



KASSIANA TEIXEIRA MAGALHÃES

**SÍNTESE DO COMPLEXO FERRO (III) COM
ÁCIDO PIRAZINA TETRACARBOXÍLICO E
APLICAÇÃO COMO CATALISADOR EM
REAÇÃO FENTON**

LAVRAS - MG

2016

KASSIANA TEIXEIRA MAGALHÃES

**SÍNTESE DO COMPLEXO FERRO (III) COM ÁCIDO PIRAZINA
TETRACARBOXÍLICO E APLICAÇÃO COMO CATALISADOR EM
REAÇÃO FENTON**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Dr. Mário César Guerreiro

LAVRAS - MG

2016

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha
Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados
informados pelo (a) próprio(a) autor(a).**

Magalhães, Kassiana Teixeira.

Síntese do complexo ferro (III) com ácido pirazina tetracarboxílico e aplicação como catalisador em reação fenton / Kassiana Teixeira Magalhães. – Lavras: UFLA, 2016.

56 p.

Dissertação (mestrado acadêmico) – Universidade Federal de Lavras, 2016.

Orientador: Mário César Guerreiro.

Bibliografia.

1. Processo Tipo Fenton. 2. Complexos. 3. Ácido pirazina tetracarboxílico. 4. Compostos Orgânicos. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

KASSIANA TEIXEIRA MAGALHÃES

**SÍNTESE DO COMPLEXO FERRO (III) COM ÁCIDO PIRAZINA
TETRACARBOXÍLICO E APLICAÇÃO COMO CATALISADOR EM
REAÇÃO FENTON**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 31 de março de 2016.

Dra. Eliane Cristina de Resende IFMG

Dr. Fabiano Magalhães UFLA

Dr. Mário César Guerreiro
Orientador

LAVRAS - MG

2016

AGRADECIMENTOS

A realização desta dissertação, ao longo de dois anos, me fez reconhecer que desafios nos fazem crescer e que jamais devemos desistir de nossos sonhos, por maiores que sejam nossos obstáculos.

Agradeço profundamente a Deus, pela vida e por me dar a coragem para superar desafios com persistência e fé, e a Nossa Senhora, por intercender por mim em minhas orações.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica do Departamento de Química, pela oportunidade concedida para a realização do mestrado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo apoio financeiro.

Ao meu orientador, Dr. Mário César Guerreiro, pela orientação deste trabalho, pela confiança e por ter me proporcionado tão valiosas experiências, que levarei por toda a vida. Agradeço pela paciência e dedicação na orientação, pela amizade e pela responsabilidade em transmitir conhecimentos.

Ao professor Dr. Jonas Leal Neto, pela grande ajuda na realização deste trabalho, transmitindo seu conhecimento, com grande paciência, generosidade e humildade.

Ao professor Dr. Fabiano Magalhães, pela grande ajuda na realização do trabalho, pelos conselhos, amizade e incentivo.

A todos os funcionários do Departamento de Química da UFLA, pela amizade.

Ao meu amigo Will (carinhosamente chamado de magrelinho), agradeço imensamente pela ajuda na realização deste trabalho, pela paciência, ajuda nos experimentos, conselhos, por ouvir meus desabafos, por ser meu grande amigo/padrinho que irei levar pela vida toda.

À professora Dra Eliane Cristina de Resende (carinhosamente chamada por Lili), pela amizade e incentivo.

Aos meus grandes amigos do bloquinho, Grasi, Elton, Rick, Rosembergue, Aline, Furniga, Marco, Kxumba, Mozarte, Mohana e Dri, por fazerem parte da minha vida, sempre me ajudando e aconselhando, claro, sempre com muitas risadas.

A todos os amigos da UFLA, Stefane, Ari, Mayara, Larissa, Alice, Iohana, Janaina, Leydi, Evanise, Tete, Lara, Sibebe, enfim, todos com quem convivi diariamente, agradeço imensamente pela amizade.

À minha amiga Deise, pela amizade, conselhos e pela ajuda na realização deste trabalho.

Aos meus familiares, especialmente meu pai e minha mãe, por me apoiarem em minhas escolhas e sempre estarem em orações por mim.

Ao meu marido, Rodrigo, companheiro que aguenta todos os meus defeitos e, mesmo assim, escolheu estar ao meu lado, muito obrigada por fazer meus dias mais felizes.

A minha irmã, Karina e meu cunhado, Juan, pelos conselhos, incentivos, amizade e por estarem sempre ao meu lado.

Por fim, agradeço ao meu inimigo por ter me auxiliado a crescer; por me mostrar, a cada perseguição e a cada puxão de tapete, o valor da fé e da oração. Cada risada sarcástica que você dava me empurrava para o trabalho incessante em cada ponto que eu poderia melhorar. Você me ensinou o valor da humildade. Agradeço-lhe, meu inimigo, por me ensinar o valor da coragem. Sou muito feliz por saber que, com sua ajuda, cheguei até aqui e continuarei no meu caminho.

RESUMO

A quantidade de resíduos gerados pelas indústrias vem aumentando gradativamente nos últimos anos. Problemas relacionados ao descarte adequado têm sido objeto de estudo pelos pesquisadores. Diversos compostos orgânicos são considerados potenciais contaminantes de águas naturais, principalmente pela elevada toxicidade, difícil degradação natural e elevada persistência no ambiente. A recuperação, o aproveitamento e os conceitos que minimizam a geração de resíduos são cada vez mais expandidos. Composto organometálico de ácidos pirazínicos carboxílicos tem provado ser de grande interesse em muitas áreas. Foi estudada a utilização do ligante ácido pirazina tetracarboxílico para a formação de complexo com o metal Fe. O ligante ($C_8H_4N_2O_8$) foi sintetizado e complexado com Fe e testado como catalisador em reações de oxidação do composto orgânico modelo azul de metileno (AM). Na síntese foi utilizado o tetrametil pirazina, que foi oxidado com permanganato de potássio para a formação do ligante. O ligante ($C_8H_4N_2O_8$), então, foi caracterizado para a validação de sua formação. Na complexação foram utilizadas soluções do ligante ($C_8H_4N_2O_8$) e de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ de concentrações $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Após testes preliminares, constatou-se que a melhor relação entre Fe e ligante foi de 2:1. Com os testes de oxidação, pode-se observar que o complexo apresenta grande potencial de degradação de diferentes concentrações do AM. Em apenas 20 minutos de reação houve oxidação de AM na concentração 500 mg L^{-1} de, aproximadamente, 60%. A utilização do complexo mostrou ser uma alternativa atraente para a oxidação de efluentes com elevada carga orgânica, contribuindo, assim, para a minimização de contaminantes de compostos orgânicos.

