos complexos, assim foi possível obter informações a respeito da formação e ambiente de coordenação dos mesmos. Neste caso, as informações mais relevantes são as diferenças de deslocamento e intensidade das bandas dos grupos funcionais do ligante livre e do complexo, sendo assim possível concluir se houve a coordenação do ligante ao íon metálico. Os ligantes sintetizados podem se coordenar de diversas formas ao centro metálico, através de seus átomos N,O-doadores presentes, considerando as preferências de geometria do metal. Quando o espectro de IV é analisado detalhadamente, algumas informações a respeito da coordenação dos

átomos podem ser retiradas do gráfico, isto ocorre porque ao coordenarem-se ao metal, os átomos enfraquecem suas ligações adjacentes que formam a banda, gerando os deslocamentos. As principais bandas encontradas e seus deslocamentos estão apresentados nas Figuras 26, 27, e 28 e Tabelas 4, 5 e 6.

Tabela 4 – Principais bandas e atribuições dos espectros no IV para o H_1L_1 e complexo 1.

Atribuições	Ligante (cm^{-1})	Complexo (cm^{-1})
ν (O-H _{fenol})	-	3502
ν (C-H _{ar} e C-H _{alif})	3054-2818	3239-3084
ν (C=O)	1661	1613
ν (C=N e C=C)	1591-1561	1566-1528
δ (O-H _{fenol})	1365	1303
ν (C-O _{fenol})	1225	1223
δ (C-H _{ar})	749	766

Figura 26 – Espectros no IV do H_1L_1 e complexo 1 sobrepostos para comparação.

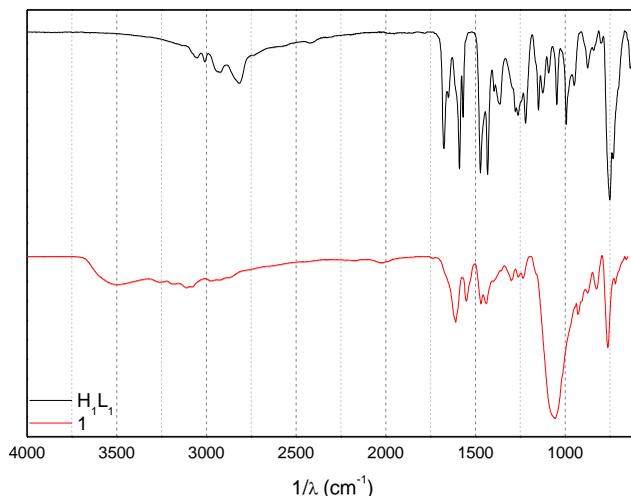


Tabela 5 – Principais bandas e atribuições dos espectros no IV para o H_1L_2 e complexo 2.

Atribuições	Ligante (cm^{-1})	Complexo (cm^{-1})
ν (O-H _{fenol})	-	-

ν (C-H_{ar} e C-H_{alif})	2958-2811	2954-2810
ν (C=N e C=C)	1479-1428	1469-1427
δ (O-H_{fenol})	1356	1348
ν (C-O_{fenol})	1235	1238
δ (C-H_{ar})	611	611

Figura 27 – Espectros no IV do H₁L₂ e complexo 2 sobrepostos para comparação.

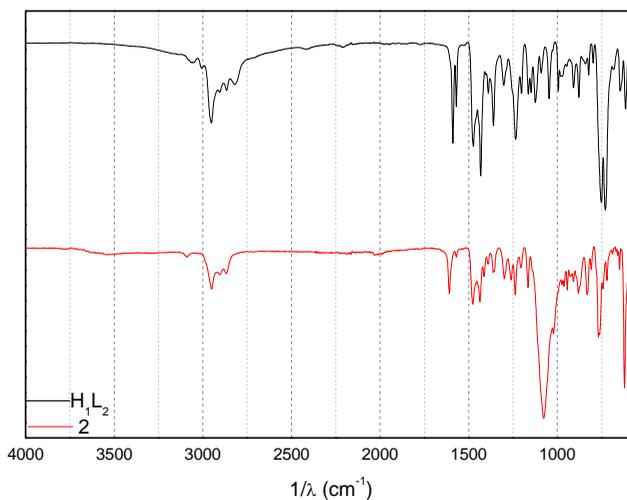
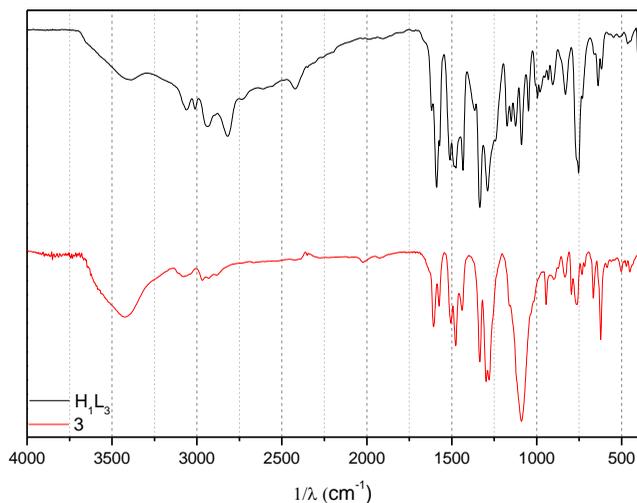


Tabela 6 – Principais bandas e atribuições dos espectros no IV para o H₁L₃ e complexo 3.

Atribuições	Ligante (cm⁻¹)	Complexo (cm⁻¹)
ν (O-H_{fenol})	3397	3423
ν (C-H_{ar} e C-H_{alif})	2821-2953	2882-2973
ν (C=N e C=C)	1424-1515	1429-1510
δ (O-H_{fenol})	1334	1329
ν (C-O_{fenol})	1288	1283
δ (C-H_{ar})	754	627

Figura 28 – Espectros no IV do H_1L_3 e complexo 3 sobrepostos para comparação.



A frequência em uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e das geometrias dos mesmos. Quando estes átomos se coordenam ao metal simultaneamente enfraquecem suas ligações com os outros átomos, e como ligações mais fracas se deformam com maior facilidade, uma menor frequência precisa ser fornecida para que essas ligações vibrem. As posições das bandas no espectro de infravermelho são geralmente apresentadas em número de onda (cm^{-1}), sendo esta unidade proporcional à energia de ligação (SILVERSTEIN, 1994).

Na estrutura proposta para os complexos, os átomos de nitrogênio das aminas e piridinas, e também os oxigênios fenólicos estão coordenados ao ferro, em estado sólido. Os espectros dos complexos **1** e **2** foram realizados com módulo acoplável ATR, não utilizando pastilhas de KBr e diminuindo a quantidade de água presente no espectro, já o espectro do complexo **3** foi realizado utilizando pastilha de KBr.

Para o complexo **1** e **3**, foi possível observar a banda de deformação axial O-H, indicando que no estado sólido, há espécies dos complexos nas quais o fenol permanece protonado, enquanto que para o complexo **2** não foi possível evidenciar esta deformação. Para o complexo **3**, esta banda aparece em números de onda muito parecidos para o ligante e complexo, isto pode ocorrer quando a coordenação

acontece na posição apical não dando efeitos tão pronunciados na força da ligação O-H. Outra banda interessante de ser analisada é a da ligação C=N da piridina, que é enfraquecida quando o nitrogênio se coordena ao metal, de forma que esta banda é deslocada para um menor número de onda no complexo em relação ao ligante, indicando a coordenação do nitrogênio ao ferro, o que ocorreu para os três complexos.

5.2.3 Voltametria cíclica (VC)

O comportamento eletroquímico dos complexos foi investigado via voltametria cíclica devido à importância do potencial redox em processos de transferências de elétrons, principalmente em sistemas catalíticos. As Figuras 29, 30 e 31 apresentam os voltamogramas cíclicos dos complexos **1**, **2** e **3**, respectivamente.

Figura 29 – Voltamograma cíclico para o complexo **1** em H₂O. [1] = $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. Eletrodo de trabalho: Carbono vítreo. Referência: Ag/AgCl. Auxiliar: Fio de platina. Eletrólito de suporte: NaClO₄ 0,1 mol L⁻¹.

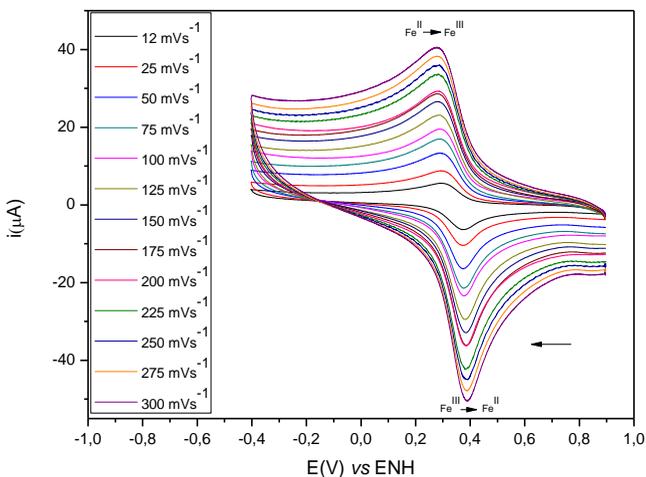


Figura 30 – Voltamograma cíclico para o complexo **2** em H₂O. [2] = 1,0x10⁻³ mol L⁻¹. Eletrodo de trabalho: Carbono vítreo. Referência: Ag/AgCl. Auxiliar: Fio de platina. Eletrólito de suporte: NaClO₄ 0,1 mol L⁻¹.

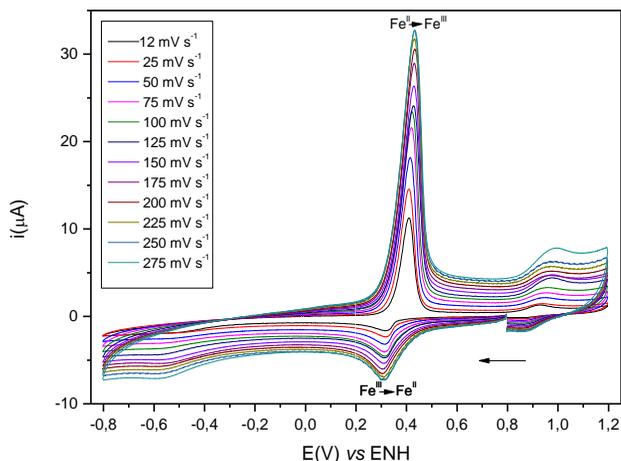
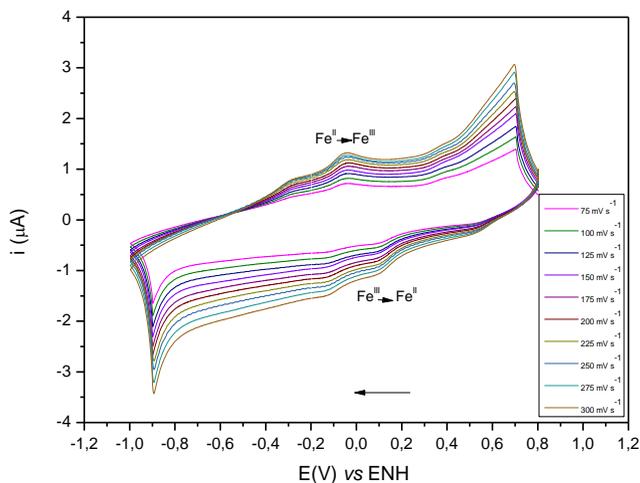


Figura 31 – Voltamograma cíclico para o complexo **3** em H₂O. [3] = 1,0x10⁻³ mol L⁻¹. Eletrodo de trabalho: Carbono vítreo. Referência: Ag/AgCl. Auxiliar: Fio de platina. Eletrólito de suporte: NaClO₄ 0,1 mol L⁻¹.



Como pode ser observado nos voltamogramas acima, todos os complexos apresentaram os processos de oxidação e de redução do par $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$. O complexo **1** possui um processo muito próximo ao reversível de oxidação e redução $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$, porém a diferença no ΔE_p e a proporção I_{p_a}/I_{p_c} (Tabela 6) não correspondem aos valores de reversibilidade presentes na literatura (SKOOG, 2006). Já os complexos **2** e **3** apresentam sistemas *quasi*-reversíveis muito característicos, além de um processo de oxidação acima de 1,0 V decorrentes dos processos centrado no ligante. Para o complexo **2**, o pico de redução do complexo possui uma intensidade pequena quando comparado ao de oxidação, o que corrobora com a titulação UV-Vis deste complexo com o oxidante Ce^{IV} , que demonstra um equilíbrio de espécies deslocado para a espécie Fe^{II} .

A Tabela 6 traz os dados eletroquímicos dos compostos **1**, **2** e **3**.

Tabela 6 – Dados eletroquímicos dos compostos 1, 2 e 3.

Complexo	$E_{p_{a1}}$	$E_{p_{c1}}$	$E_{1/2}$	I_{p_a}/I_{p_c}	$E_{p_{a2}}$	$E_{p_{c2}}$
	(V) vs ENH	(V) vs ENH			(V) vs ENH	(V) vs ENH
1	0,28	0,39	0,33	0,80	-	-
2	0,43	0,31	0,37	4,52	0,99	-
3	-0,04	0,08	-0,06	1,18	-0,27	-1,48

Como observado nos dados acima, as alterações nos ligantes influenciam no potencial redox dos complexos. Como regra geral, os substituintes eletroretiradores facilitam a redução do centro metálico, e dificultam a oxidação do mesmo, e o contrário ocorre para os eletrodoadores. O parâmetro sigma, proveniente da equação de Hamett, pode ser utilizado para compreender os efeitos eletrônicos do ligante sob a oxidação do centro metálico. O parâmetro sigma, também chamado de constante total do substituinte, varia com a mudança da posição do mesmo para as posições *meta* e *para*, uma vez que a posição *orto* é impedida estericamente, não permitindo a correlação linear da energia livre (ROSA, 2012).

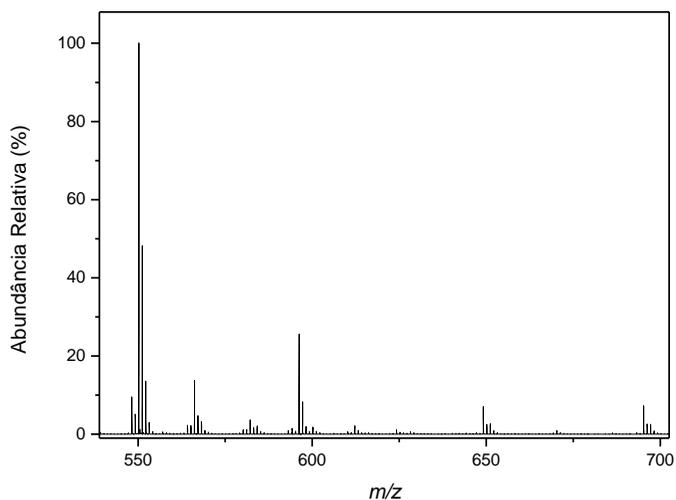
O complexo **1** possui um grupo metila na posição *para* ao oxigênio fenólico e um aldeído *orto* a este oxigênio, a constante do substituinte para o grupo metila é -0,17. O complexo **2** possui grupos *terc*-butila nestas duas posições, sendo a constante -0,20 para o grupo na posição *para*. No complexo **3** o grupo nitro está *para* ao oxigênio fenólico, tendo o valor de 0,78 como constante do substituinte. A correlação dos valores de $E_{1/2}$ dos complexos com os parâmetros dos

substituintes não segue a tendência esperada, isto pode ocorrer devido a influência das posições *orto* dos complexos **1** e **3**. Além disso, conforme o pH de dissolução dos complexos, **3** (6,92), **2** (5,64) e **1** (5,36), acredita-se que o fenol pode estar em um equilíbrio de espécies não coordenadas e coordenadas, não gerando a influência esperada para os complexos. O fato de o fenol do complexo **3** não atuar como uma base de Lewis tão facilmente para o centro metálico pode ser explicado pela deficiência eletrônica já causada pelo grupo nitro, dificultando sua coordenação, favorecendo a que as espécies estejam em sua maior parte descoordenadas.

5.2.4 Espectrometria de massas (ESI-MS)

Os espectros de massas experimentais dos complexos e suas respectivas distribuições isotópicas simuladas estão apresentados nas figuras a seguir.

Figura 32 - Espectro de ESI-MS do complexo **1** em CH_3CN e sua respectiva simulação da distribuição isotópica com $m/z = 550,19$.



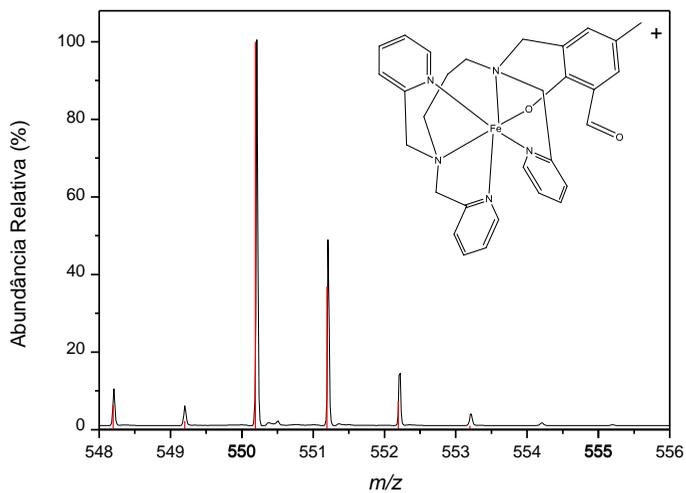
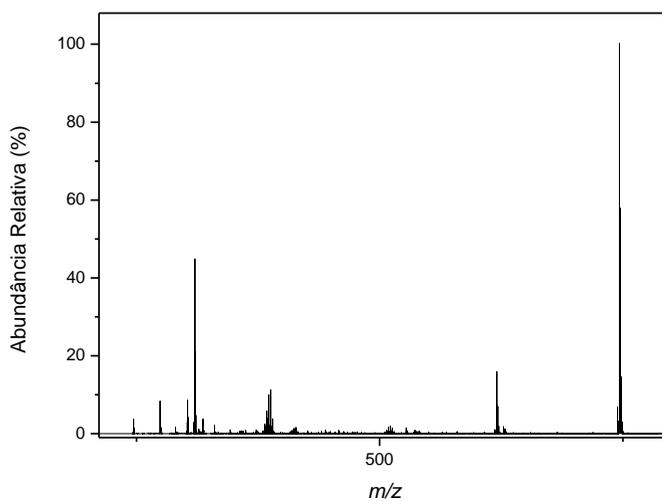


Figura 33 – Espectro de ESI-MS do complexo **2** em CH_3CN e sua respectiva simulação da distribuição isotópica com $m/z = 746,42$.