Palavras-chave: Processo Tipo Fenton. Complexos. Ácido pirazina tetracarboxílico. Compostos Orgânicos.

ABSTRACT

The amount of waste generated by industries has increased gradually in recent years. The proper disposal of residues has been an area of study of many researchers. Several organic compounds are considered potential contaminants of natural waters due to their high toxicity, difficult natural degradation and long persistence in the environment. Ways of recovery and reutilization as well as concepts that minimize the generation of wastes have been increasing widely. Organometallic compound of pyrazine carboxylic acid has proven to be of great interest in many areas. Herein, we studied the use of pyrazine tetracarboxylic acid ligand for complex formation with iron (Fe). The binder ($C_8H_4N_2O_8$) was synthesized with the addition of Fe (complex) and tested as a catalyst in oxidation reactions of the organic model compound methylene blue (MB). Tetramethyl pyrazine was used in the synthesis, which was oxidized with potassium permanganate in order to form the ligand. The ligand ($C_8H_4N_2O_8$) was then characterized to validate its formation. For the complex solution, it was used ($C_8H_4N_2O_8$) and $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ $0,01\text{molL}^{-1}$. After preliminary tests, it was found that the best ratio of Fe and the ligand was 2: 1. Through the oxidation tests, it could be seen that the complex has great potential for the degradation of different concentrations of MB. During only 20 minutes of reaction, approximately 60% of MB 500mgL^{-1} was oxidized. The use of the complex was found to be an attractive alternative for oxidation of effluents with high organic compounds levels and contributes to the minimization of organic contaminants hazards in the environment.

Keywords: Fenton process. Complexes. Pyrazine tetracarboxylic acid. Organic Compounds .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Pirazina.....	24
Figura 2	Ácido pirazina 2,3,5,6 tetracarboxílico	24
Figura 3	Fórmula estrutural do azul de metileno	25
Figura 4	Representação esquemática do equalizador de pressão para decomposição de H ₂ O ₂	29
Figura 5	Espectro do infravermelho: a) 2,3,5,6 tetrametilpirazina b) ácido pirazina 2, 3,5,6 tetracarboxílico	33
Figura 6	Análise termogravimétrica: a) tetrametil pirazina e b) ácido pirazina 2,3,5,6, tetracarboxílico, realizada em atmosfera de N ₂ ...	34
Figura 7	Calorimetria exploratória diferencial do ligante ácido pirazina tetracarboxílico	35
Figura 8	Difração de raios X (DRX) do ligante ácido pirazina tetracarboxílico	36
Figura 9	Espectro do infravermelho: a) sal ligante-NH ₂ b) complexo [(C ₈ N ₂ O ₈ H ₄).2Fe]	38
Figura 10	Espectro do infravermelho: c) Ligante (C ₈ H ₄ N ₂ O ₈) d) Complexo [(C ₈ H ₄ N ₂ O ₈).2Fe]	39
Figura 11	Estrutura do modo de coordenação ligante/ ferro III.....	40
Figura 12	a) Espectro de massa do complexo ácido pirazina tetracarboxílico [(C ₈ H ₄ N ₂ O ₈).2Fe] experimental: b) Teórico	41
Figura 13	Testes preliminares da atividade catalítica em diferentes proporções Fe/Ligante. AM=3,125x10 ⁻⁴ molL ⁻¹ ; H ₂ O ₂ = [0,025 molL ⁻¹]	43
Figura 14	Teste de oxidação em diferentes concentrações de AM. H ₂ O ₂ = [0,025 molL ⁻¹]; Fe= [1X10 ⁻⁵ molL ⁻¹ / Ligante= 5X10 ⁻⁶ molL ⁻¹].....	44
Figura 15	Teste de oxidação do AM em diferentes [H ₂ O ₂]. AM = [3,125X10 ⁻⁴ molL ⁻¹]; Fe = [1X10 ⁻⁵ molL ⁻¹ / Ligante = 5X10 ⁻⁶ molL ⁻¹].....	45
Figura 16	Efeito da concentração do complexo na oxidação do AM. AM=3,125x10 ⁻⁴ molL ⁻¹ ; H ₂ O ₂ = 0,025 molL ⁻¹	46
Figura 17	Decomposição de peróxido de hidrogênio utilizando o complexo em meio aquoso.....	47
Figura 18	Decomposição de peróxido de hidrogênio: a) presença de água b) presença de azul de metileno	48
Figura 19	Decomposição de peróxido de hidrogênio: a) presença de AM b) presença de H ₂ O	49
Figura 20	Oxidação do AM em reações consecutivas. Complexo=[Fe ⁺³ 5X10 ⁻⁵ molL ⁻¹ /Ligante 2,5X10 ⁻⁶ molL ⁻¹]; AM=[3,125x10 ⁻⁴ molL ⁻¹]; H ₂ O ₂ = [0,025 molL ⁻¹]	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Principais processos oxidativos avançados aplicados atualmente	16
Tabela 2	Análise elementar do ácido pirazina tetracarboxílico	36
Tabela 3	Testes preliminares da atividade catalítica em diferentes proporções ferro/ligante.....	42

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1	Compostos de coordenação	14
2.2	Processos oxidativos avançados	15
2.3	Processo Fenton clássico e processo tipo Fenton	17
2.3.1	Variáveis envolvidas na reação Fenton	20
2.3.2	Influência do ferro	21
2.3.3	Peróxido de hidrogênio como agente oxidante	22
2.3.4	Controle do pH na reação Fenton	22
2.4	Ligante pirazínico	23
2.5	Azul de metileno como contaminante modelo	25
3	MATERIAL E MÉTODOS	26
3.1	Preparação do ligante ácido pirazina tetracarboxílico	26
3.1.1	Síntese do complexo	26
3.2	Caracterização do ligante ácido pirazina tetracarboxílico e complexo [(C ₈ H ₄ N ₂ O ₈).2Fe]	27
3.2.1	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	27
3.2.2	Análise termogravimétrica	27
3.2.3	Calorimetria exploratoria diferencial	27
3.2.4	Análise elementar	28
3.2.5	Difratometria de raios X	28
3.2.6	Análise do complexo por espectrometria de massa com ionização por electrospray	28
3.3	Testes catalíticos	29
3.3.1	Decomposição do peróxido de hidrogênio	29
3.3.2	Oxidação de composto orgânico	30
3.3.2.1	Estudo preliminar na relação ácido pirazina tetracarboxílico com ferro (III)	30
3.3.2.2	Oxidação AM realizadas em diferentes condições	30
3.3.2.3	Teste de reuso do catalisador	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1	Caracterização do ligante	32
4.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho do ligante (C ₈ H ₄ N ₂ O ₈)	32
4.1.2	Análise termogravimétrica	33
4.1.3	Calorimetria exploratoria diferencial	34
4.1.4	Análise elementar	35
4.1.5	Difratometria de raios X	36
4.2	Caracterização do complexo	37

4.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) [(C ₈ H ₄ N ₂ O ₈).2Fe]	37
4.2.2	Avaliação do complexo por espectrometria de massa com ionização por electrospray	40
4.3	Testes catalíticos	42
4.3.1	Testes preliminares.....	42
4.3.2	Efeito da concentração de AM	43
4.3.3	Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio.....	44
4.3.4	Efeito da concentração do complexo.....	45
4.4	Decomposição do peróxido de hidrogênio	47
4.5	Teste de reutilização do catalisador	50
5	CONCLUSÕES.....	52
	REFERÊNCIAS.....	53

1 INTRODUÇÃO

Novos métodos fundamentados na química verde direcionam vários grupos de pesquisa que concentram seus esforços na busca de soluções inovadoras que possam ser aplicados no setor produtivo. Várias indústrias enfrentam problemas quanto ao destino de seus efluentes e diversos compostos orgânicos são considerados potenciais contaminantes de águas naturais, principalmente pela elevada toxicidade e alta persistência no ambiente. Observa-se uma busca intensiva por processos que permitam o tratamento de forma eficiente de efluentes industriais contendo contaminantes orgânicos recalcitrantes.

Estruturas orgânico-metálicas têm provado ser de grande interesse em muitas áreas. Este tipo de estrutura, como ácidos pirazínico-carboxílicos, tem sido utilizado como ligante para a preparação de complexo de coordenação. O ácido pirazina tetracarboxílico tem provado ser um forte candidato na preparação desses complexos, por ser um ligante heterocíclico nitrogenado que contém oxigênio e nitrogênio como doador de par de elétrons, um ligante multifuncional preferido como quelante para a síntese de complexo de coordenação (FANG et al., 2008).

O ferro tem sido muito atraente como catalisador em processos de tratamento de efluentes por apresentar baixa toxicidade, abundância, fácil manuseio e, principalmente, pela sua eficiência na degradação. As características de catalisadores à base de Fe impulsionam grupos à investigação, com o objetivo de apresentar novas alternativas para o uso desse metal como catalisador. Na atualidade, as metas são tanto no desenvolvimento de novos catalisadores à base de Fe como na descoberta de novas aplicações para este metal.

Alternativas promissoras como processos oxidativos avançados (POAs) têm recebido grande destaque para o tratamento de água contendo poluentes orgânicos e, em muitos casos, é possível a total mineralização do contaminante.

Dentre os processos oxidativos avançados, o reagente Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) é um método muito utilizado e estudado em tratamentos de efluentes. O Fenton tem sido estudado no tratamento de diversos resíduos encontrados na indústria têxtil e química. Modificações têm sido aplicadas na reação Fenton clássica na tentativa de resolver aparentes desvantagens, como a utilização de grande quantidade de ácidos, problemas associados a características higroscópica e fácil oxidação dos sais de ferro (II). A utilização de complexos vem sendo destacada como vantagens, já que eles permitem a aplicação numa ampla faixa de pH, além, de muitas vezes, os ligantes utilizados serem de fácil degradação (RAMOS, 2011).

Partindo deste contexto, este trabalho foi realizado com os seguintes objetivos: preparar o ligante a partir da oxidação de tetrametil pirazina; preparar e caracterizar o composto de coordenação de ferro empregando-se o ligante preparado e avaliar a atividade catalítica do complexo na oxidação da molécula modelo azul de metileno.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Compostos de coordenação

Compostos de coordenação são definidos como complexos constituídos por átomos ou íons metálicos ligados a átomos ou grupos de átomos chamados ligantes. Nos primeiros trabalhos utilizando-se complexos, tentava-se entender e/ou encontrar novos compostos com novas cores, geometrias, estados de oxidação e número de coordenação do metal. Posteriormente, com o avanço dos modelos teóricos necessários para explicar o comportamento destes compostos, passou-se a buscar complexos que apresentariam características como propriedades magnéticas interessantes, atividades biológicas e como catalisadores.

Os complexos de coordenação eram pouco utilizados como catalisadores, no entanto, a partir de 1960, houve a necessidade de novos sistemas catalíticos, devido, principalmente, ao grande desenvolvimento da química de organometálicos, decorrente, em grande parte, da utilização de complexos organometálicos (e/ou coordenação) em reações industriais (RAMOS, 2011).

A aplicação de complexos em catálises envolve a combinação de ligantes e metais que apresentem elevada atividade e seletividade. Os complexos de metais de transição desempenham papel importante em processos ambientais. A facilidade em mudar o estado de oxidação dos íons os torna responsáveis pela maioria dos processos redox da natureza (CIELSA et al., 2004). Os complexos mais estudados são os que têm, em sua estrutura, nitrogênio-ligantes com configurações que permitem a ligação do peróxido. Os outros são os que apresentam ferro e ligantes piridínicos em sua estrutura (TANASE et al., 2010).

Os complexos de ferro vêm sendo aplicados, como ligantes piridínicos, em diversas reações de oxidação. Em alguns trabalhos encontrados na literatura há relatos, como o de Tanase et al. (2010), de resultados positivos na oxidação de hidrocarbonetos utilizando complexo de ferro, um ligante piridínico polidentado e peróxido de hidrogênio como catalisador.

A utilização de catalisadores e o desenvolvimento de processos eficientes permitiram que o ferro pudesse competir com outros metais. Apesar dos avanços importantes alcançado pela catálise usando sais de ferro, pouco é conhecido sobre a natureza exata das espécies ou mecanismo destes sistemas catalíticos (CAO et al., 2012).

A utilização do ferro se destaca como um substituto com potencial interessante em processos catalíticos de metais de transição preciosos, tais como paládio, rutênio ou ródio, devido à sua alta abundância natural e baixo custo (CAO et al., 2012).