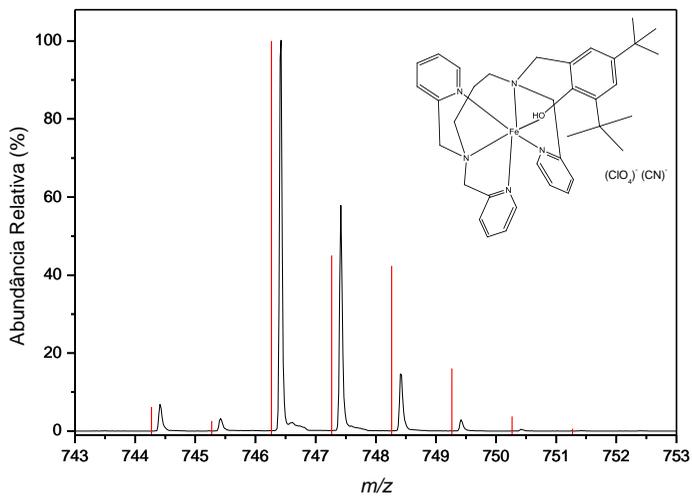
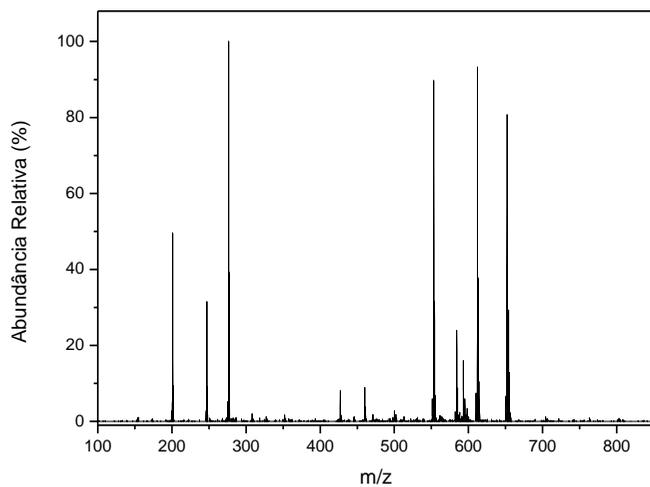
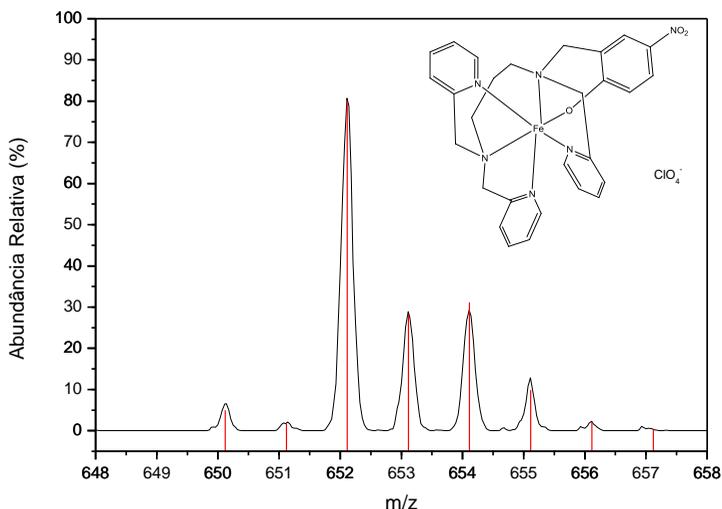


Figura 34 - Espectro de ESI-MS do complexo **3** em CH₃CN e sua respectiva simulação da distribuição isotópica com $m/z = 652,11$.





Para o complexo **1**, o pico de maior intensidade representa a espécie majoritária, que possui razão $m/z = 550,21$. Este pico é atribuído ao íon molecular do complexo $[C_{30}H_{32}FeN_5O_2]^+$. O espectro de massas do complexo mostra, além da composição de maior abundância, os isótopos de menor abundância nos picos de $m/z = 551,21$, $552,21$, e $553,21$. A distribuição isotópica foi simulada pelo software “*Mmass*” e comparada com o espectro experimental, sendo que a sobreposição das linhas indica que o complexo foi formado na composição mostrada.

O complexo **1** está apresentado no espectro de massas com o centro metálico de Fe^{2+} , uma vez que a coordenação ao fenol torna a molécula total com carga +1 conforme a distribuição isotópica, diferentemente dos complexos **2** e **3**, onde a oxidação do centro metálico das espécie encontrada é 3+. A oxidação ou redução de centros metálicos pode ocorrer em análises de espectrometria de massas devido às condições extremas utilizadas no experimento (SILVERSTEIN, 1994).

5.2.5 Condutimetria

A condutividade pode ser utilizada para caracterizar compostos de coordenação em solventes orgânicos, considerando algumas propriedades do solvente como viscosidade e constante dielétrica. A

partir de efeitos de esfera de coordenação, é possível obter a proporção de complexo/contra-íon que há em solução. A condutividade dos complexos foi medida conforme os dados da Tabela 7, e as proporções foram analisadas de acordo com a Tabela 8.

Tabela 7 – Valores de condutividade molar para os complexos **1**, **2** e **3**.

Complexo	Condutividade Molar ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Solvente	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Proporção Complexo: Contra-íon
1	355,0	CH_3CN	25	1:3
2	335,0	CH_3CN	25	1:3
3	304,1	CH_3CN	25	1:2

Tabela 8 – Proporções para os diferentes tipos de eletrólito em solventes orgânicos.

Solvente	1:1	1:2	1:3	1:4
CH_3CN	120-160 ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	220-300 ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	340-420 ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	500 ($\mu\text{S cm}^{-1}$)

Fonte: GEARY (1971).

A condutimetria auxilia na compreensão sobre as espécies presentes em solução. Pelos resultados obtidos, a maior parte das espécies em solução dos complexos, encontra-se como Fe^{3+} , porém para o complexo **3**, o fenol está desprotonado com carga -1, o que provavelmente não ocorreu com os complexos **1** e **2**, que a valência 3+ está neutralizada com os contra-íons perclorato. Comparando as Tabelas 7 e 8 podemos observar que as condutividades encontradas não estão exatamente dentro do intervalo estudado por Geary (1971), evidenciando o equilíbrio de espécies que foi mais bem estudado na espectroscopia eletrônica UV-Vis.

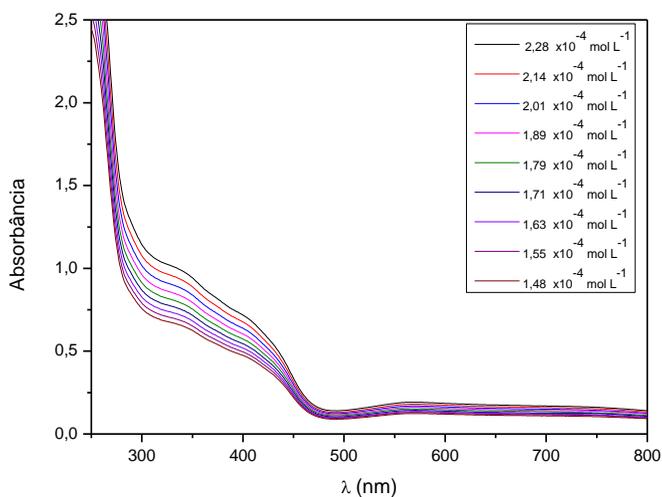
5.2.5 Espectroscopia eletrônica (UV-Vis)

A espectroscopia UV-Vis é uma técnica amplamente utilizada na caracterização de complexos, pois fornece uma série de informações a respeito da esfera de coordenação e geometria dos mesmos. Inicialmente, é necessário conhecer as configurações dos íons metálicos envolvidos no sistema, podendo assim fazer as comparações entre os aspectos teóricos esperados e os dados experimentais obtidos. O íon livre Fe^{II} possui configuração d^6 , com seis elétrons distribuídos em cinco orbitais d degenerados, e o íon livre Fe^{III} possui configuração d^5 . Na coordenação dos íons metálicos pelos ligantes (bases de Lewis), os

orbitais *d* sofrem uma influência de campo ligante e então se desdobram em diferentes níveis de energia de acordo com a proximidade destes ligantes. Este desdobramento possibilita a ocorrência de transições eletrônicas do tipo *d-d*, sendo a energia de desdobramento desses orbitais é influenciada pela natureza química dos ligantes. As transições eletrônicas são regidas por duas regras de seleção, sendo que ambas possuem maneiras de relaxamento: para a regra de Laporte são as vibrações moleculares durante as transições, e, para a regra de spin, o acoplamento spin-órbita, que ocorre principalmente em átomos mais pesados. Além das transições *d-d* existem as transições de transferência de carga, que podem ser de orbitais predominantemente dos ligantes para os orbitais do metal, e também de orbitais predominantemente do metal para os ligantes (MIESSLER, 2014).

Os espectros eletrônicos dos complexos **1**, **2** e **3** estão apresentados nas Figuras 35, 36 e 37, respectivamente.

Figura 35 – Espectros UV-Vis do complexo **1** em CH₃CN:H₂O (1:1).



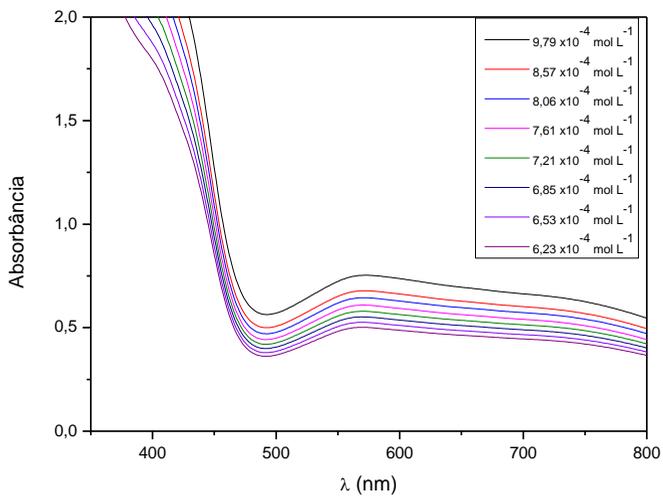
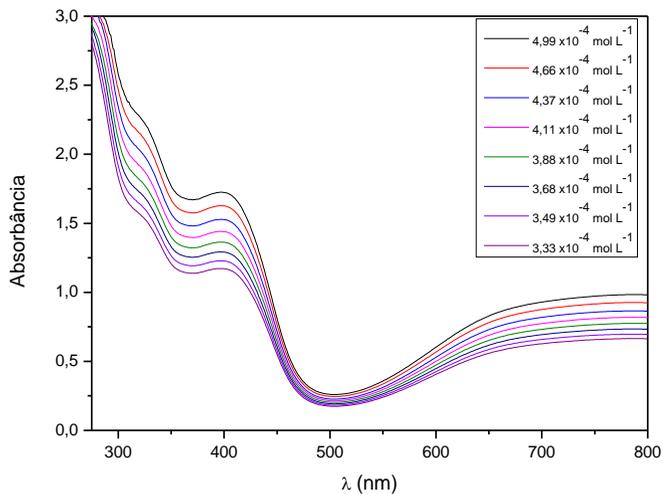


Figura 36 – Espectros UV-Vis do complexo 2 em CH₃CN:H₂O (1:1).



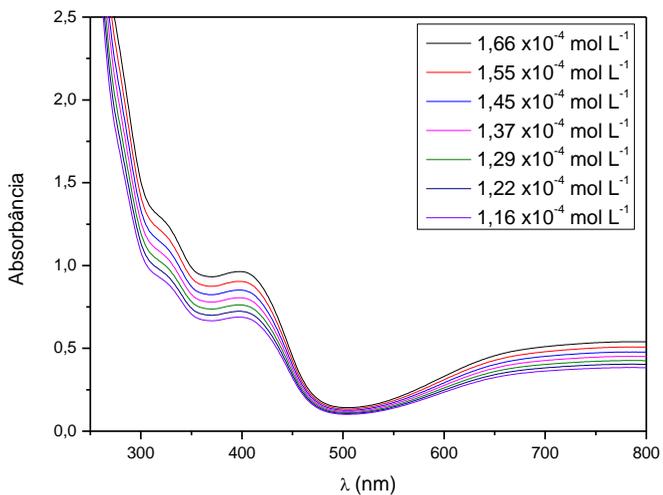
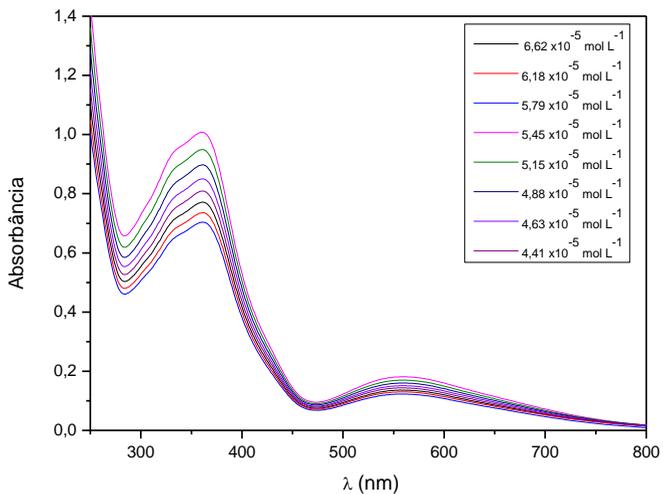
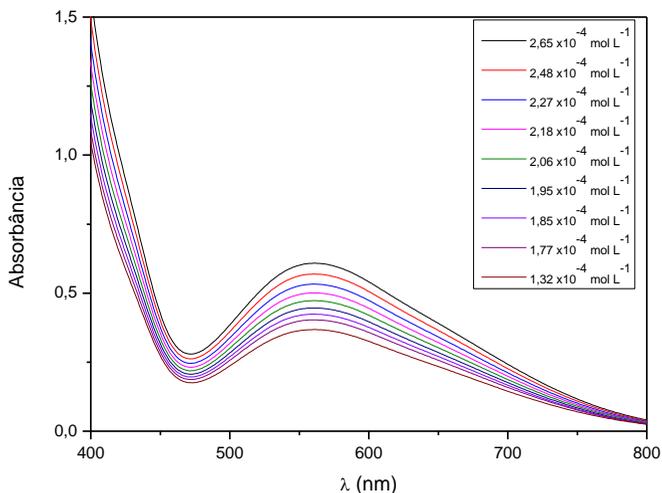


Figura 37 – Espectro UV-vis do complexo 3 em CH₃CN:H₂O (1:1).





Para todos os complexos, os espectros eletrônicos exibiram uma intensa banda de absorção UV abaixo dos 400 nm, devido principalmente às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ intra-ligante da piridina. Por volta dos 400 nm, vê-se também nos espectros as bandas de transferências de carga ligante-metal (TCLM), as quais podem ser atribuídas às transições eletrônicas $p\pi(\text{fenolato}) \rightarrow d\pi^*\text{Fe}$, e $\pi(\text{piridina}) \rightarrow \text{Fe}$, onde sugerimos um sistema misto de íons Fe^{II} e Fe^{III} (PACHECO et al., 2017; MIESSLER, 2014). Para o complexo **3**, a banda na região de 400 nm é mais intensa que a dos demais e também possui um coeficiente de absorção maior, conforme observado na Tabela 9.

Tabela 9 – Comprimentos de onda máximos e coeficientes de absorção dos complexos **1**, **2** e **3**.

	1	2	3
$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	570/400	770/400	560/400
ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	700,62/3122,55	2568,54/5446	2256,59/19999

Nesta região de 400 nm, também pode haver uma transição de transferência de carga proveniente dos orbitais do ligante (anéis aromáticos) $\rightarrow \text{NO}_2^-$ para o complexo **3**, o que faz com que o coeficiente de absorção desta banda seja considerado um coeficiente aparente e não real (PERALTA, 2005).

Na região entre 500 e 700 nm, é preciso considerar a mistura de espécies. Assim, duas possibilidades precisam ser consideradas, que são as transições de carga TCLM para os íons Fe^{II} e Fe^{III} , estas transições são atribuídas a segunda banda da transferência de carga $p\pi(\text{fenolato}) \rightarrow d\sigma^* \text{Fe}$ (PACHECO et al., 2017). Os coeficientes de absorção foram calculados através do coeficiente angular obtido pela equação de Lambert-Beer, e os valores estão dispostos na Tabela 9 acima.