2.2 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) são considerados ciência limpa para o tratamento de águas poluídas, que aplica o conceito de produção de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) que irão atacar os poluentes orgânicos. A eficiência dos POAs baseia-se na geração desses radicais altamente reativos, que são espécies não seletivas e potentes oxidantes ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$), que podem degradar poluentes, dando origem a CO_2 , H_2O e, eventualmente, íons inorgânicos como produtos finais. O radical hidroxila é um oxidante forte e a sua produção pode ser conseguida por muitas vias (ou seja, por diferentes POAs baseados em diferentes fundamentos), o que permite a escolha do POA apropriado de acordo com as características específicas das necessidades de tratamento (GAMA, 2012).

Os radicais hidroxila podem ser gerados por meio de reações envolvendo oxidantes fortes (como O_3 e H_2O_2), com ou sem radiação ultravioleta (UV) e semicondutores (como TiO_2 , ZnO).

Os processos oxidativos avançados (Tabela 1) são reconhecidos como uma importante possibilidade para o tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos persistentes no ambiente. Estes processos, geralmente, empregam radiação ultravioleta ou visível, catálise metálica, ozônio, peróxido de hidrogênio ou combinações destes, e exploram a característica de produzir radicais hidroxila ($\bullet OH$) espécies fortemente oxidativas (GAMA, 2012).

Tabela 1 Principais processos oxidativos avançados aplicados atualmente

Ozonização	O_3/H_2O_2 O_3/UV $O_3/H_2O_2/UV$
Fotólise de H_2O_2	H_2O_2/UV
Reagente de Fenton	Fe^{2+}/H_2O_2
Foto-Fenton	Fe^{2+} ou $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$
Fotocatálise	TiO_2/UV $TiO_2/H_2O_2/UV$

Os POAs podem ser classificados como processos homogêneos e heterogêneos, dependendo de eles ocorrerem em uma única fase ou de haver a utilização de um catalisador heterogêneo. Os processos POAs homogêneos são caracterizados por mudanças químicas, dependendo das interações entre os reagentes químicos e compostos alvo apenas. Já os processos heterogêneos também dependem da adsorção e da dessorção dos reagentes e produtos que ocorrem nos locais ativos da superfície do catalisador (RIBEIRO et al., 2014).

Inúmeras vantagens são observadas nos POAs, como a destruição dos contaminantes, por meio de sequência de reações químicas, não provocando a

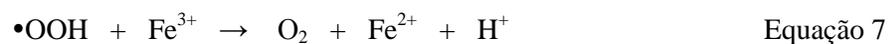
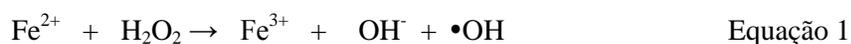
transferência do contaminante para outra fase. Outra vantagem de grande relevância é que o processo em grande número de casos pode provocar a completa mineralização em CO_2 e H_2O ocorrida no substrato, além da geração do radical OH^\bullet , um oxidante forte e não seletivo e, por isso, é capaz de degradar substâncias orgânicas não biodegradáveis, o que não ocorre em processos biológicos.

Muitos pesquisadores têm desenvolvido trabalhos utilizando vários materiais como catalisadores em presença de H_2O_2 , para a geração de espécies oxidantes. Nesses trabalhos tem-se observado que os processos oxidativos avançados são altamente eficientes na oxidação e na remoção de uma vasta gama de substâncias orgânicas em meio aquoso (MAGALHÃES et al., 2007; SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2005).

Buscas crescentes por materiais alternativos que possam ser aplicados como catalisadores têm apresentado uma série de materiais que apresentam metais de transição em sua constituição e, dentre estes materiais, complexos metálicos têm mostrado elevado potencial. Dentre os processos oxidativos avançados conhecidos, neste trabalho destaca-se o processo Fenton.

2.3 Processo Fenton clássico e processo tipo Fenton

Diversos compostos que apresentam ferro em sua constituição têm sido empregados como catalisadores em reações que envolvem os POAs. O processo clássico de Fenton emprega a mistura de H_2O_2 e Fe^{2+} ; o catalisador de ferro quebra as moléculas de H_2O_2 em radicais hidroxila, como mostrado na equação 1, que reage com a molécula do composto orgânico, oxidando-o de forma não seletiva (equações 2 a 7). A eficiência ótima deste processo é tipicamente realizada em pH cerca de 2,5-3,0, o qual tem que ser otimizado para além das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ et al., 2007).



Os sais de ferro (Fe^{+2}) e o H_2O_2 , separadamente, não são eficientes oxidantes de substâncias orgânicas, mas, quando combinados, produzem a formação de radicais hidroxila, tornando o sistema altamente eficiente na oxidação desses compostos. Embora os íons férricos (Fe^{+3}) possam ser utilizados, eles apresentam uma velocidade de geração de radicais, a partir do peróxido de hidrogênio (Equação 8), inferior à dos íons ferrosos (Equação 9).



A utilização do sistema como agente oxidante para o tratamento de resíduos em efluentes aquosos é especialmente atrativa, uma vez que o ferro é um elemento abundante e não tóxico, além do fato de o H_2O_2 ser totalmente

miscível com a água e ambientalmente correto, já que seus produtos de decomposição são oxigênio e água, que não causam um efeito de contaminação adicional (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ et al., 2007).

O processo Fenton clássico apresenta vantagens, como fácil implementação e operação, eficiência, reagentes de custo relativamente baixo e o fato de que a energia não é necessária para a ativação do H_2O_2 . Os principais inconvenientes deste processo são o consumo rápido de Fe^{2+} , a produção de um lodo que necessita de pós-tratamento/tratamento, a gama de pH limitada para operar (pH 2,5-3), a complexação de alguma espécie de ferro e os possíveis resíduos de oxidantes (NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012).

O H_2O_2 é um fator importante neste sistema, pois, em altas concentrações, reações paralelas podem acontecer entre o peróxido de hidrogênio e o radical hidroxila, formando água e o radical hidroperóxido ($\bullet OOH$), menos ativo ($E^\circ = 1,42$ V) que o radical hidroxila ($E^\circ = 2,80$ V), com isso diminuindo a eficiência do processo (equação 10) (GARRIDO-RAMÍREZ; THENG; MORA, 2010).