Comparando os espectros eletrônicos dos complexos **1**, **2**, e **3**, observa-se que o complexo **2** possui um deslocamento da banda de TCLM para maior comprimento de onda e menor energia, o que confere a uma força menor do campo ligante seguindo a seguinte ordem: $H_1L_2 < H_1L_1 < H_1L_3$ (Tabela 9). Desta forma, há um efeito crescente de força de campo ligante, conforme aumenta a deficiência eletrônica do ligante, o que era esperado uma vez que a capacidade da TCLM diminui com a deficiência eletrônica do ligante.

A série dos complexos mostrou uma correlação de característica crescente do comprimento de onda com as constantes de Hammett, o que era esperado devido ao efeito do substituinte, uma vez que considerando o substituinte doador para o eletroretirador ouve um deslocamento hipsocrômico. Este efeito é explicado pela diminuição da densidade eletrônica sobre o anel fenólico conforme aumenta o efeito retirador, o que diminui a capacidade de o processo de TCLM acontecer (PERALTA, 2005).

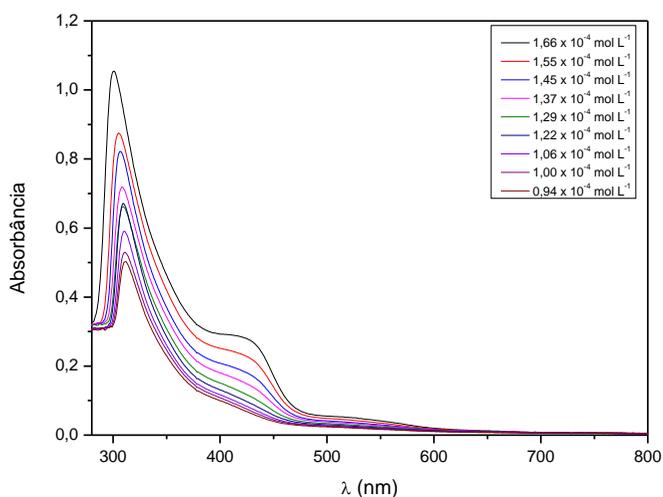
Além disso, os complexos possuem bandas bastante alargadas nesta região, principalmente o complexo **1**, que tem nitidamente a sobreposição de duas bandas com um alargamento bastante pronunciado, corroborando com a hipótese de que há uma mistura de estados de oxidação dos centros metálicos. Além disso, os valores dos coeficientes de absorção são bastante elevados para serem decorrentes apenas de transições $d-d$, mostrando que há transferências de carga presentes também nesta região de maior comprimento de onda, porém estas transferências podem ocorrer para os dois estados de oxidação, sendo mais comum para o estado III (MIESSLER, 2014). Para esclarecer algumas destas dúvidas, a espectroscopia UV-Vis também foi realizada com dois agentes oxidantes de forças diferentes, e os resultados estão presentes nas subseções seguintes.

5.2.5.1 Espectroscopia UV-Vis com adição de H₂O₂

A reação de Fenton pode ocorrer com íons Fe^{III} ou Fe^{II} atuando como catalisadores, porém o mecanismo seguido varia de acordo com a espécie iônica do meio, o que mostra a importância acerca do conhecimento da espécie predominante nos sistemas catalíticos utilizados (SREEJA et al., 2015).

A realização da espectroscopia no UV-Vis com a adição do agente oxidante H₂O₂ auxilia a avaliar a estabilidade do complexo dentro nas condições cinéticas utilizadas e também na compreensão a respeito da oxidação do centro metálico presente no complexo. Conforme já descrito, um complexo metálico com Fe^{III} não possui transições *d-d* permitidas por spin, assim as transferências na região de 500-700 nm seriam provenientes de transferências de carga, e não seriam afetadas fortemente pela adição de peróxido. Já os complexos com Fe^{II} possuem transições *d-d* que diminuiriam com a adição de peróxido, uma vez que ocorreria a oxidação do centro metálico para Fe^{III}, e possuem também as TCLM que são da mesma maneira afetadas pela oxidação do centro metálico. Os espectros estão apresentados nas figuras abaixo.

Figura 38 – Espectros UV-Vis do complexo **1** em CH₃CN:H₂O (1:1) com adição de H₂O₂.



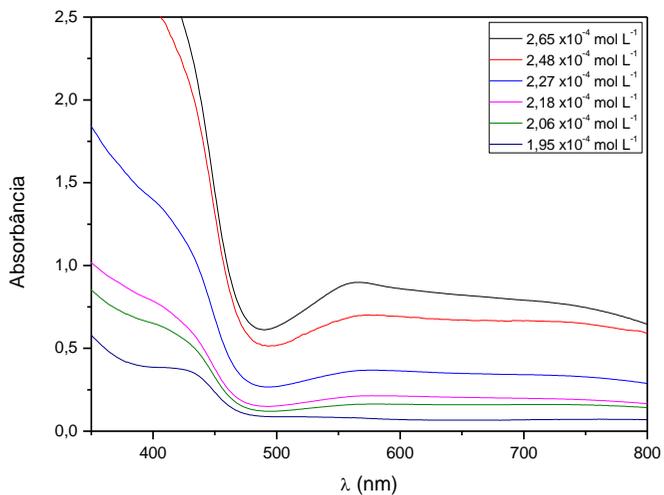
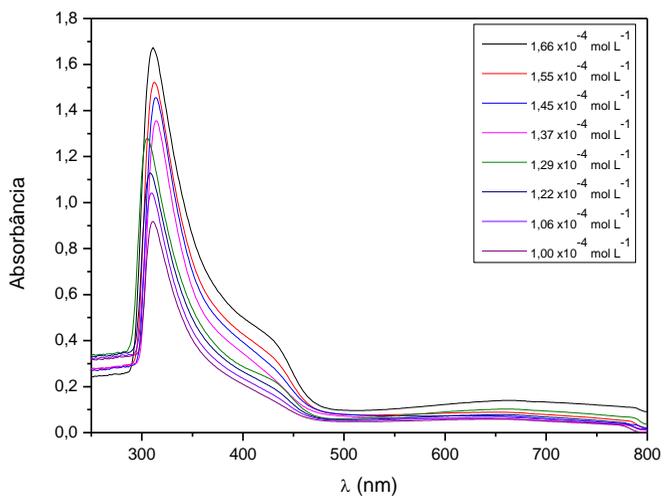


Figura 39 – Espectros UV-Vis do complexo **2** em CH₃CN:H₂O (1:1) com adição de H₂O₂.



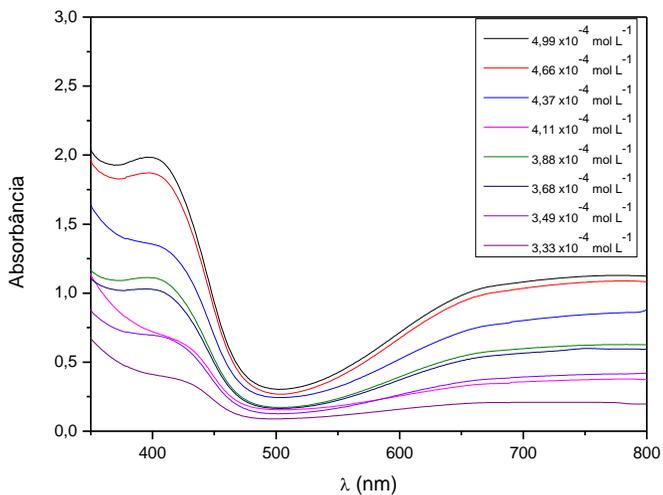
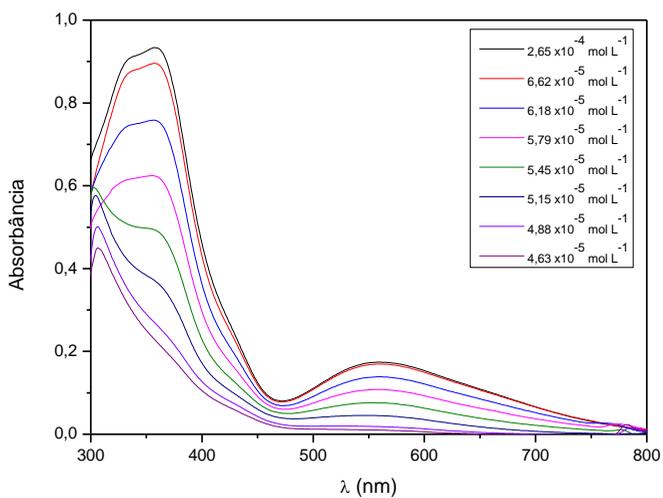
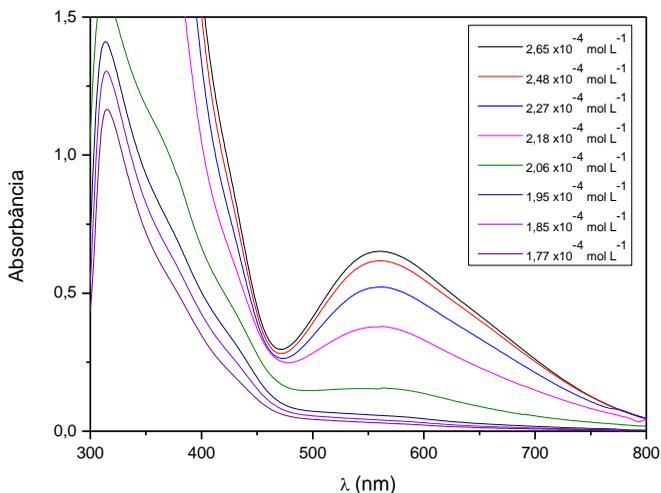


Figura 40 – Espectros UV-Vis do complexo 3 em CH₃CN:H₂O (1:1) com adição de H₂O₂.





Conforme visto nas figuras acima, as bandas são fortemente afetadas pela presença do agente oxidante H_2O_2 , o que sugere um indício de que há espécies Fe^{II} em solução, pois as transições eletrônicas estariam diminuindo conforme a espécie é oxidada para Fe^{III} . Porém, como o peróxido de hidrogênio é um agente oxidante forte, isto poderia causar mudanças estruturais que também causariam alterações nas bandas do complexo. Assim, também foi realizada posteriormente uma titulação com adição do agente oxidante fraco $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6]$, para avaliar somente os efeitos de oxidação do centro metálico, e não de possíveis mudanças estruturais que possam ter ocorrido na presença de peróxido.

5.2.5.2 Espectroscopia UV-Vis com adição de $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6]$

A reação de Fenton pode ocorrer com íons Fe^{III} ou Fe^{II} atuando como catalisadores, porém o mecanismo seguido varia de acordo com a espécie iônica do meio, o que mostra a importância acerca do conhecimento da espécie predominante nos sistemas catalíticos utilizados (SREEJA et al., 2015). Os espectros eletrônicos foram realizados em uma mistura de solvente comum ($\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$) e também com adição do agente oxidante H_2O_2 , para avaliar a estabilidade do complexo nos meios cinéticos posteriormente utilizados. A fim de

averiguar a presença de Fe^{II} em solução, foi realizada também uma titulação com os complexos adicionando-se pequenas quantidades de uma solução em $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ do agente oxidante $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6]$, conforme apresentado nas Figuras 41, 42, e 43.

Figura 41 – Espectro UV-Vis do complexo **1** em $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1) com adição de Ce^{IV} e gráfico de ϵ vs V_{add} .

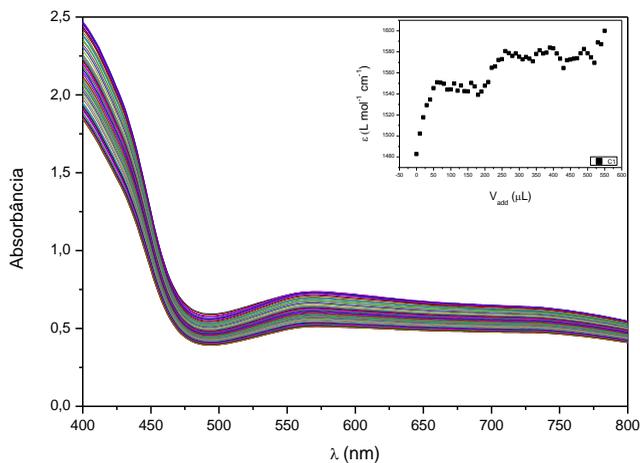


Figura 42 – Espectro UV-Vis do complexo **2** em $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1) com adição de Ce^{IV} e gráfico de ϵ vs V_{add} .

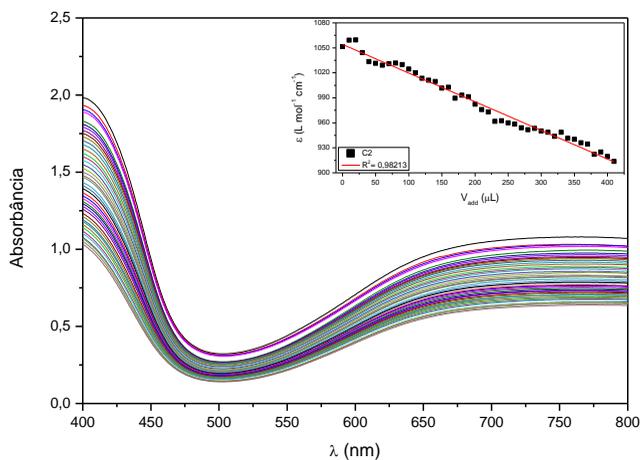
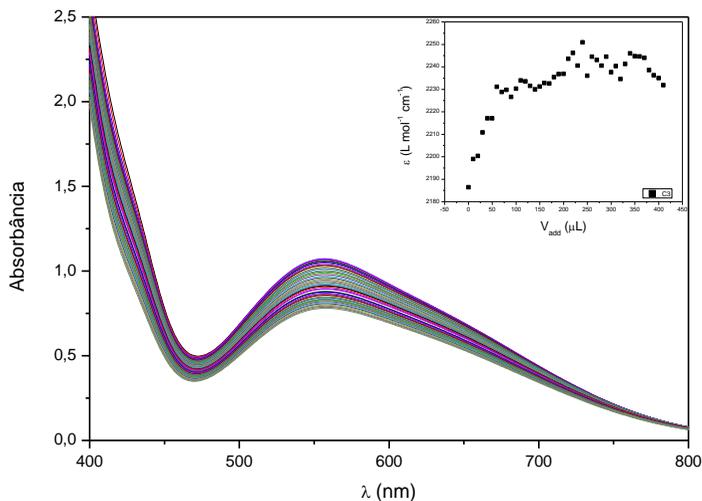


Figura 43 – Espectro UV-Vis do complexo **3** em $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1) com adição de Ce^{IV} e gráfico de ϵ vs V_{add} .



As figuras acima indicam a presença de Fe^{II} pela diminuição das bandas dos complexos com a sucessiva adição do agente oxidante, visto que a quantidade de Ce^{IV} adicionada ($10 \mu\text{L}$) é muito pequena, o que não provocaria efeitos tão evidentes devido à simples diluição do complexo. Com a oxidação do Fe^{II} para Fe^{III} , ocorrem alterações nos valores de coeficiente de absorvidade molar, visto que a quantidade de elétrons dos orbitais d do centro metálico influencia tanto nas transições $d-d$ quanto nas transferências de carga do ligante para o ferro.

Para os complexos **1** e **3**, as bandas analisadas estão centradas em aproximadamente 570 e 550 nm, respectivamente, enquanto que para o complexo **2**, a análise de variação do coeficiente de absorvidade molar foi realizada em 770 nm. Acredita-se que estas bandas são resultantes de uma sobreposição de transições eletrônicas de transferências de carga para íons Fe^{II} e Fe^{III} . Com a adição de Ce^{IV} , houve o decréscimo da absorbância destas bandas.

Para o complexo **2**, os valores de absorvidade molar seguiram uma tendência decrescente, sendo um indício de que é o complexo que possui o equilíbrio mais deslocado para a espécie Fe^{II} em solução, visto que houve uma diminuição significativa de ϵ . No caso dos complexos **1** e **3**, também há um indicativo de equilíbrio de espécies, porém não há

uma correlação linear entre a quantidade de agente oxidante adicionada e os valores de ϵ , de forma que deve haver uma maior sobreposição de transferências de carga nestas bandas analisadas, o que dificulta a caracterização das mesmas. A tendência dos valores de ϵ para estas bandas é de aumentar com a adição de Ce^{IV} , corroborando com a proposta de que está havendo a oxidação de espécies Fe^{II} presentes em solução.

5.2.6 Titulação espectrofotométrica

O equilíbrio de espécies em solução foi estudado através da titulação espectrofotométrica dos complexos **1** (Figura 44), **2** (Figura 45) e **3** (Figura 46).

Figura 44 – Titulação espectrofotométrica para o complexo **1**. Variação de pH: 2,5 – 10. Adição de KOH $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1), $[\text{C}] = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (NaClO_4).

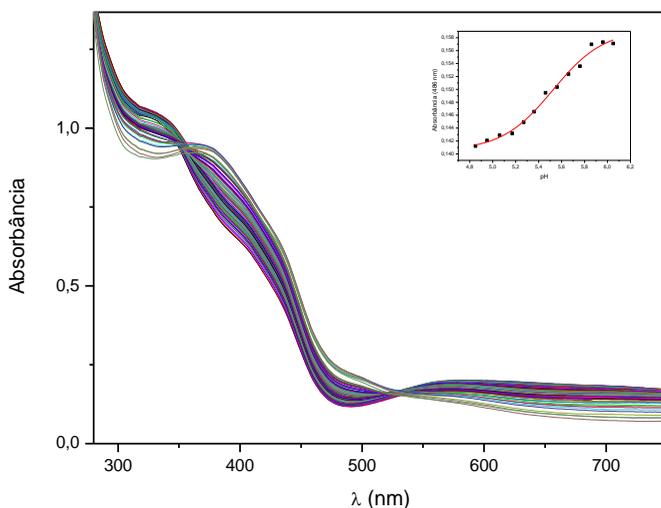


Figura 45 – Titulação espectrofotométrica para o complexo **2**. Variação de pH: 2,5 – 10. Adição de KOH $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1), $[\text{C}] = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (NaClO_4).

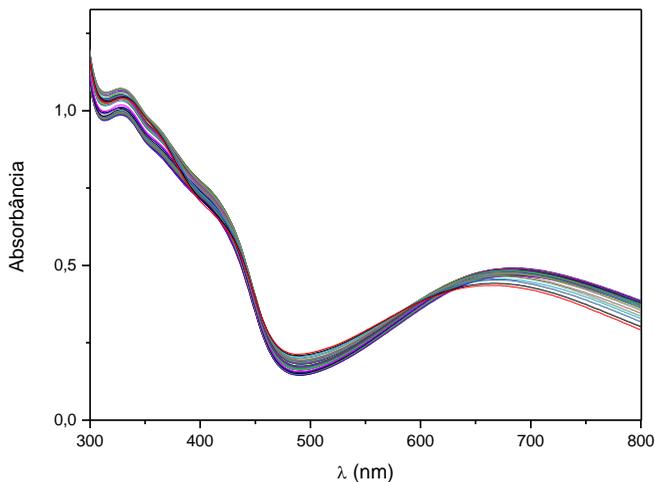
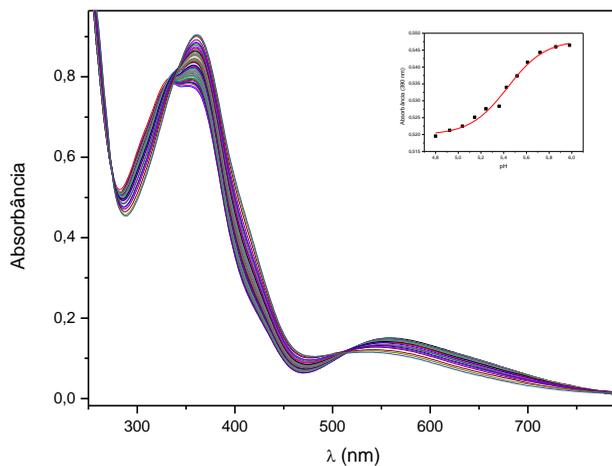


Figura 46 – Titulação espectrofotométrica para o complexo **3**. Variação de pH: 2,5 – 10. Adição de KOH $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1), $[\text{C}] = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com $\text{I} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (NaClO_4).



Os estudos demonstraram que o comprimento de onda máximo da transferência de carga ligante-metal é deslocado com o aumento do pH no caso dos três complexos. Com o aumento do pH, o fenol é

desprotonado e a TCLM se torna mais evidente devido ao aumento de espécies fenolato em solução.

Para os complexos **1** e **3**, foi possível evidenciar a existência de pontos isobésticos durante a titulação espectrofotométrica, o que indica um equilíbrio de espécies em solução. Através do tratamento de dados, determinou-se o pKa de desprotonação do fenol como sendo de 5,52 para o complexo **1**, e de 5,43 para o complexo **3**, mostrando que a posição *orto* ao fenol do ligante H₁L₁ influencia eletronicamente fazendo com que a distinção dos pKa's seja desprezível. Porém, ainda assim, a tendência de maior acidez do complexo com o ligante eletroretirador foi seguida.

Como observado na Figura 45, não foram identificados pontos isobésticos durante a titulação espectrofotométrica do complexo **2** nesta faixa de pH, de forma que não foi possível determinar o pKa de desprotonação do fenol para este complexo. De acordo com Jover, Bosque e Sales (2007), os valores de pKa para fenóis contendo substituintes *terc*-butila são mais elevados (pKa de 16,77 em metanol e de 11,57 em água), visto que este substituinte é mais volumoso e pode interagir com a unidade OH.

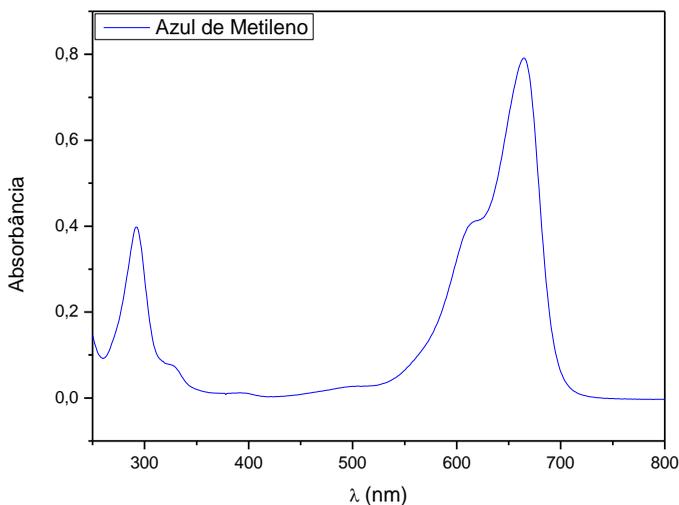
Durante a realização das titulações, observou-se a mudança de coloração da solução dos complexos. Em pH's ácidos, as soluções possuem coloração esverdeada, sendo que, com a adição de base, as soluções tornam-se amareladas. Em pH's ácidos, a forma predominante do complexo possui o oxigênio fenólico protonado (forma fenol) e o íon metálico se mantém como Fe(II) em solução, desfavorecendo a transferência de carga, de forma que a transição eletrônica *d-d* influencia mais na coloração do complexo, que por absorver na região de comprimento de onda de cor entre laranja e vermelho possui coloração verde. Em pH's básicos, a transferência de carga possui uma maior influência na coloração. Com o aumento do pH, ocorre a desprotonação do fenol, sendo que a banda de transferência de carga torna-se mais pronunciada e influencia de forma mais efetiva na coloração do complexo. Por ser mais energética, esta transição ocorre em comprimento de onda referente à cor violeta possuindo como cor complementar a amarela. Neste sentido, nota-se que as TCLM em soluções básicas são predominantes em relação às soluções ácidas, devido a desprotonação do fenol.

5.3 ESTUDOS CINÉTICOS

5.3.1 Degradação do corante azul de metileno

A reação de degradação do azul de metileno foi acompanhada espectrofotometricamente pelo desaparecimento de uma banda em 665 nm referente à banda de absorção do corante em meio aquoso (Figura 47). A banda localizada em 665 nm corresponde ao grupo cromóforo do corante, que é a ligação dimetilamino, e as bandas entre 250-300 nm são relativas aos anéis aromáticos da molécula (PAULINO, 2015). O decaimento da banda em 665 nm demonstra, portanto, a N-desmetilação do corante, porém as bandas relativas aos anéis aromáticos não puderam ser acompanhadas, uma vez que elas estão sobrepostas às dos ligantes dos complexos. Deste modo, não foi possível avaliar se houve a formação de espécies intermediárias, como outros compostos aromáticos, durante a degradação do corante.

Figura 47 – Espectro UV-Vis do azul de metileno em solução aquosa, $\lambda_{\text{máx}} = 665$ nm.



Com o objetivo de elucidar os aspectos referentes aos processos catalisados pelos complexos **1**, **2**, e **3**, os estudos cinéticos de degradação do azul de metileno foram realizados nas a seguir condições:

- Influência do pH;
- Influência da concentração do agente oxidante (H_2O_2);
- Influência da concentração de substrato;
- Análise qualitativa da razão máxima de substrato/catalisador em relação ao tempo;
- Influência do agente oxidante (H_2O_2 e O_3);
- Teste de degradação de efluente têxtil real.

5.3.1.1 Influência do pH

O efeito de pH foi estudado na reação de oxidação do substrato, a fim de obter-se o pH ótimo, ou seja, de maior atividade catalítica do complexo, e as curvas obtidas estão apresentadas abaixo.

Figura 48 – Dependência da velocidade de reação de oxidação do azul de metileno com o pH para o complexo **1**. Condições: $[\text{Complexo } 1] = 3,89 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Azul de Metileno}] = 1,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Tampões}] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Peróxido}] = 9,79 \text{ mol L}^{-1}$; solução aquosa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; pH ótimo = 3,54; 60 min reação; tratamento da curva: exponencial.

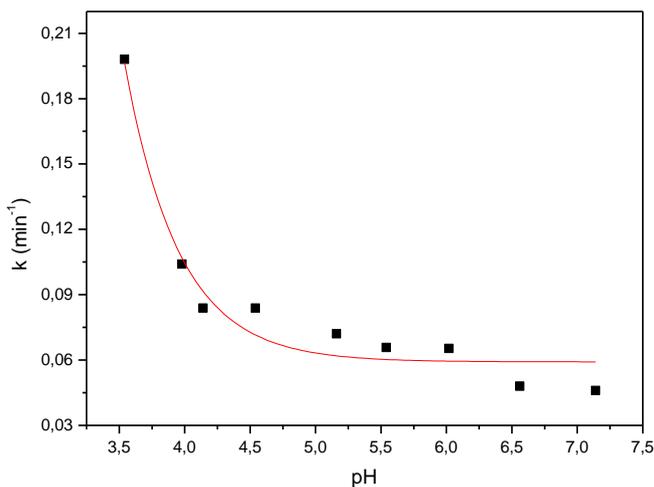


Figura 49 – Dependência da velocidade de reação de oxidação do azul de metileno com o pH para o complexo **2**. Condições: $[\text{Complexo } 2] = 3,70 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Azul de Metileno}] = 1,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Tampões}] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$;

[Peróxido] = $9,79 \text{ mol L}^{-1}$; solução aquosa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; pH ótimo = 3,54; 60 min reação; tratamento da curva: exponencial.

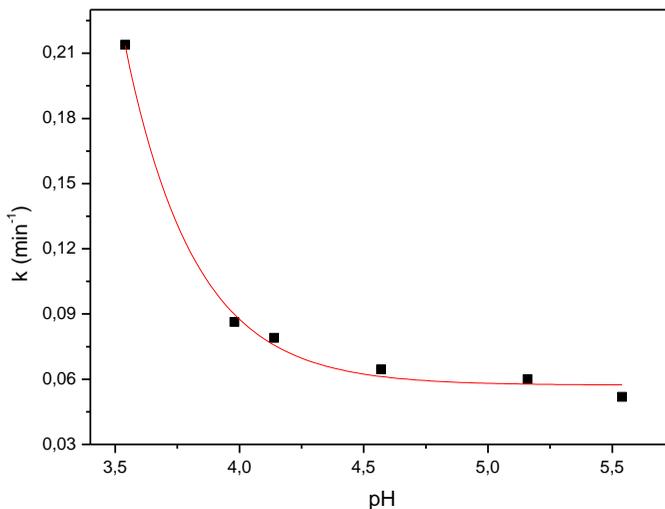
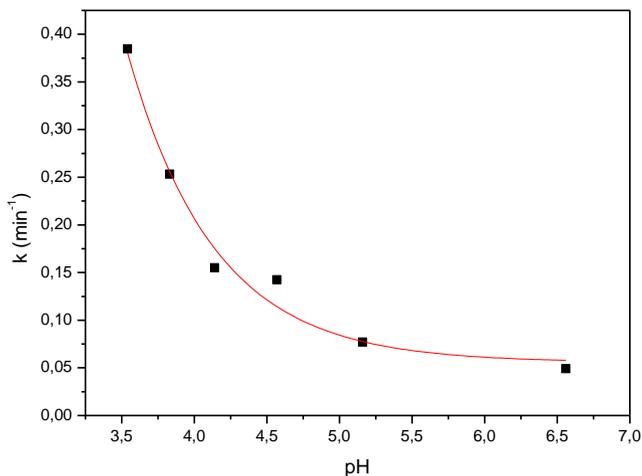


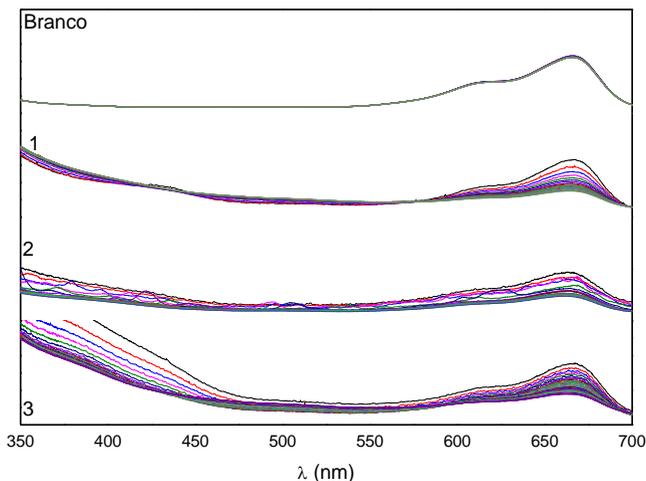
Figura 50 – Dependência da velocidade de reação de oxidação do azul de metileno com o pH para o complexo **3**. Condições: [Complexo 3] = $3,87 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [Azul de Metileno] = $1,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; [Tampões] = $0,25 \text{ mol L}^{-1}$; [Peróxido] = $9,79 \text{ mol L}^{-1}$; solução aquosa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; pH ótimo = 3,54; 60 min reação; tratamento da curva: exponencial.



A atividade de oxidação do corante foi testada em uma faixa de pH entre aproximadamente 3,5 e 7,5 onde observou-se uma região inicial de atividade alta na faixa de pH mais ácido, uma região intermediária onde a atividade é influenciada e diminui com o aumento do pH, e uma última região, em pH's maiores, na qual a atividade é prejudicada pela formação de compostos secundários de ferro, tais como hidróxidos. Isto foi evidenciado para os pH's 7,14 e 7,61, onde ocorreram a formação de bolhas, possivelmente pela decomposição do peróxido em oxigênio, e a mudança de coloração para amarelo devido aos compostos de ferro(III). As bolhas formadas nesse processo dificultam a leitura da absorbância pelo equipamento, sendo que tais pontos foram excluídos da curva de atividade de pH.

Soluções idênticas, com exceção do complexo, foram utilizadas como referência interna a cada medida para descontar a reação de oxidação espontânea, que também é dependente do pH e do agente oxidante. O gráfico foi construído a partir do método das velocidades iniciais e cada curva foi tratada de acordo com o perfil apresentado. As leituras de absorbância em função do tempo foram realizadas para os pH's: 3,54; 3,98; 4,14; 4,54; 5,16; 5,54; 6,02; 6,56; 7,14; e 7,54; sendo que para cada complexo alguns pontos foram excluídos para melhor adequação da curva.

Figura 51 – Espectro retirado do equipamento demonstrando a diminuição da banda de absorção do azul de metileno em 665 nm para os complexos 1, 2 e 3 em pH 4,14.



Conforme esperado, devido aos íons ferro estarem em solução na forma de complexos metálicos, a faixa de pH onde a atividade Fenton foi detectada é mais ampla que a conhecida para outras fontes de ferro (pH's ácidos), chegando próximo a neutralidade, o que facilita e diminui os custos posteriores dos tratamentos dos resíduos gerados (PAIVA et al., 2018). A Figura 51 demonstra a diminuição da banda de absorção do azul de metileno através do equipamento utilizado, que foi acompanhada espectrofotometricamente em 665 nm.

5.3.1.2 Influência da concentração do agente oxidante (H_2O_2)

Apesar de saber-se através das cinéticas de pH que a reação possui maior velocidade em pH's ácidos, as cinéticas foram realizadas em pH tamponado 5,16 devido a resolução 430/2011 do CONAMA, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, que complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente; permitindo o descarte de efluentes a partir de pH 5,0. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 52 – 55.

Figura 52 – Dependência da eficiência de reação de oxidação do azul de metileno com a concentração de peróxido. Condições: [Complexo 1] = $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹; [Azul de Metileno] = $1,63 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; [Tampões] = 0,25 mol L⁻¹; solução aquosa a 25 °C; pH= 5,16; t= 60 min, $k_{\text{máx}}=0,0864$ min⁻¹.

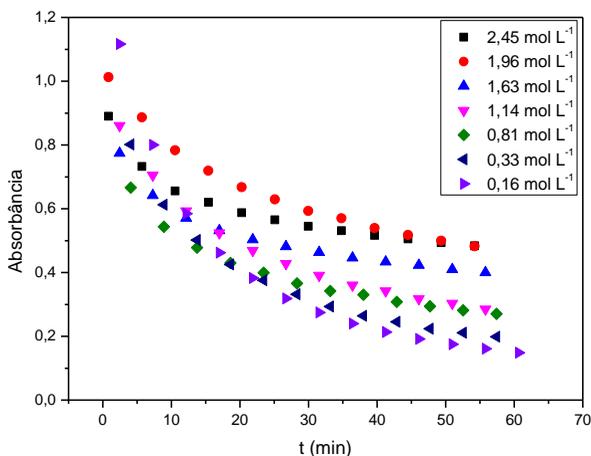


Figura 53 – Dependência da eficiência de reação de oxidação do azul de metileno com a concentração de peróxido. Condições: [Complexo 2] = 4×10^{-4} mol L⁻¹; [Azul de Metileno] = $1,63 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; [Tampões] = 0,25 mol L⁻¹; solução aquosa a 25 °C; pH= 5,16; t= 60 min, $k_{\text{máx}}=0,0910$ min⁻¹.