O sistema tipo Fenton tem ganhado grande destaque, uma vez que apresenta grandes vantagens em relação ao sistema clássico. No sistema tipo Fenton heterogêneo, o catalisador encontra-se em fase sólida, opera em pH neutro, não ocorre a formação de lodo e o catalisador pode ser regenerado e recuperado ao final do ciclo (GARRIDO-RAMÍREZ; THENG; MORA, 2010). No processo tipo Fenton homogêneo algumas vantagens são apresentadas em relação a outros métodos de tratamento de efluentes com compostos persistentes, como estabilidade térmica, facilidade de armazenamento dos reagentes, procedimentos operacionais relativamente simples, baixa probabilidade de dano no manuseio e redução ou eliminação da toxicidade em função da mineralização dos poluentes (QUEIROZ et al., 2011; VILLA; SILVA; NOGUEIRA, 2007). Algumas desvantagens são observadas no processo que consistem no gasto de

reagentes, necessários para ajuste de pH e a necessidade da separação dos sais de ferro com conseqüente formação de lodo (QUEIROZ et al., 2011).

A velocidade inicial de remoção dos poluentes orgânicos pelo sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ é menor, comparada à do sistema clássico $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Contudo, a utilização de óxidos de Fe^{3+} torna-se conveniente, pois, neste estado de oxidação, o ferro é mais abundante e as reações se processam em um sistema heterogêneo.

Diversos compostos orgânicos são considerados potenciais contaminantes de águas naturais, principalmente em razão da sua elevada toxicidade, difícil degradação natural e elevada persistência. Contaminantes orgânicos presentes em efluentes sempre apresentam um sério problema para o setor. A remoção ou a destruição de contaminantes orgânicos presentes em efluentes no setor produtivo sempre constituíram um sério problema e muitos processos vêm sendo estudados e empregados na remediação desses efluentes, dentre eles o processo Fenton (GAMA, 2012). Em sistema Fenton, as propriedades ácidas de Fe (II) reduzem o pH a 3 ou 4, quando o Fe (II) é adicionado. As principais vantagens da utilização de ferro quelado como catalisador são que processo pode ser conduzido em pH neutro e os quelatos podem viajar mais longe no subsolo, em comparação com ferro solúvel. Entretanto, a dosagem de oxidantes tem que ser aumentada, uma vez que a capacidade de oxidação será reduzida, devido à oxidação dos agentes quelantes (BENNEDSEN et al., 2012).

2.3.1 Variáveis envolvidas na reação Fenton

Fatores determinantes, como pH, concentração de peróxido hidrogênio e concentração de Fe^{2+} (ou Fe^{3+}), são essenciais para reação de Fenton. A otimização desses fatores é fundamental para o bom desempenho do processo. Também é importante considerar outras características da reação, tais como

temperatura e quantidade de constituintes orgânicos e inorgânicos. Esses fatores determinam a eficiência da reação global e a relação mútua entre eles define a produção e o consumo de radicais hidroxila. Sempre que a concentração de Fe^{2+} excede a de H_2O_2 , o tratamento tende a apresentar um efeito de coagulação química. Já quando ocorre o contrário, o tratamento tem efeito de oxidação química (NEYENS; BAYENS, 2003).

2.3.2 Influência do ferro

Na reação Fenton, o excesso de Fe^{2+} tende a favorecer a reação (3), em que íons ferrosos reagem com os radicais $\text{HO}\cdot$ para a produção de íons férrico e OH^- , terminando a reação. Entretanto, quando há excesso de peróxido, ocorre um favorecimento da reação (3), que se caracteriza pelo sequestro de radicais $\text{HO}\cdot$ pelo H_2O_2 , produzindo o radical hidroperoxila, que tem potencial de oxidação menor que o radical $\text{HO}\cdot$. Dessa forma, é importante estabelecer uma dosagem ótima de Fe^{2+} e H_2O_2 no meio reacional, uma vez que o excesso de qualquer um desses reagentes pode causar efeitos negativos sobre a eficiência do processo Fenton, já visto que tanto o H_2O_2 quanto o Fe^{2+} podem capturar radicais hidroxila (TANG; TASSOS, 1997).

As relações estequiométricas ótimas utilizadas para tratar um determinado tipo de efluente podem, então, reduzir a importância de reações de captura do radical hidroxila (CAVALCANTE, 2005). Além disso, a dosagem da quantidade de ferro deve ser controlada, também para que seja respeitada a Resolução CONAMA nº 357 de 2005, que limita a quantidade de ferro solúvel em 15 mg/L, para descarte no meio ambiente. Embora haja inúmeros trabalhos existentes na literatura, não existe consenso sobre a relação ferro/peróxido de hidrogênio. Usualmente, a razão molar ótima $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ recomendada para o tratamento Fenton é de 10 a 40 (RUPPERT et al., 1993; TANG; HUANG,

1997). Malik e Saha (2003) estudaram a degradação de corantes pelo processo Fenton e obtiveram valores entre 17 e 33 para a relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. Lange et al. (2006) relatam que a faixa típica de relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ varia de 5:1 a 25:1 em massa, entretanto, deve-se salientar que a definição da faixa de dosagem de reagentes varia de acordo com o tipo de efluente.

2.3.3 Peróxido de hidrogênio como agente oxidante

A dosagem de peróxido de hidrogênio deve estar de acordo com a concentração inicial do poluente, no mínimo em relações estequiométricas. Devido ao fato de o processo ser exotérmico, juntamente com o fato de o peróxido de hidrogênio reagir rapidamente, produzindo hidroxilas, haverá sequestro das hidroxilas geradas, sendo então necessária uma adição do peróxido de hidrogênio lenta (GAMA, 2012). O processo Fenton deve iniciar-se com o ajuste do pH, seguido de adição de solução de ferro e a adição de peróxido lentamente. Utilizando-se esta sequência, tem-se, então, o início do processo de degradação, ocorrendo um decaimento acentuado pH. Isso ocorre devido, inicialmente, à adição da solução de ferro e, depois, à adição do peróxido (EVANGELISTA, 2010).

2.3.4 Controle do pH na reação Fenton

Na reação Fenton o meio ácido é fundamental (reação 1), uma vez que a presença de íons H^+ favorece a decomposição do H_2O_2 e desloca o equilíbrio da reação para a geração de HO^\bullet e de radical hidroxila (HO^\bullet) (NEYENS; BAEYENS 2003). Alguns autores sugerem que o pH ótimo para um melhor rendimento da reação Fenton é próximo a 3,0. Porém, cabe ressaltar que não

existe um pH ideal para a reação de Fenton e, sim, uma faixa de pH que varia de 3,0-4,0 (NEAMTU et al., 2003).

Questionamentos têm sido levantados na formação de radicais hidroxila em pH maior que 3,0, apontando-se a existência de complexos $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ como responsáveis pelo ataque de moléculas orgânicas (UTSET et al., 2000). A velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio em pH maior que 4,0 decresce, porque diminuem as espécies de ferro livre na solução, devido à formação de complexos de ferro com a matéria orgânica e devido, também, à precipitação de hidróxidos de ferro (LIN; LO, 1997). A eficiência da degradação é reduzida quando, em pH menor que 2,0, ocorre a formação de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$, que reage mais lentamente com peróxido de hidrogênio, produzindo uma menor quantidade de radicais hidroxila. O sistema também perde eficiência, devido à instabilidade do peróxido de hidrogênio (LIPEZYNSKA-KOCHANY; KOCHANY, 2008). Em pH alcalino ocorre a instabilidade do peróxido de hidrogênio, podendo se decompor, ocasionando a perda da sua eficiência de oxidação (CRUZ, 2000).

2.4 Ligante pirazínico

A pirazina é um heterociclo aromático de seis membros que contém dois átomos de nitrogênio, também conhecido como 1,4 diazina. É uma base fraca diácido ($\text{pK}_1 = 0,57$; $\text{pK}_2 = -5,51$) que apresenta elevado caráter receptor de elétrons, em virtude da presença dos orbitais π^* de baixa energia (TOMA, 2013). Este heterociclo tem caráter aromático, sua química tem muito pouco em comum com o benzeno e a energia de ressonância é menor do que a do benzeno. O sistema de numeração para pirazina é como mostrado na Figura 1.

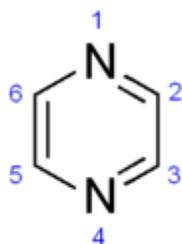


Figura 1 Pirazina

A pirazina apresenta biofuncionalidade inerente e o orbital molecular de baixa energia desocupado permite que a pirazina forme polímeros de coordenação, tendo propriedades elétricas e magnéticas não usuais (ZHAO et al., 2011).

Entre os ligantes derivados de pirazina pode-se destacar ao ácido pirazina 2,3,5,6 tetracarboxílico (Figura 2), que é um ligante orgânico multidentado, devido à existência de quatro grupos carboxílicos ligados no anel e dois átomos de N, o qual pode ser preparado pela oxidação do tetrametil pirazina (ZHAO et al., 2011).

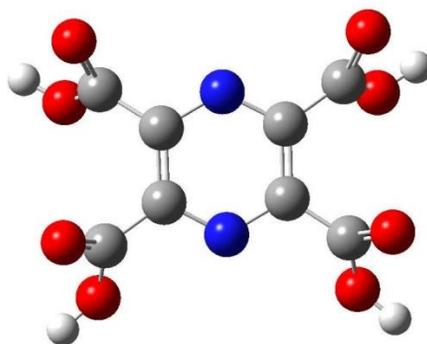


Figura 2 Ácido pirazina 2,3,5,6 tetracarboxílico

O ácido derivado da pirazina se liga facilmente com alguns metais, como Cd, Co e Fe, entre outros, formando complexos que podem ser utilizados

como catalisadores. Sendo assim, neste trabalho, o Fe^{3+} foi complexado com o ácido pirazínico tetracarboxílico e utilizado como catalisador em reações tipo Fenton para a degradação do corante azul de metileno.

2.5 Azul de metileno como contaminante modelo

Pesquisa e desenvolvimento de processos visando novos métodos que permitam o tratamento de forma eficiente de efluentes industriais contendo elevada taxa de contaminantes orgânicos e substâncias recalcitrantes que atendam às legislações vigentes têm sido extensamente realizados no meio científico (RESENDE, 2010).

Estudos envolvendo moléculas modelo são, normalmente, realizados para o desenvolvimento de novos métodos de remoção de contaminantes orgânicos. O azul de metileno está dentre as várias moléculas utilizadas como modelo. Este corante apresenta característica catiônica solúvel em água, é pouco tóxico, facilmente monitorado por espectroscopia na região UV-visível pela forte absorção na região $\lambda_{\text{máx}} = 665 \text{ nm}$ e apresenta semelhança aos corantes têxteis, sendo de difícil degradação. Sua estrutura está apresentada na Figura 3.

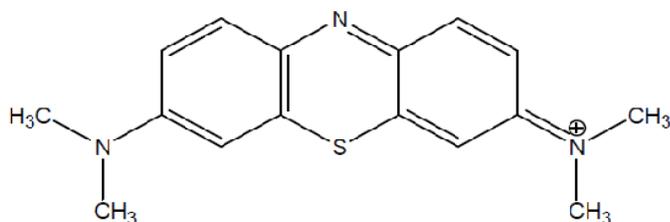


Figura 3 Fórmula estrutural do azul de metileno

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Preparação do ligante ácido pirazina tetracarboxílico

Foram utilizados, para a oxidação do grupo metileno do tetrametil pirazina, 1,83 g de $C_4H_{12}N_2$ 98% (Sigma-Aldrich), 31,6 g de $KMnO_4$ e 2,12 g de Na_2CO_3 , tendo essa mistura sido aquecida em refluxo por, aproximadamente, 6 horas. Após o tempo pré-determinado, adicionou-se $NaHSO_3$ para se obter uma solução incolor. Em seguida, a solução foi filtrada a quente, lavando-a por duas vezes com água. A solução, então, foi acidificada com H_2SO_4 50% em banho de gelo até pH 1, e armazenada na geladeira. Após três semanas, houve a formação de cristais e filtrou-se em papel de filtro. Os cristais foram levados à estufa, a 60 °C, para secagem.

3.1.1 Síntese do complexo

Na síntese do complexo preparou-se uma solução do ligante ácido pirazina tetracarboxílico 10 mM e uma solução de ferro ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 10 mM. A solução foi misturada adicionando-se uma proporção de 2:1 ferro/ligante. Em seguida, a solução foi levada à estufa, na qual permaneceu por 3 dias, à temperatura de 60 °C.