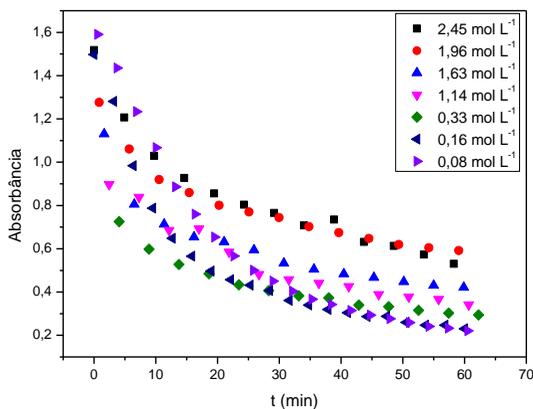


Figura 54 – Dependência da eficiência de reação de oxidação do azul de metileno com a concentração de peróxido. Condições: [Complexo 3] = $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹; [Azul de Metileno] = $1,63 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; [Tampões] = 0,25 mol L⁻¹; solução aquosa a 25 °C; pH= 5,16; t=60 min, $k_{\text{máx}}=0,135$ min⁻¹.

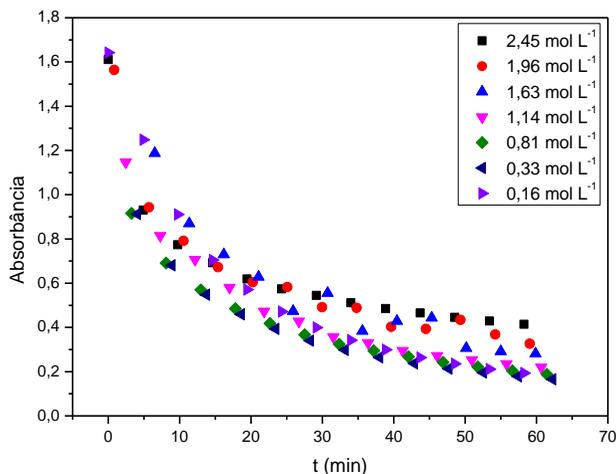
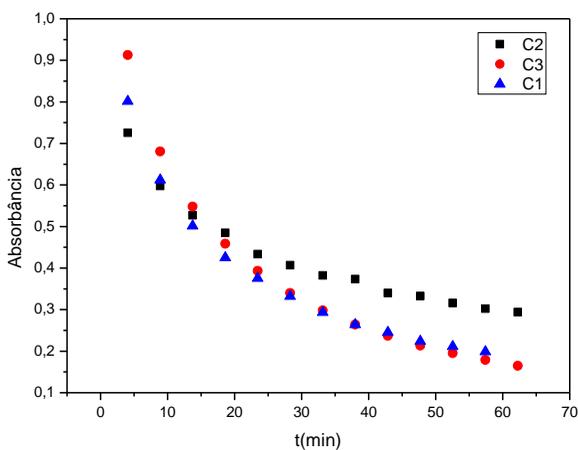


Figura 55 – Comparação da eficiência de degradação do azul de metileno pelos complexos. Condições: [Complexos] = $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹; [Azul de Metileno] = $1,63 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; [Tampões] = 0,25 mol L⁻¹; [H₂O₂] = 0,16 mol L⁻¹; solução aquosa a 25 °C; pH= 5,16; t= 60 min.



A eficiência para o sistema foi calculada conforme equação abaixo para 60 minutos de reação (PAULINO, 2015):

$$\text{Eficiência (\%)} = (1 - A_t/A_0) \times 100$$

Devido às limitações operacionais, as leituras de absorbância foram realizadas em tempos iniciais diferentes para as amostras, assim a A_0 foi considerada a mesma para todos devido à concentração ser idêntica, e foi estipulada igual a da primeira leitura realizada pelo equipamento. É importante ressaltar ainda que as transições eletrônicas dos complexos na região de 665 nm influenciam na eficiência de degradação calculada mesmo que de maneira pouco evidente.

Para concentração mínima de peróxido, a eficiência foi de 89,6% para **1** ($0,16 \text{ mol L}^{-1}$), 86,5% para **2** ($0,08 \text{ mol L}^{-1}$), e 88,2 % para **3** ($0,16 \text{ mol L}^{-1}$). Acredita-se que a eficiência de degradação diminui com o aumento da concentração de peróxido devido à oxidação do centro metálico, e reestruturação espacial dos complexos, diminuindo a eficiência do sistema. As leituras foram realizadas variando a concentração de peróxido de $2,45\text{-}0,08 \text{ mol L}^{-1}$, porém os dois últimos resultados apresentaram menor eficiência na degradação e foram excluídos dos gráficos, sendo o valor de $0,16 \text{ mol L}^{-1}$ considerado o menor valor e com maior eficiência encontrado para os complexos **1** e **3**, e para o complexo **2** foi de $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 . É importante ressaltar que as concentrações menores poderiam apresentar eficiência caso o tempo de análise fosse maior.

Segundo a literatura, seria esperado que a eficiência da degradação do corante aumentasse com a concentração de agente oxidante, pois na maioria dos casos isto ocorre devido a maior geração de radical hidroxila (PAULINO, 2015; AMORIM, 2009). Porém quando se trata de complexos metálicos, e não apenas de sais, a adição de agentes oxidantes muito fortes pode acarretar em uma reestruturação espacial e de ligantes destes complexos, o que para complexos, diminui a eficiência do processo. Mas considerando o objetivo de atribuir menos gastos ao processo, a utilização da menor concentração torna-se um aspecto positivo.

A dependência da eficiência de degradação pode ser avaliada de duas maneiras, comparando as constantes de velocidades dos complexos, as quais seguiram a ordem **3>2>1** conforme dados apresentados na legenda das figuras abaixo, e também é possível avaliar a eficiência dos complexos em relação a porcentagem de degradação,

sendo a ordem igual a $1 > 3 > 2$, o que nos mostra a diferença entre a capacidade oxidativa e a velocidade de reação. Um dado a ser considerado também é a concentração mínima de peróxido utilizada, que teve melhores resultados para o complexo **2**. Estes dados refletem a necessidade de um estudo detalhado sob cada condição, e quais as maiores necessidades industriais, considerando velocidade, eficiência e os relacionando com os custos empregados.

A constante cinética encontrada para o complexo **2** ($0,135 \text{ min}^{-1}$) pode ser comparada com trabalhos similares, como, por exemplo, o trabalho de Alakon e Teksoy (2007), que em seus estudos de tratamento de corantes têxteis e efluentes de tinturarias (sintéticos) eles obtiveram como constante a 30°C $k = 0,148 \text{ min}^{-1}$, para $\text{Fe}^{2+} = 10 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 30 \text{ mM}$ em $\text{pH} = 2$. É importante ressaltar o pH cinético em que os testes deste trabalho foram realizados, não é o pH de maior atividade catalítica.

Bossmann et al. (2014) utilizou uma série de complexos para avaliar o mecanismo das reações de Fenton, que apesar de conhecida há mais de um século, o mecanismo das reações de Fenton ainda não está totalmente elucidado. Os experimentos concluíram que a formação dos intermediários depende do potencial de oxidação do par Fe(II/III). Todos os complexos que foram testados (Fe^{II} -polipiridil e sais de Fe^{II}) reagem com o substrato através de um mecanismo de transferência de elétrons, porém os intermediários gerados através da reação do complexo com o peróxido são diferentes. Com o estudo mecanístico, observou-se que a eficiência da reação de Fenton não depende de maneira direta do potencial redox dos complexos de Fe(II), uma vez que as maiores eficiências foram encontradas no maior e menor potencial redox, que pertenciam à $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ ($E^\circ_{\text{ox}} = -0,757 \text{ V}$) e $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ ($E^\circ_{\text{ox}} = 0,819 \text{ V}$). Foi ainda um resultado deste estudo que estes dois complexos de ferro(II) reagem de maneira diferente com o H_2O_2 (BOSSMANN et al., 2014). Assim, apesar de o complexo **3** ter através da eletroquímica o menor potencial de eficiência de degradação, o mesmo obteve o melhor resultado, nos levando a hipótese de que os complexos podem reagir de maneira diferente com o peróxido de hidrogênio.

5.3.1.3 Avaliação da concentração de substrato

Em um sistema catalítico, a regeneração do catalisador é fundamental para que o ciclo seja estabelecido, e o processo viável. O ideal seria que o ciclo catalítico fosse infinito, o que diminuiria gastos e

resíduos químicos gerados, porém os catalisadores possuem um nível de saturação, que é diferente para cada processo, onde algumas vezes ele pode ser regenerado após a saturação, e outras não. O corante azul de metileno tem cor bastante intensa, o que experimentalmente dificulta a análise da absorbância para acompanhamento de sua degradação. A metodologia adotada foi a de adição consecutiva do azul de metileno após 60 min de reação para cada alíquota adicionada. Os valores de azul de metileno variaram de $1,63 \times 10^{-5}$ - $1,30 \times 10^{-3}$ (concentração final) mol L⁻¹ durante 11 horas de adição. O objetivo desta análise era inicialmente atingir a saturação do catalisador, e aparentemente esta saturação não foi atingida após o tempo estipulado para análise, porém algumas características interessantes a respeito do perfil cinético puderam ser avaliadas com os perfis encontrados nas curvas cinéticas. Os perfis encontrados para a primeira adição do azul de metileno é um perfil exponencial decrescente, conforme já observado nas análises de avaliação da concentração de peróxido e nas Figuras 56, 57, e 58.

Figura 56 - Comparação da eficiência de degradação do azul de metileno. Condições: [I] = $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹; [Azul de Metileno] = $1,63 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; [Tampões] = 0,25 mol L⁻¹; [H₂O₂] = 0,16 mol L⁻¹; solução aquosa a 25 °C; pH= 5,16; t= 60 min. Equação de exponencial empírica.

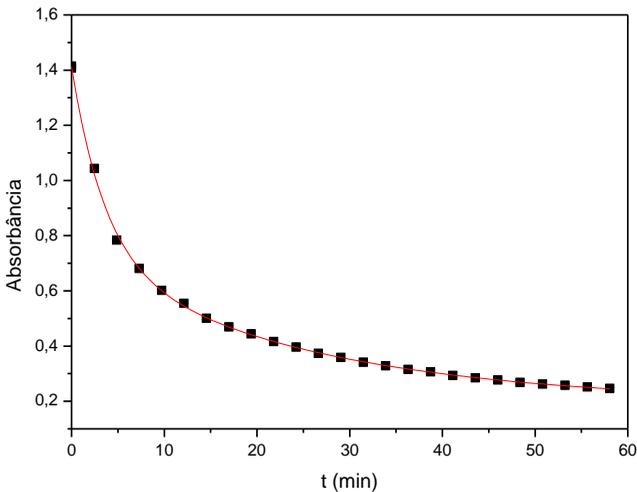


Figura 57 - Comparação da eficiência de degradação do azul de metileno. Condições: [Complexo 2] = $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹; [Azul de Metileno] = $1,63 \times 10^{-5}$

mol L^{-1} ; $[\text{Tampões}] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,16 \text{ mol L}^{-1}$; solução aquosa a 25 °C; $\text{pH} = 5,16$; 60 min reação. Equação de exponencial empírica.

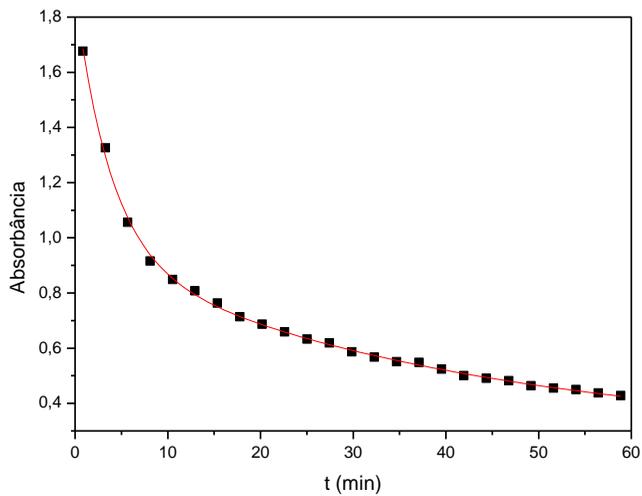
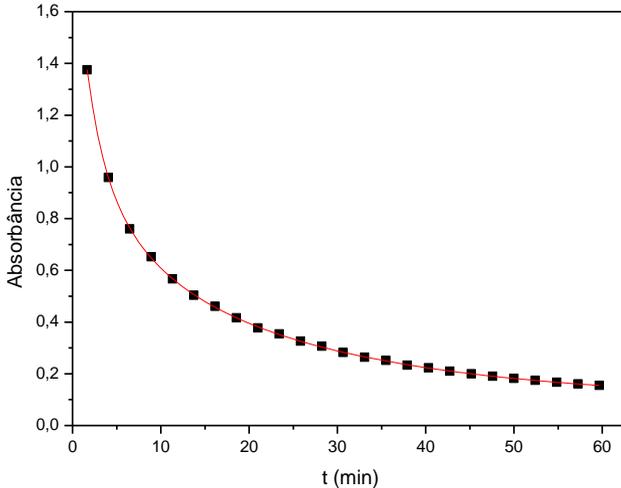
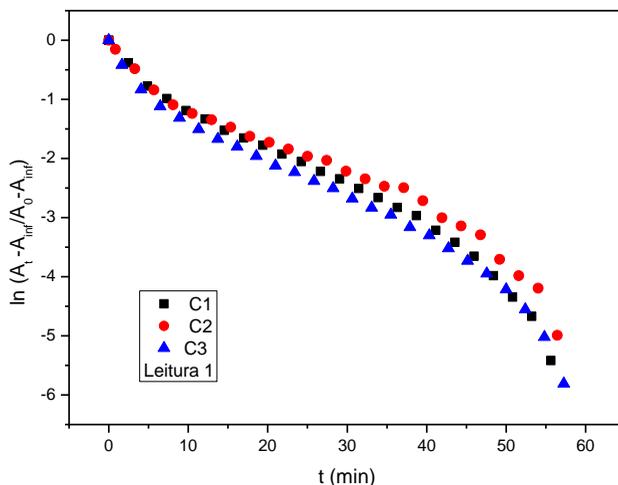


Figura 58 - Comparação da eficiência de degradação do azul de metileno. Condições: [Complexo 3] = $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [Azul de Metileno] = $1,63 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; [Tampões] = $0,25 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = $0,16 \text{ mol L}^{-1}$; solução aquosa a 25°C ; pH= 5,16; 60 min reação. Equação de exponencial empírica.



A fim de se obter os parâmetros cinéticos da reação, a linearização foi realizada conforme Figura 59, e apresentou três perfis, um inicial que decresce rapidamente e tem uma alta inclinação, um segundo também decrescente, porém com inclinação suave, e um terceiro onde há saturação do decréscimo da absorbância, tornando um perfil quase constante. Acredita-se que a primeira parte rápida seja decorrente de uma reação inicial de primeira ordem, e a segunda parte também de primeira ordem, porém com inclinação menor devido ao decréscimo de velocidade, e terceira parte degradação quase nula.

Figura 59 - Comparação da eficiência de degradação do azul de metileno. Condições: $[Complexos] = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[Azul \text{ de Metileno}] = 1,63 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[Tampões] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 0,16 \text{ mol L}^{-1}$; solução aquosa a 25 °C; pH= 5,16; 60 min reação. Tratamento linearizado com ponto 0 extrapolado.



A partir da segunda adição de azul de metileno, o gráfico não necessita de linearização, isso significa que a cinética está se comportando com perfil de ordem zero (Figura 60 e 61). Esta mudança no perfil cinético pode ocorrer após o início da reação devido ao sistema catalítico parar de depender do agente oxidante após a geração inicial de radicais hidroxila, fazendo com que o catalisador seja o único a influenciar na velocidade. O complexo **3** inicialmente mostra-se mais rápido, porém o complexo **2** é o que resiste a maior adição de azul de metileno (velocidade reacional vs capacidade oxidativa). A capacidade oxidativa do complexo **2** superar os outros dois é devido a um sistema mais rico eletronicamente o que favorece o sistema redox do centro metálico (NEVES et al., 2002). Bosmann et al (2014) investigou o mecanismo de uma série de 10 complexos de Fe II contendo ligantes orgânicos, e teve como resultado os seguintes pontos: todos os complexos de ferro (II) investigados formam complexos metálicos transitórios com H_2O_2 , que podem ser descritos como $[LnFe - H_2O_2]^{m+}$; as reações ocorrem de maneira mais rápida pois são reações de

transferência interna de elétrons, dentro da esfera interna de coordenação.

Figura 60 – Comparação da eficiência de degradação do azul de metileno. Condições: [Complexos] = $3,80 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [Azul de Metileno] = $1,86 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; [Tampões] = $0,24 \text{ mol L}^{-1}$; [H_2O_2] = $0,15 \text{ mol L}^{-1}$; solução aquosa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; pH= 5,16; 60 min reação. Tratamento sem linearização.

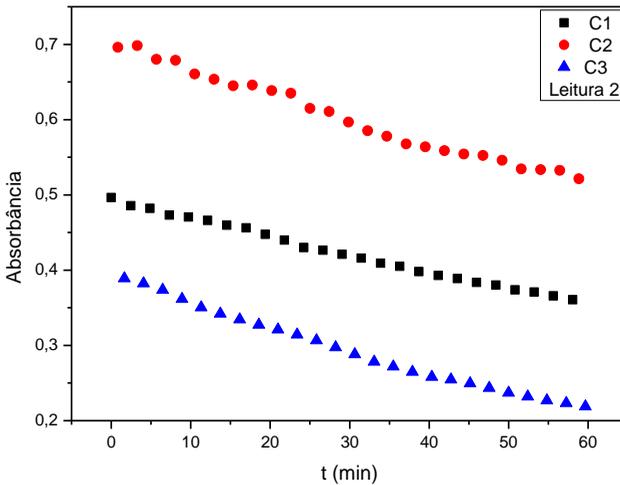


Figura 61 - Degradação espectrofotométrica do azul de metileno. Condições: [Complexos] = $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [Azul de Metileno] = $1,30 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; [Tampões] = $0,25 \text{ mol L}^{-1}$; [H_2O_2] = $0,16 \text{ mol L}^{-1}$; solução aquosa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; pH= 5,16; t=60 min. Tratamento sem linearização.