3.2 Caracterização do ligante ácido pirazina tetracarboxílico e complexo [(C₈H₄N₂O₈).2Fe]

3.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

O ligante ácido pirazina tetracarboxílico e o complexo [(C₈H₄N₂O₈).2Fe] foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho Shimadzu FTIR modelo-8201A com transformada de Fourier (FTIR), em uma faixa espectral de 400-4.000 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e 64 varreduras, usando pastilhas de KBr.

3.2.2 Análise termogravimétrica

As análises do ligante ácido pirazina tetracarboxílico foram realizadas em um analisador Shimadzu-DTG 60 AH. A amostra foi aquecida de 30 °C a 500 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob fluxo de 150 mL min⁻¹ de N₂.

3.2.3 Calorimetria exploratoria diferencial

As análises do ligante ácido pirazina tetracarboxílico foram realizadas na faixa de temperatura de 25 °C a 500 °C e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético, fluxo de 30mL min⁻¹, em um DSC-60A *Differential Scanning Calorimeter* Shimadzu.

3.2.4 Análise elementar

As análises elementares (CHNO) do ligante ácido pirazina tetracarboxílico foram realizadas em aparelho FLASH EA, serie 1112, com analisador de CHNS-O, no Departamento de Química na Universidade Federal de Alfenas.

3.2.5 Difractometria de raios X

As análises de difração de raios X do ligante ácido pirazina tetracarboxílico foram realizadas em um equipamento Shimadzu XRD-600, utilizando um cristal de grafite como monocromador para selecionar a radiação do Cu-K α 1 com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, com passo de $0,02 \theta. \text{ s}^{-1}$. As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa, *campus* Rio Paranaíba.

3.2.6 Análise do complexo por espectrometria de massa com ionização por electrospray

O complexo $[(C_8H_4N_2O_8).2Fe]$ foi analisado por espectrômetro de massas modelo Thermo LCQ Fleet, fabricado pela empresa Thermo Scientific. A fonte de ionização foi Eletrospray ionization (ESI) e analisador do tipo Ion Trap; os espectros foram adquiridos em modo *full scan*, positivo, no intervalo de 100-500 m/z, utilizando metanol como solvente. As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

3.3 Testes catalíticos

3.3.1 Decomposição do peróxido de hidrogênio

A decomposição do peróxido de hidrogênio foi estudada por meio de medidas de formação de O_2 gasoso. As medidas foram realizadas a partir de 0,1 mL solução de ferro/ligante ($0,01 \text{ molL}^{-1}$), 1 mL de H_2O_2 50% e 2,5 mL de água deionizada mantida sob agitação constante e temperatura ambiente.

Foram realizadas medidas de formação de O_2 complementares, na presença de composto orgânico em que a água foi substituída por solução orgânica contendo azul de metileno (AM) 100 mg L^{-1}

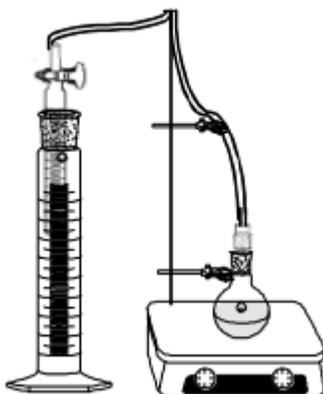


Figura 4 Representação esquemática do equalizador de pressão para decomposição de H_2O_2

3.3.2 Oxidação de composto orgânico

3.3.2.1 Estudo preliminar na relação ácido pirazina tetracarboxílico com ferro (III)

Os testes preliminares foram realizados a fim de verificar a atividade do complexo formado a partir de diferentes proporções ferro/ligante para a oxidação da molécula modelo azul de metileno (AM).

Os testes foram realizados utilizando-se 20 ml de azul de metileno (AM) de concentração $3,125 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, juntamente com 0,01 mL de H_2O_2 50% e com proporções diferente de ferro/ligante 1:1, 1:2, 2:1, 1:3, 3:1, 1:4 e 4:1 de soluções $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (ferro/ligante). Em intervalos de tempo pré-determinados foram retiradas alíquotas da solução e feita leitura no espectrofotômetro de UV visível no comprimento de onda de 665 nm.

3.3.2.2 Oxidação AM realizadas em diferentes condições

Os testes catalíticos foram realizados a partir das soluções ferro/ligante de concentração $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, na proporção 2:1 ferro/ligante. A cinética de degradação foi realizada utilizando-se 20 mL da solução do composto orgânico azul de metileno (AM). Foram realizados teste de variação do composto orgânico em (50 mg L^{-1} ; 100 mg L^{-1} ; 250 mg L^{-1} ; 500 mg L^{-1}), $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 50% e ferro/ligante ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} / 5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). No teste de variação da concentração do complexo, utilizou-se ferro/ligante ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} / 5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} / 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} / 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} / 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 50% e AM $3,125 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Foram realizados testes catalíticos variando a concentrações H_2O_2 50% em ($0,025 \text{ mol L}^{-1}$, $0,0625 \text{ mol L}^{-1}$, $0,125 \text{ mol L}^{-1}$, $0,25 \text{ mol L}^{-1}$), com 2:1 ferro/ligante

($1 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ / $5 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$) e AM 100 mg L^{-1} . Em intervalos de tempo pré-determinados foram retiradas alíquotas da solução e feita leitura no espectrofotômetro de UV visível no comprimento de onda de 665 nm, para todos os testes.

3.3.2.3 Teste de reuso do catalisador

No teste de reuso do catalisador utilizaram-se 20 mL de solução azul de metileno AM= 100 mg L^{-1} com $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,025 \text{ molL}^{-1}$ 50% e o complexo na proporção 2 :1 = [$\text{Fe}^{+3} 5 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ / Ligante $2,5 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$]. A cada 1 hora eram retiradas alíquotas da solução e feita leitura no espectrofotômetro de UV visível no comprimento de onda de 665 nm, adicionando-se, em seguida, 1 ml de AM e 0,01 mL de H_2O_2 , sendo realizada nova leitura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do ligante

4.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho do ligante ($C_8H_4N_2O_8$)

As análises de FTIR observadas na Figura 5(b) do ligante ácido pirazina 2,3,5,6 tetracarboxílico apresentam bandas de deformação axial em $3.593-3.485\text{ cm}^{-1}$, indicando a presença do grupo O-H de ácido carboxílico. A ausência da banda em $2.975-2.950\text{ cm}^{-1}$, referente à deformação axial de CH_3 observada no espectro do 5 (a) tetrametilpirazina, confirma a oxidação do grupo metil no espectro do ligante, confirmando, assim, sua formação. A vibração a 1.660 cm^{-1} em (b) pode ser associada ao grupo carboxilato (COO^-). Entre $1.600-1.400\text{ cm}^{-1}$ também deve ser atribuído ao alongamento vibrações do C=N.