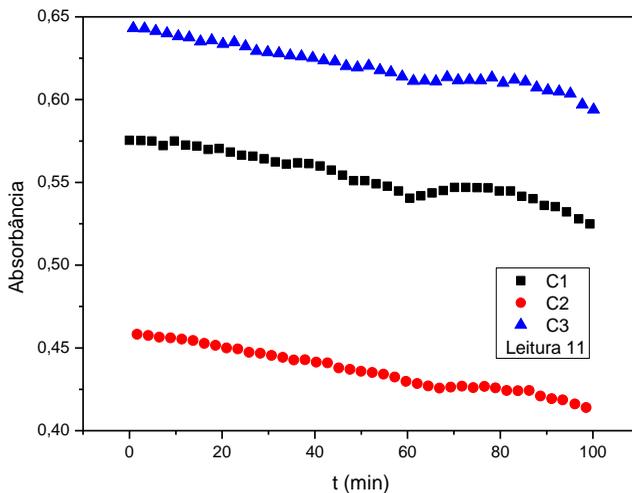
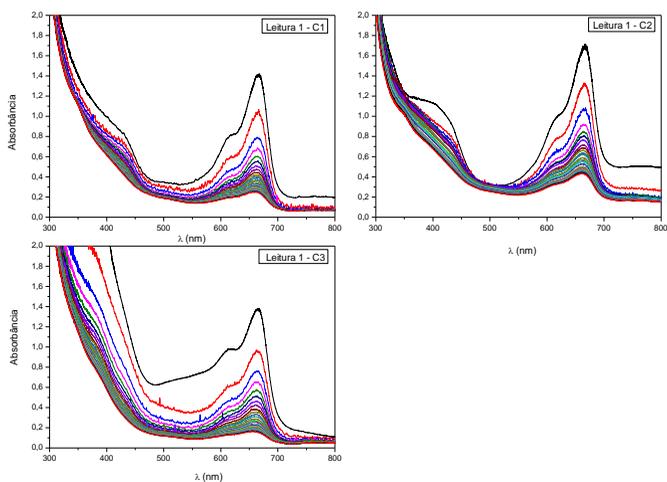


Figura 62 - Degradação espectrofotométrica do azul de metileno. Condições: [Complexos] = $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹; [Azul de Metileno] = $1,63 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; [Tampões] = 0,25 mol L⁻¹; [H₂O₂] = 0,16 mol L⁻¹; solução aquosa a 25 °C; pH= 5,16; t=60 min.



5.1.3.4 Análise qualitativa da razão máxima de substrato/catalisador em relação ao tempo

Durante os experimentos cinéticos foram encontradas algumas dificuldades, envolvendo questões operacionais e teóricas para o sistema desenvolvido para as análises. O substrato em análise, o corante azul de metileno, possui intensidade de coloração muito alta, com coeficiente de absorção de aproximadamente $61350 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, fazendo que a concentração máxima utilizada nos experimentos para que seguissem a lei de Lambert Beer fosse de $1,63 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Para que os princípios da cinética catalítica sejam mantidos, é necessário que o catalisador esteja em menor quantidade, e regenere-se durante o sistema, porém experimentalmente para conseguir que o complexo estivesse em uma concentração menor que a ordem 10^{-5} , os erros associados as diluições e pesagens seriam muito grandes (SCHMAL, 2009).

Foi então realizado um experimento qualitativo de avaliação de degradação em razões maiores de substrato/catalisador. Este experimento foi realizado em béqueres conforme mostram as imagens, e foram seguidas as proporções de 1:1; 10:1; e 100:1 de substrato para complexo. Estas quantidades foram repetidas para os complexos **1**, **2**, e **3**, e após 5 dias iniciou-se a formação de precipitados e ao passar de 10 dias de reação os espectros UV-Vis foram realizados após filtragem simples.

Figura 63 - Teste qualitativo da eficiência de degradação do azul de metileno. Condições: 1) $[\mathbf{1}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Azul de Metileno}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; 2) $[\mathbf{1}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Azul de Metileno}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; 3) $[\mathbf{1}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Azul de Metileno}] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Tampões}] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,16 \text{ mol L}^{-1}$; solução aquosa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; pH= 5,16; dia 1.



Figura 64 - Teste qualitativo da eficiência de degradação do azul de metileno. Condições: 1) $[I] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; [Azul de Metileno] = $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; 2) $[I] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; [Azul de Metileno] = $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; 3) $[I] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; [Azul de Metileno] = $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$; [Tampões] = $0,25 \text{ mol L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 0,16 \text{ mol L}^{-1}$; solução aquosa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; pH = 5,16; dia 5.

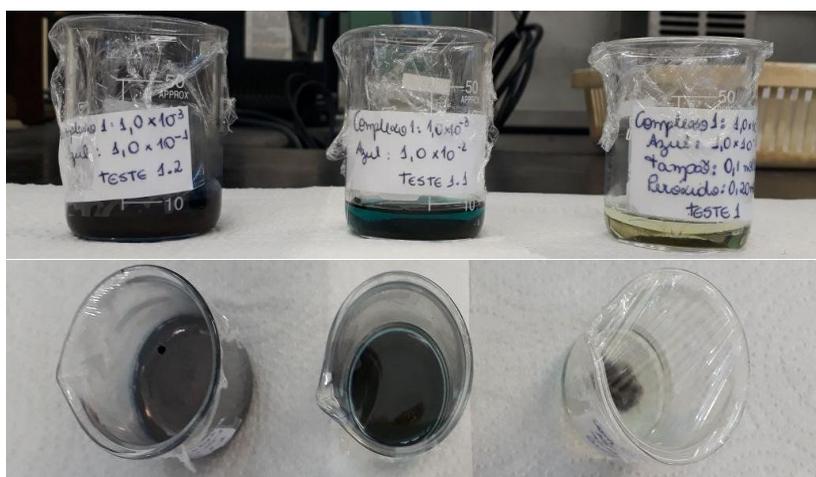
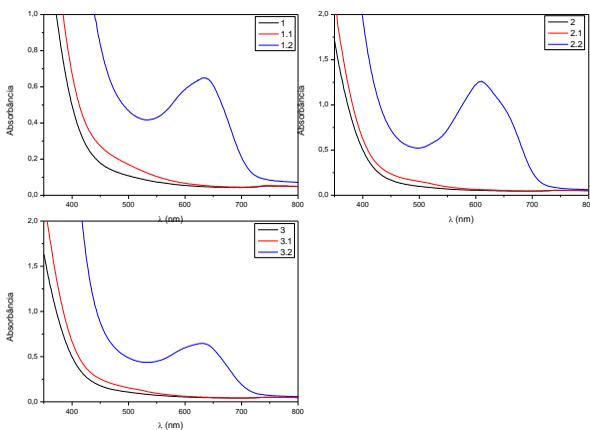


Figura 64 - Teste qualitativo da eficiência de degradação do azul de metileno. Condições: 1) $[I] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Azul de Metileno}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; 2) $[I] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Azul de Metileno}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; 3) $[I] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Azul de Metileno}] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Tampões}] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,16 \text{ mol L}^{-1}$; solução aquosa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5,16$; dia 10.



Figura 65 - Espectro UV-Vis das amostras ao final de 10 dias de degradação e após processo de filtragem. Condição: $[1,2,3] = (1:1)$; $[1.1, 2.1, 3.1] = (10:1)$; e $[1.2, 2.2, 3.2] = (100:1)$ para os complexos **1**, **2**, e **3**.



O experimento, apesar de simples, mostrou dados importantes sobre o sistema estudado. A preocupação da razão substrato/catalisador quando falamos de escala industrial é algo muito importante, visto que além da preservação do meio ambiente as indústrias visam diminuição de custos, o que implica em menor tempo e menor gasto de produtos para o tratamento dos efluentes. A coloração das soluções após o processo de filtragem simples mostra que para estes complexos é possível que se aumente as razões de substrato/complexo desde que o tempo de espera também seja alterado. Este experimento pressupõe estudos futuros a respeito de novas razões, diminuição do tempo de exposição, e também avaliação em amostras reais de efluentes para avaliações de viabilidade industrial. Nos espectros realizados foi possível observar que para as razões 1:1 e 10:1 não houve sobra de corante e para a razão 100:1 a quantidade restante foi muito pequena, destacando os complexos **1** e **3**. Se utilizássemos o coeficiente de absorção do azul de metileno poderíamos estimar uma concentração restante para as soluções na ordem de 10^{-5} , o que comparativamente a quantidade inicial, a eficiência mínima é de 85% para a maior razão testada.

5.3.1.5 Comportamento cinético em ozônio

A característica que é comum aos processos oxidativos avançados é o uso de radicais livres reativos, o radical hidroxila, que são gerados de diversas maneiras, incluindo processos com peróxido de hidrogênio, ozônio, processos sonoquímicos, eletroquímicos com ultrassom, fotoquímicos, além disso, a possibilidade de combinação destes agentes vem demonstrando grande eficiência. Onde os radicais hidroxil gerados possuem potencial padrão de redução superior as demais espécies oxidantes conforme a tabela 6, e atacam as moléculas orgânicas retirando um átomo de hidrogênio ou atacando as duplas ligações, possibilitando a mineralização de uma ampla faixa de espécies orgânicas, dependendo sempre das condições operacionais (ARAÚJO et al., 2016; AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009).

Tabela 10 - Valores de potencial padrão de redução de espécies oxidantes (E°).

Espécie	E° (V)
HO●	+2,80
O ₃	+2,07

H ₂ O ₂	+1,77
ClO ⁻	+1,43
HO ₂ •	+1,42
Cl ₂	+1,36
O ₂	+1,23

Fonte: ARAÚJO et al. (2016).

Dentro da gama de opções para degradação por geração de radicais hidroxila, o agente oxidante peróxido de hidrogênio foi estudado de maneira mais efetiva neste trabalho, porém foi realizado um teste com o agente oxidante ozônio, para avaliar o quanto o aumento da força do agente oxidante influencia na velocidade e eficiência de degradação do azul de metileno. O teste foi realizado no laboratório LEMA-UFSC, e o comportamento do complexo **1** foi testado e avaliado. A velocidade da reação de degradação com o agente oxidante ozônio é muito superior ao peróxido de hidrogênio, as três leituras feitas experimentalmente e mostradas na Figura 67 foram consecutivas, e a coloração do azul de metileno desapareceu em poucos minutos (tempo necessário para passagem do reator a cubeta do espectrofotômetro).

Figura 66 – Acompanhamento espectrofotométrico do complexo **1** ($1,54 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) em pH 6,0 com adição constante de ozônio ($1,77 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) durante 45 minutos.

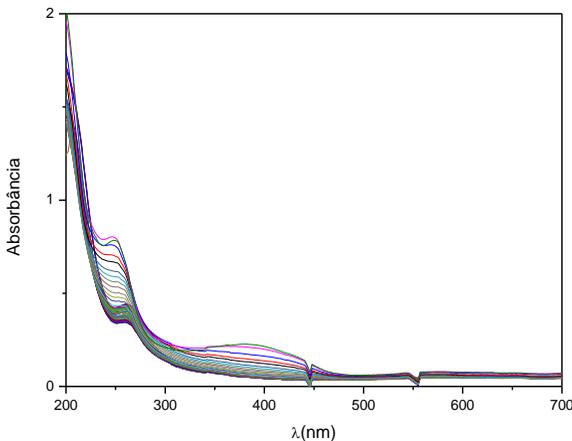
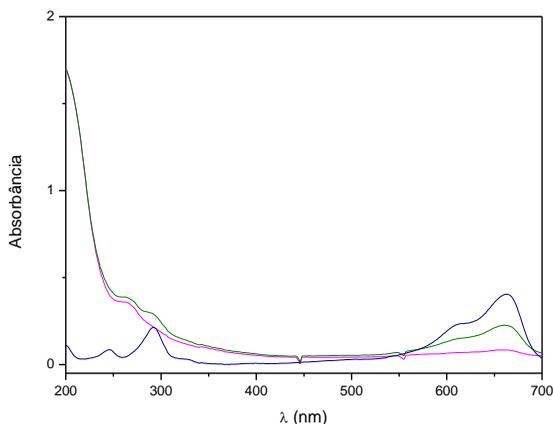


Figura 67 - Adição do azul de metileno ($6,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) após 45 min do complexo **1** ($1,54 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em ozônio ($1,77 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em pH 6,0.



O estudo realizado forneceu dados importantes acerca da importância do agente oxidante utilizado. Os POA's em geral possuem diversas vantagens como grande poder oxidante, mineralização total dos poluentes, oxidação completa das espécies inorgânicas, decomposição dos reagentes utilizados em produtos de menor impacto ambiental, e possibilidade de realização nas condições normais de temperatura e pressão. Mas algumas limitações como o consumo energético e o alto custo das fontes de radicais hidroxilas são inconvenientes a ser solucionados, e alguns estudos com uso de energia solar, catalisadores de baixo custo, e combinação de processos parecem ser promissores nesta área, mas é preciso também avaliar a presença de subprodutos da desinfecção das águas provenientes de ozonização, mostrando a importância do estudo de cada caso para encontrar a melhor solução viável econômica e ambiental (ARAÚJO et al., 2016).

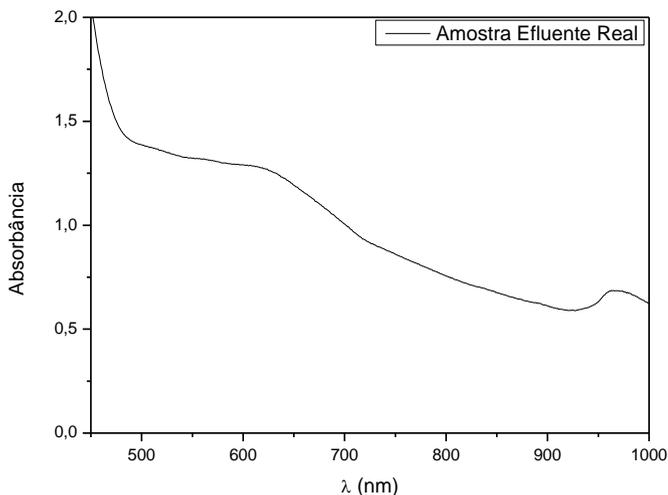
5.2.3 Testes de degradação de efluente têxtil real

A empresa escolhida para a realização do teste foi a MH Tinturaria, localizada no bairro São João, em Brusque (SC). Desde 1989 no mercado, a MH Tinturaria se destaca no cenário têxtil nacional na prestação de serviços de tingimento e estamparia de fibras sintéticas e orgânicas, desempenhando importante papel na economia de Brusque e região. A empresa dispõe de uma área industrial de 35 mil metros

quadrados, possui capacidade mensal de 1.900 toneladas de tecidos para tingimento e acabamento em geral, e 500 toneladas para acabamento em estamparia rotativa. Labora em três turnos com aproximadamente 320 colaboradores. A MH Tinturaria que antes se restringia ao atendimento de empresas de um mesmo grupo da região, hoje abrange um mercado bem maior entre os vários Estados da Federação: Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Minas Gerais, Goiânia, Fortaleza e Rio de Janeiro (MH Tinturaria, 2018). O procedimento de coleta foi realizado conforme descrito na metodologia, e segundo informações da empresa, os efluentes são tratados conforme a legislação do CONAMA 430, e após as adequações são descartas nos corpos d'água. As etapas de tratamento realizadas pela empresa, assim como as imagens respectivas estão apresentadas no Apêndice 7.

A Figura 68 demonstra o espectro obtido apenas do efluente coletado, o espectro tem bandas não definidas e completamente alargadas, sendo identificado um máximo de absorção em 620 nm, o qual foi analisado para efeitos de degradação. O perfil do espectro era esperado devido a mistura de corantes e substâncias complexas que compõe um efluente têxtil real, demonstrando ainda mais a complexidade de um efluente desta categoria. Um estudo mais aprofundado sobre os componentes e também subprodutos orgânicos do tratamento dos efluentes é um viés interessante deste trabalho para que a eficiência seja de fato avaliada completamente.

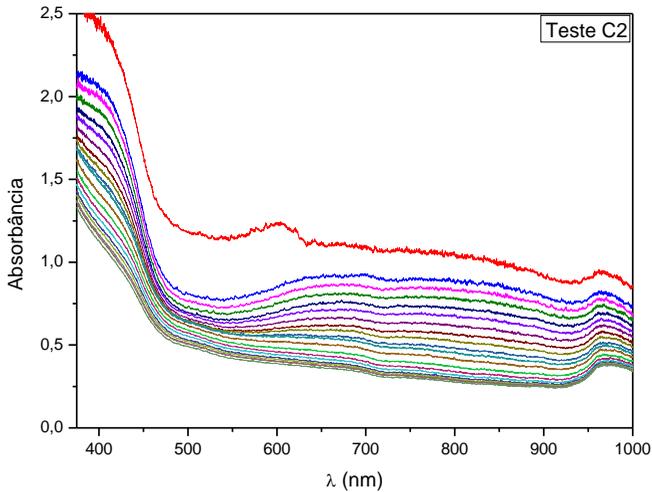
Figura 68 - Espectro UV-Vis da amostra coletada na empresa MH-Tinturaria em solução aquosa, $\lambda_{\text{máx}} = 620 \text{ nm}$.



A figura 69 representa o espectro resultante da degradação da amostra do efluente nas condições descritas e com o complexo C2 atuando como catalisador. O sistema também foi testado com adições consecutivas do efluente no mesmo sistema a fim de determinar a razão máxima de efluente degradada por complexo. Nas condições apresentadas na figura 69, estimou-se uma eficiência de 69% durante 60 min de reação (Eq. 1). Para as três primeiras adições de 100 μL de efluente as eficiências caem para 43, 24, e 17 (%) respectivamente, para $t = 60$ min.

$$\text{Eficiência (\%)} = 1 - \frac{A_t}{A_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 1}) \quad (\text{PAULINO, S. R. T.; 2015}).$$

Figura 69 - Teste da eficiência de degradação de efluente real. Condições: $[2] = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Efluente}] = 500 \mu\text{L}$; $[\text{Tampões}] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,16 \text{ mol L}^{-1}$; solução aquosa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5,16$; 60 min reação.



Apesar da simplicidade do teste, e da concentração não estimada do efluente foi possível observar a atividade do complexo frente ao efluente real da indústria escolhida. Este fato nos impulsiona a investigação de melhores condições e de novos estudos envolvendo outras empresas, para testar a viabilidade industrial do sistema feito neste trabalho, e ainda realizar novos testes considerando novas razões, diminuição do tempo de degradação, exposição à luz solar, entre outras diversas opções a serem estudadas.

Devida à complexidade da composição dos efluentes industriais, especificamente os têxteis, os modelos estudados podem ser ativos para um determinado sistema, e não ter eficácia em outros. Ferreira et al. (2003) realizaram estudos a respeito da degradação do azul de metileno através de filmes de In_2O_3 e Mn_2O_3 , e não obtiveram bons resultados de degradação, além do reuso acontecer até o terceiro ciclo apenas, porém o mesmo sistema teve aproximadamente 90% de eficiência na degradação do hormônio etinilestradiol. Para o tratamento de um dado efluente muitas vezes a solução é a utilização de processos combinados para uma melhor eficiência do sistema. Estes métodos podem ser utilizados de maneira complementar, de tal forma que possam suprir deficiências apresentadas pelos processos quando aplicados isoladamente.

6 CONCLUSÕES

- I. Foram realizadas com sucesso as sínteses e caracterizações dos ligantes e pró-ligantes: CMFF, CMTBF, CMNF, 2pyprop, 3py-F, 3py-A, H₁L₁, H₁L₂, H₁L₃;
- II. Os complexos **1**, **2** e **3** foram sintetizados e caracterizados por diversas técnicas físico-químicas, as quais evidenciaram que existe um equilíbrio de espécies FeII/III em solução;
- III. A eficiência da reação de Fenton sobre o corante azul de metileno é diretamente influenciada pela concentração do agente oxidante, e do pH, sendo que não foi possível observar uma relação direta entre a influência eletrônica dos ligantes e a eficiência catalítica;
- IV. Nas cinéticas realizadas, a otimização do pH resultou em pH's ácidos como os melhores para a degradação do corante azul de metileno, porém em consonância com a legislação, os estudos foram realizados em pH 5,16, e ainda assim as atividades mostradas foram promissoras, isto devido a utilização de complexos metálicos como catalisadores, que conseguem uma maior faixa de atividade;
- V. Para concentração mínima de peróxido, a eficiência foi de 89,6% para **1** (0,16 mol L⁻¹), 86,5% para **2** (0,08 mol L⁻¹), e 88,2 % para **3** (0,16 mol L⁻¹);
- VI. As constantes de velocidades dos complexos seguiram a ordem **3>2>1** sendo a maior constante de velocidade encontrada = 0,135 min⁻¹. A velocidade de reação não segue a mesma ordem da eficiência catalítica, o que sugere que estas reações podem ocorrer por mecanismos diferentes;
- VII. Devido às limitações do sistema utilizado, as avaliações da razão substrato/catalisador precisaram ser feitas de maneira qualitativa, mas confirmou a capacidade dos complexos manterem a atividade em maiores proporções;
- VIII. O teste realizado com o agente oxidante ozônio teve velocidade e eficiência melhores do que com o peróxido de hidrogênio;
- IX. O teste realizado com o efluente real da tinturaria MH foi eficiente, chegando a 69% de degradação.

7 PERSPECTIVAS

Com base nos excelentes resultados obtidos e a ampla área de aplicação dos processos oxidativo avançados, propõe-se ampliar os estudos com os seguintes itens:

- Preparação de novos ligantes multidentados para a formação de complexos homo e hetero-multinucleares com atividade em reações de Fenton e foto-Fenton;
- Ancoragem dos complexos em polímeros e nanopartículas para estudos em sistemas heterogêneos;
- Otimização dos estudos de degradação de substratos padrão e amostras reais de efluentes de indústrias têxteis;
- Avaliação do potencial de aplicação dos complexos no tratamento de efluentes de indústrias farmacêuticas e/ou hospitalares.

7 REFERÊNCIAS

ABRAHÃO, J.A; SILVA, G.A; Influência de Alguns Contaminantes na Toxicidade Aguda de Efluentes da Indústria Têxtil. **Revista Química Têxtil**, n. 67, p.8-34, 2002.

ABIT Têxtil e Confecção. Disponível em: <www.abit.org.br/>. Acesso em: 14/05/2018.

ALATON, A. I., TEKSOY, S. Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. **Dyes and Pigments**, n. 73, p. 31-39, 2007.

AMORIM, C. C., LEÃO, D. M. M., MOREIRA, M. P. F. R. Comparison of various advanced oxidation processes for azo dye degradation. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.14, n. 4, p. 543-550, 2009.

ARAÚJO, F. V. P., YOKOYAMA, L. Remoção de cor em corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006.

ARAÚJO, S. K., ANTONELLI, R., GAYDECZKA, G. C. A., MALPASS, P. R. G. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n. 2, p. 388-401, 2016.

AGUIAR, C. **Concreto de Cimento Portland Branco Estrutural**: Análise da adição de pigmentos quanto à resistência à compressão. 2006. Dissertação (Mestrado Profissionalizante em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

APLIN, R.; FEITZ, A. J.; WAITE, T. D. Effect of Fe(III)-ligand properties on effectiveness of modified photo-Fenton processes. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 5, p. 23-30, 2001.

BALAN, L. S. D., MONTEIRO, R. T. R. Decolorization of textile indigo dye by ligninolytic fungi. **Journal of Biotechnology**, v. 89, p.141-145, 2001.

BELTRAME, C. T. L. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

BERLIN, L. G. A Indústria têxtil brasileira e suas adequações na implementação do desenvolvimento sustentável. **ModaPalavra**, n. 13, p. 15-45, 2014.

BOSSMANN, S. H., OLIVEROS, E., KANTOR, M., NIEBLER, S., BONFILL, A., SHAHIN, N., WORNER, M., BRAUN, A. M. New insights into the mechanisms of the thermal Fenton reactions occurring using different iron(II)-complexes. **Water Science and Technology**, V. 49 N. 4 p. 75–80, 2004.

COSTA, S. F. A., **Aplicação de tratamentos biológico e físico-químico em efluentes de lavanderia e tinturarias industriais do município de Toritama no estado de Pernambuco**. Dissertação de Mestrado - UNICAP, 2008.

GEORGIOUS, D., MELIDIS, P., AIVACIDIS, A., GIMOHOUPOULOS, A. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. **Dyes and Pigments**, v. 52, p.69-78, 2001.

LIU, T.; LI, Y.; DU, Q.; SUN, J.; JIAO, Y.; YANG, G.; WANG, Z.; XIA, Y.; ZHANG, W.; WANG, K.; ZHU, H.; WU, D. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 90, p. 197-203, 2012.

MAGALHÃES, K. T. **Síntese do complexo ferro(III) com ácido pirazina tetracarboxílico e aplicação como catalisador em reação fenton**. 2016. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Instituto de Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011**. Disponível em:

<www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 12/01/2018.

FISPQ. Disponível em: <www.fca.unicamp.br/portal/images/Documentos/FISPQs/FISPQ-%20Azul%20de%20Metileno.pdf>. Acesso em: 14/04/2018.

EMILIO, C. A.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I.; MANSILLA, H. D. EDTA destruction using the solar ferrioxalate advanced oxidation technology (AOT): Comparison with solar photo-Fenton treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 151, p. 121-127, 2002.

FABRÍCIO, T. N. R. et al. Produção de biossurfactante e biodegradação no cultivo de *Geobacillus Stearothermophilus* com corante azul de metileno. **V Connepi**, n. 1, 2010.

FAGUNDES, S. M. R., Tratamento de chorume de aterro empregando a drenagem ácida de minas como fonte de ferro para reação de fenton. **Revista Atitude**, n. 7, 2010.

FERREIRA, B. L. T., GARCIA, P. M. L., GURGEL, M. H. G., NASCIMENTO, M. R., GODINHO, J. M., RODRIGUES, M. H. M., BOMIO, D. R. M., MOTTA, V. F. Effects of MnO_2/In_2O_3 thin films on photocatalytic degradation 17 alpha-ethynylestradiol and methylene blue in water. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, p. 1-10, 2018.

GHOSH, D.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of Methylene Blue on Montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 20, n. 4, p. 295–300, 2002.

GUARATINI, I. C. C., ZANONI, B.V. M. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71.

GEARY, W. J.; The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds. **Coordination Chemical Reviews**, v. 7, p. 81-122, 1971.

HAWKEN, P., LOVINS, A. B., LOVINS, L. H. **Capitalismo Natural: criando a próxima revolução industrial**. 2 ed., São Paulo: Cultrix, p. 5-23, 1999.

JIANG, F., QIU, B., SUN, D. Advanced degradation of refractory pollutants in incineration leachate by UV/Peroxymonosulfate. **Chemical Engineering Journal**, v.349, p. 338-346, 2018.

KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

LIMA, L. **Degradação de corantes reativos via processo fotoeletroquímico aplicado na presença de eletrodo de titânio modificado**: estudo da potencialidade na remediação de efluentes têxteis. 2002. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

MIAO, D., PENG, J., ZHOU, X., QIAN, L., WANG, M., ZHAI, L., GAO, S. Oxidative degradation of atenolol by heat-activated persulfate: Kinetics, degradation pathways and distribution of transformation intermediates. **Chemosphere**, v. 207, p. 174-182, 2018.

MESSLER, G. L.; TARR, D. A. **Inorganic chemistry**. 5 ed., Englewood Cliffs: Prentice Hall, 625 p., 2014.

MITRA, R.; PETERS, M. W.; SCOTT, M. J. Synthesis and reactivity of a C₃-symmetric trinuclear zinc(II) hydroxide catalyst efficient at phosphate diester transesterification. **Dalton Transactions**, n. 35, p. 3924, 2007.

MH Tinturaria e Estamparia. Disponível em:
<<http://www.tinturariamh.com.br/>>. Acesso em: 14/05/2018.

MORDECHAI, L. K., The Fenton Reaction. Dependence of the Rate on pH. **Journal of the American Chemical Society**, v. 107, n. 11, p. 1734-1741, 2002.

NEVES, A., ROSSI, L. M., BORTOLUZZI, A. J., SZPOGANICZ, B., WIEZBICKI, C., SCHWINGEL, E. Catecholase activity of a series of

dicopper (II) complexes with variable Cu-OH (phenol) moieties.

Inorganic Chemistry, v. 41, p. 1788-1794, 2002.

NOGUEIRA, P. F. R., TROVÓ, G. A., SILVA, A. R. M., VILLA, D. R.

Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova na Escola**, v. 20, n. 2, p. 400-408, 2007.

JOVER, J.; BOSQUE, R.; SALES, J. Neural Network Based QSPR Study for Predicting pKa of Phenols in Different Solvents. **QSAR & Combinatorial Science**, v. 26, n. 3, p. 385-397, 2007.

OLIVEIRA, R. J., SOUZA, R. R. Biodegradação de efluentes contendo corantes utilizados na indústria têxtil. In: **Seminário de Pesquisa – Aracajú. Anais-CD-Room**, 2003.

RAUF, M.A.; MEETANI, M.A.; HISAINDEE, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. **Desalination**, v. 276, p. 13-27, 2011.

REYES, I. A.; PATIÑO, F.; FLORES, M. U.; NARAYANAN, J.; CALDERÓN, H.; PANDIYAN, T. Use of Ligand-based Iron Complexes for Phenol Degradation by Fenton Modified Process. **Journal of the Mexican Chemical Society**, v. 57, n. 2, p. 96-104, 2013.

ROSA, R. G. Estratégias para estudo das correlações de energia livre em acoplamento aril-aril de Suzuki: elucidando ciclos catalíticos através da equação de Hammett. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1052-1056, 2012.

SANTUCCI, L., CAROL, E., TANJAL, C. industrial waste as a source of surface and groundwater pollution for more than half a century in a sector of the Río de la Plata coastal plain (Argentina). **Chemosphere**, v.206, p. 727-735, 2018.

SILVA, M. R. A. **Influência de complexantes de ferro na degradação de compostos orgânicos por processo foto-fenton/solar**. 2007. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

SCHMAL, M. **Cinética e Reatores: Aplicação à Engenharia Química**. Editora Sinergya, 2º Ed, 2009.

SDC – **Society of dyerists and colorists**. Disponível em: <<https://colour-index.com/>>. Acesso em: 25/05/2018.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., WEST, D. M. **Fundamentos de Química Analítica**. Editora Cengage Learning, 9º Ed., 2006.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C., MORRILL, T. C. **Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos**. 5 ed., Editora LTC, 387 p., 1994.

SREEJA. P., SOSAMONY. K. J., A Comparative Study of Homogeneous and Heterogeneous Photo-Fenton Process for Textile Wastewater Treatment. **Procedia Technology**. v. 24, p. 217-223, 2016.

SOUZA, D., MACHADO, S. A. S., AVACA, A. L. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, n. 81-89, 2003.

QUESLATI, K., PROMEYRAT, A., GATELLIER, P., DAUDIN, J., KONDODJOYAN, A. Stoichio-kinetic modeling of Fenton chemistry in a meat-mimetic aqueous phase médium. **Journal of Agricultural and food chemistry**, p. 1-35, 2018.

PACHECO, T. C.; NEVES, A.; PERALTA, R. A.; CHAVES, C.; MAIA, E. C. P.; LIZARAZO-JAIMES, E. H.; GOMES, A. D.; BORTOLOTTI, T.; NORBERTO, R. D.; TERENCE, H.; TIERNEY, L. D.; SCHENK, G. Second-sphere effects in dinuclear FeIII/ZnII hydrolase biomimetics: tuning binding and reactivity properties. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 1, p. 187-203, 2018.

PAIVA, B. A. V.; PANIAGUA, S. E. C.; RICARDO, A. I.; GONÇALVES R. B.; MARTINS, P. S.; DANIEL, D.; MACHADO, H. E. A.; TROVÓ, G. A. Simultaneous degradation of pharmaceuticals by classic and modified photo-Fenton process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1086-1092, 2018.

PAULINO, S. R. T.; ARAÚJO, S. R.; SALGADO, B, C, B. Study of advanced oxidation of basic dyes by Fenton reaction ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, n. 3, p. 347 -352, 2015.

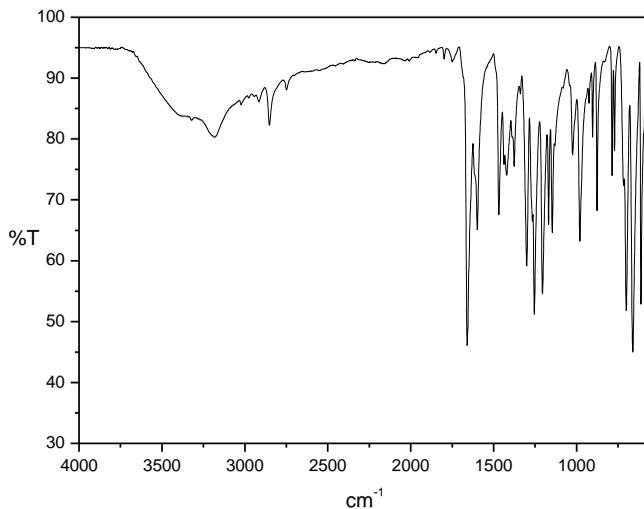
PERALTA, A. R. **Novos complexos binucleares de cobre(II) e de ferro(III) zinco(II): biomiméticos sintéticos para catecol oxidase e para fosfatases ácidas púrpuras.** 2005. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

ZHAO, H. **Deinking and kraft mill sludge dewatering using a laboratory sludge process.** 2001. A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of applied science, University of British Columbia.

9 APÊNDICES

APÊNDICE 1

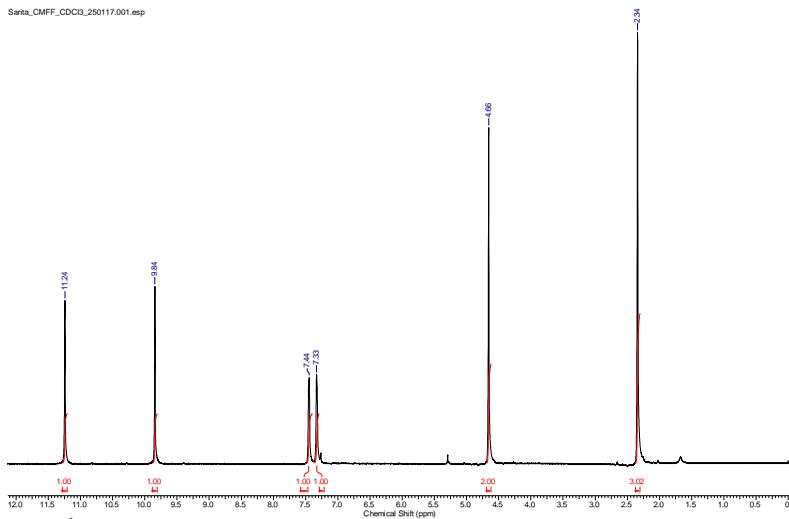
Figura 70 – Espectro na região do IV do composto CMFF.



IV (ATR), em cm^{-1} : ν (O-H) 3500; ν (C-H_{ar}-C-H_{alif}) 3023-2850; ν (C-H_{ald}) 2749; ν (C=O) 1661; ν (C=C) 1600-1468; δ (O-H) 1371; δ (C-O_{fenol}) 1249; δ (C-H_{ar}) 786; δ (C-Cl) 665.

Figura 71 – Espectro de RMN ^1H do composto CMFF.

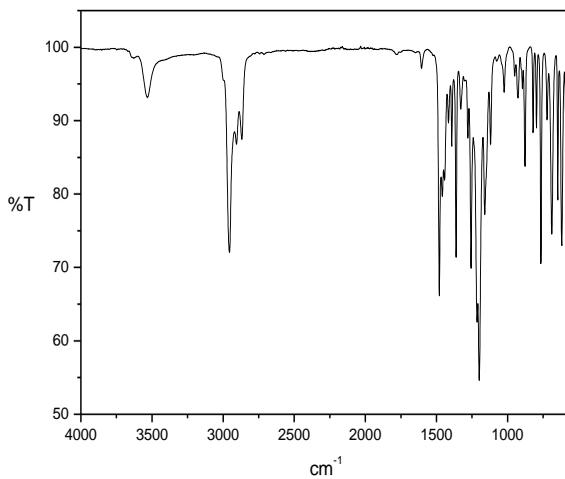
Sarta_CMFF_CDCl3_250117.001.mp



RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3), δ em ppm: 11,24 (O-H); 9,84 (s, 1H_{ald}); 7,44-7,43 (ds, 2H_{ar}); 4,66 (d, 2H_{ar}); 2,34 (s, 3H_{alif}).

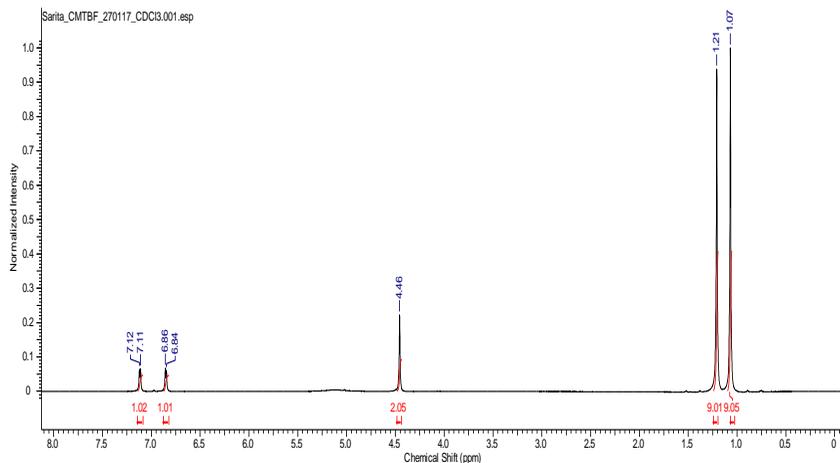
APÊNDICE 2

Figura 72 – Espectro na região do IV do composto CMTBF.



IV (ATR), em cm^{-1} : ν (O-H) 3520; (C-H_{ar}-C-H_{alif}) 2962-2870; ν (C=C) 1478-1437; δ (O-H) 1361; δ (C-O_{fenol}) 1254; δ (C-H_{ar}) 761; δ (C-Cl) 614.

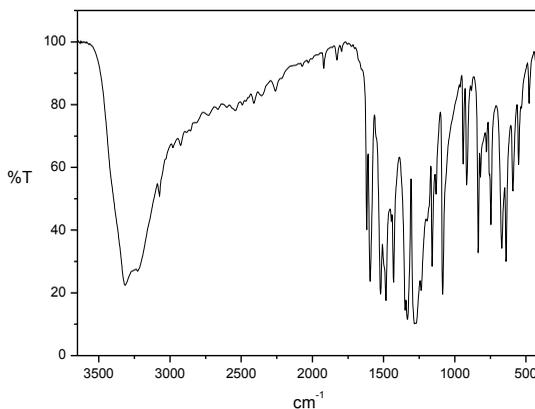
Figura 73 – Espectro de RMN ^1H do composto CMTBF.



RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3), δ em ppm: 7,12-7,11 (m, 1H_{ar}); 6,86-6,84 (m, 1H_{ar}); 4,46 (d, 2H_{alif}); 1,21 (s, 9H_{alif}); 1,07 (s, 9H_{alif}).

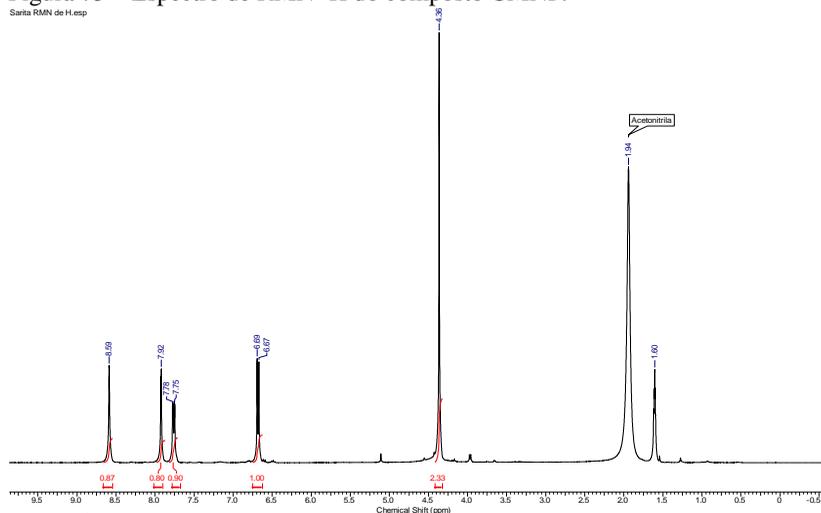
APÊNDICE 3

Figura 74 – Espectro na região do IV do composto CMNF.



IV (KBr), em cm^{-1} : ν (O-H) 3311; ν (C=N e C=C) 1615 – 1596; δ (O-H) 1300; δ (C-O_{fenol}) 1250; 1275 (N-O₂); δ (C-H_{ar}) 640; δ (C-Cl) 625.

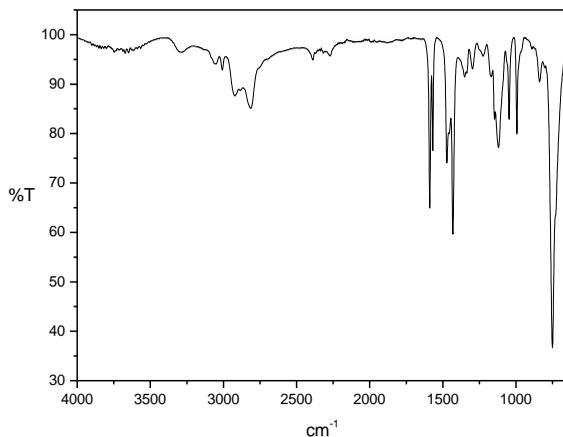
Figura 75 – Espectro de RMN ^1H do composto CMNF.



RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3), δ em ppm: 8,59 (s, 1H_{ar}); 7,92-7,75 (dd, 1H_{ar}); 6,69-6,67 (d, 1H_{ar}); 4,36 (d, 2H_{alif}).

APÊNDICE 4

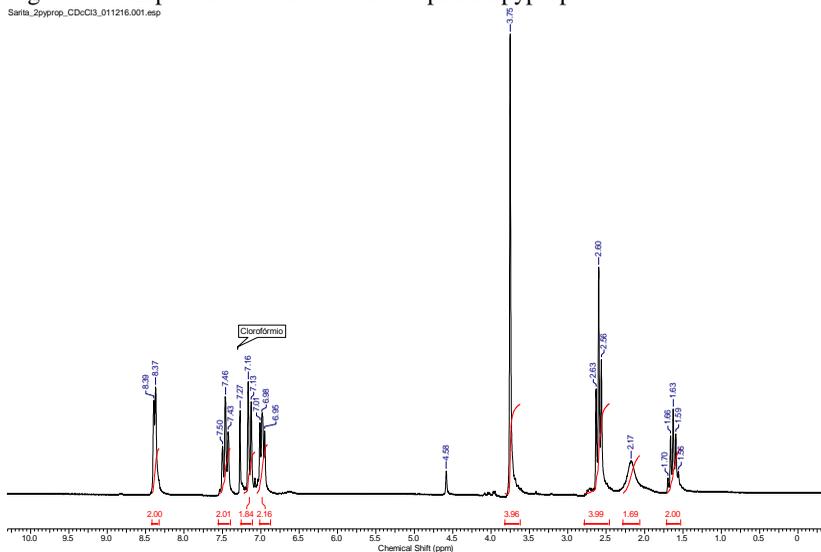
Figura 76 – Espectro na região do IV do composto 2pyprop.



IV (ATR), cm^{-1} : ν (N-H) 3294; ν (N-H) 1588; ν (C-H_{ar}-C-H_{alif}) 2924-2814; ν (C=C e C=N) 1472-1431; δ (C-H_{ar}) 757.

Figura 77 – Espectro de RMN ^1H do composto 2pyprop.

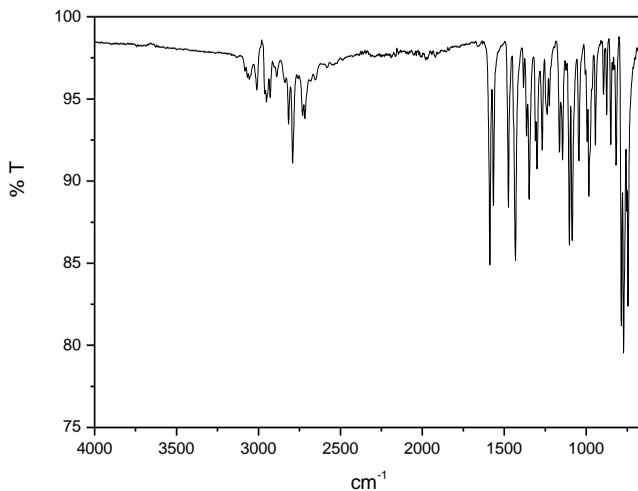
Saria_2pyprop_CDCl3_011216.001.esp



^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ , em ppm: 8,39-8,37 (d, 2H_{ar}); 7,50-7,43 (t, 2H_{ar}); 7,16-7,13 (d, 2H_{ar}); 7,01-6,95 (t, 2H_{ar}); 3,75 (s, 4H_{alif}); 2,63-2,56 (t, 4H_{alif}); 2,17 (2H, NH); 1,70-1,56 (m, 2H_{ar}).

APÊNDICE 5

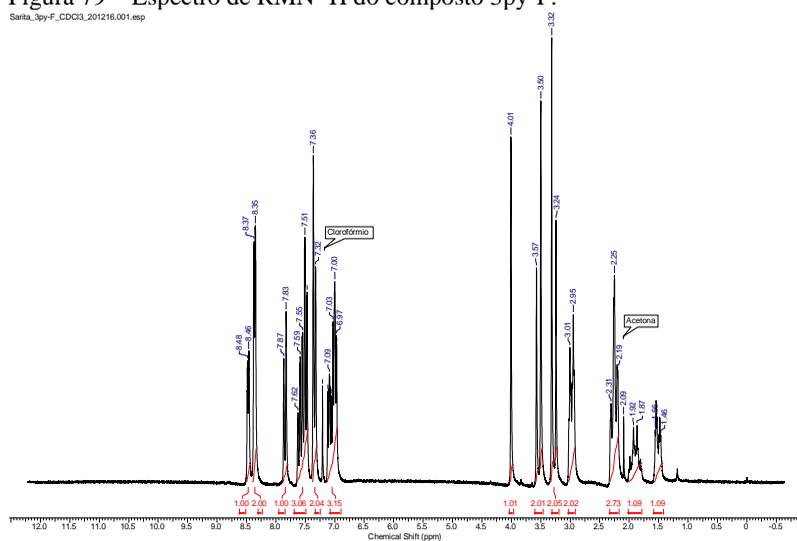
Figura 78 – Espectro na região do IV do composto 3py-F.



IV (ATR), em cm^{-1} : ν (C-H_{ar}-C-H_{alif}) 3080- 2717; ν (C=C e C=N) 1587-1567; δ (C-H_{ar}) 771.

Figura 79 – Espectro de RMN ^1H do composto 3py-F.

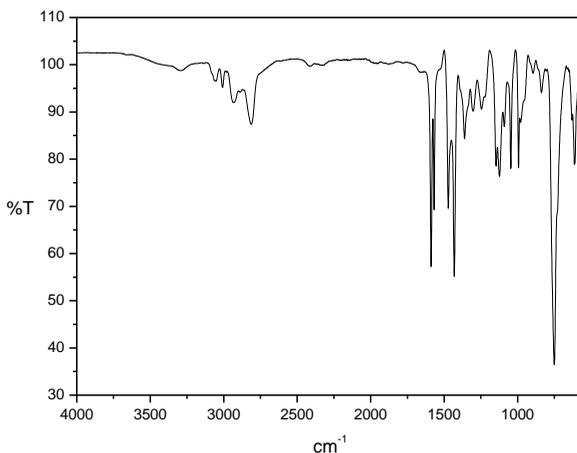
Santa_Spy-F_CD03_201216.001.esp



RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3), δ em ppm: 8,48-8,46 (d, 1H_{ar}); 8,37-8,35 (d, 2H_{ar}); 7,87-7,83 (d, 1H_{ar}); 7,62-7,51 (m, 3H_{ar}); 7,36-7,32 (m, 2H_{ar}); 7,09-6,97 (m, 3H_{ar}); 4,01 (s, 1H_{alif}); 3,57-3,50 (d, 2H_{alif}); 3,32-3,24 (d, 2H_{alif}); 3,01-2,95 (d, 2H_{alif}); 2,31-2,19 (m, 2H_{alif}); 1,92-1,87 (m, 1H_{alif}); 1,56-1,46 (m, 1H_{alif}).

APÊNDICE 6

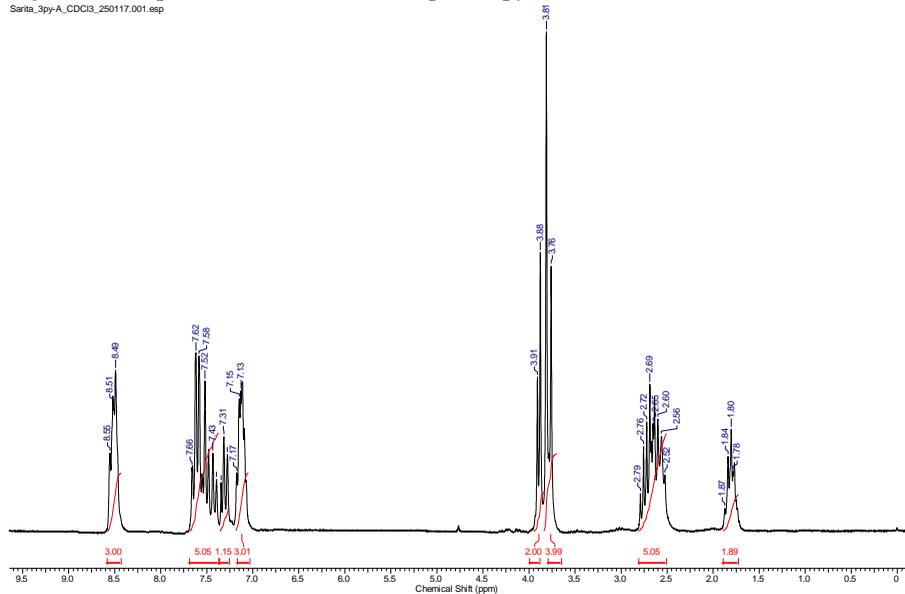
Figura 80 – Espectro na região do IV do composto 3py-A.



IV (ATR), em cm^{-1} : ν (N-H) 3299; ν (N-H) 1590; ν (C-H_{ar}-C-H_{alif}) 2943- 2810; ν (C=C e C=N) 1434; δ (C-H_{ar}) 752.

Figura 81 – Espectro de RMN ^1H do composto 3py-A.

Sarlita_3py-A_CDCl3_250117.001.esp



RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3), δ em ppm: 8,55-8,49 (d, 3H_{ar}); 7,66-7,43(m, 5H_{ar}); 7,31 (m, 1H_{ar}); 7,17-7,13 (m, 3H_{ar}); 3,91-3,88 (d, 2H_{alif}); 3,81 – 3,76 (d, 4H_{alif}); 2,79-2,52 (m, 4H_{alif}); 1,87-1,78 (m, 2H_{alif}).

APÊNDICE 7

Figura 82 - Etapas 1 à 4 do tratamento realizado pela empresa MH - tinturaria.



Figura 83 - Etapas 5 e 6 do tratamento realizado pela empresa MH - tinturaria.



1. Despejo dos efluentes da tinturaria e lavanderia passando por duas grades que retiram a maior parte dos resíduos sólidos da malha (local de coleta da amostra);
2. Escova giratória que retira as penugens e todo resíduo sólido de menor tamanho;

3. Adição de ácido sulfúrico concentrado;
4. Aeração, agitação, e encaminhamento a estação subsequente de tratamento;
5. Agitação e adição de sais ferrosos, coagulantes, clarificantes, entre outros produtos;
6. Repouso para ação dos produtos e posterior descarte dos produtos.