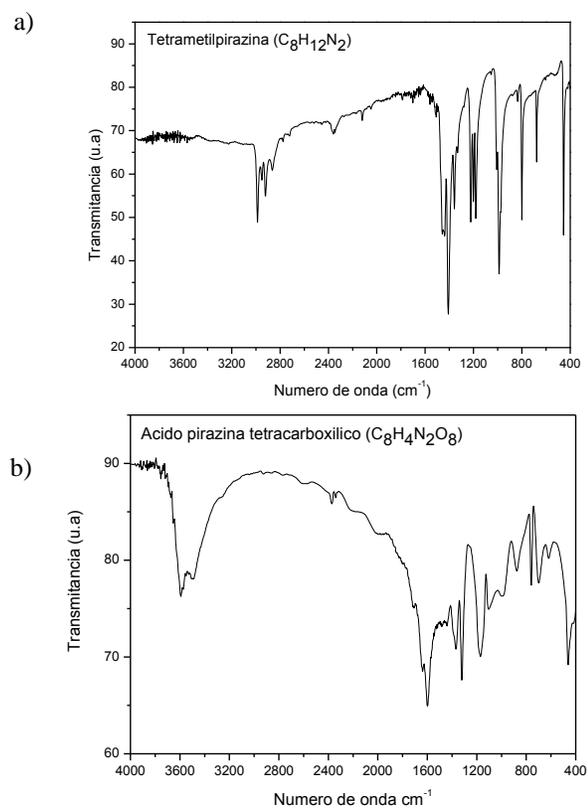


Figura 5 Espectro do infravermelho: a) 2,3,5,6 tetrametilpirazina b) ácido pirazina 2, 3,5,6 tetracarboxílico

4.1.2 Análise termogravimétrica

As curvas TG do precursor e do ligante são apresentadas na Figura 6. O precursor (Figura 6a) tetrametil pirazina apresenta instabilidade. A perda de massa referente ao ligante (Figura 6b), na temperatura de 120-160 °C (7%), refere-se a água de coordenação (ZHAO et al., 2009).

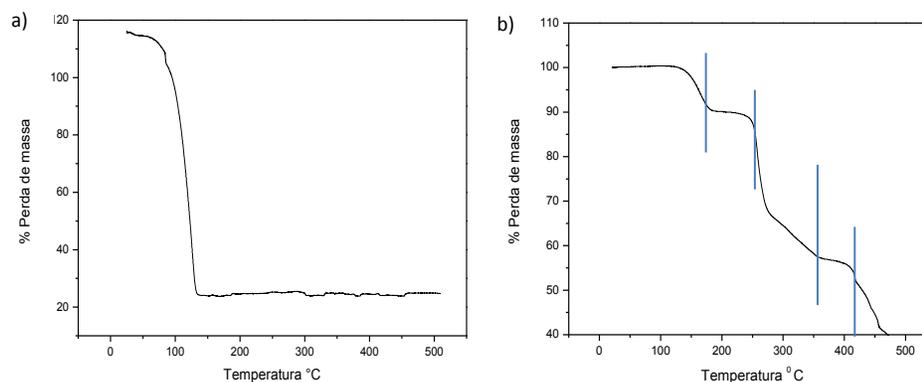


Figura 6 Análise termogravimétrica: a) tetrametil pirazina e b) ácido pirazina 2,3,5,6, tetracarboxílico, realizada em atmosfera de N_2

As perdas de massas seguintes do ligante estão relacionadas à decomposição térmica. A faixa de temperatura de 250-350 °C, referente à primeira etapa de decomposição C-O e a segunda faixa de 385-485 °C ocorrem devido à quebra da ligação C-C do ligante (VARGOVÁ et al., 2004).

4.1.3 Calorimetria exploratoria diferencial

Na análise do DSC (Figura 7) é possível observar presença de um sinal endotérmico referente à fusão do ácido pirazina tetracarboxílico. Na literatura, o ponto de fusão do composto se encontra entre 199-202 °C e, na análise do ligante, observou-se este ponto em 199,6 °C, corroborando a confirmação da formação do ligante desejado (VISHWESHWAR et al., 2004).

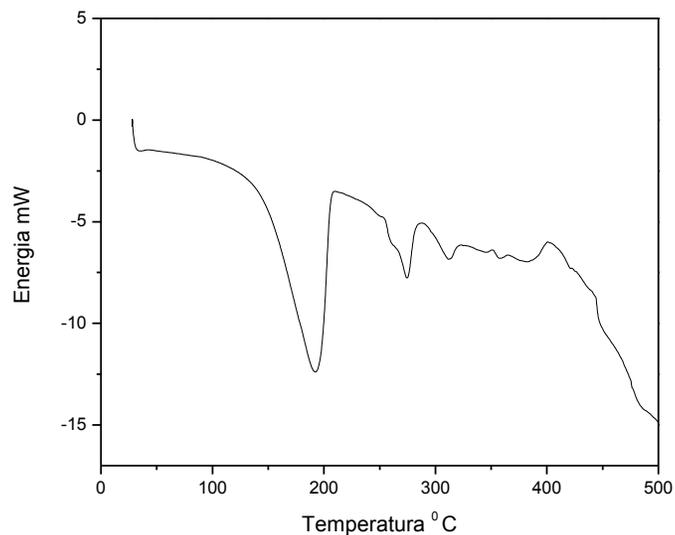


Figura 7 Calorimetria exploratória diferencial do ligante ácido pirazina tetracarboxílico

4.1.4 Análise elementar

Os resultados do CHNO são apresentados na Tabela 2, podendo ser observada uma diferença entre os valores do experimental e do teórico. Uma proposta para o ligante com a presença do contra íon $\text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ apresentou valor próximo do experimental. Acredita-se que, na formação do ligante ácido pirazina tetracarboxílico, esteja presente o $\text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$, devido à utilização do H_2SO_4 50% na acidificação da solução para a formação do ligante.

Tabela 2 Análise elementar do ácido pirazina tetracarboxílico

	C%	H%	N%	O%
Teórico	37,5	1,56	10,93	50
Experimental	25,75	2,23	7,9	55,49
Proposta	25,8	2,15	7,52	55,9

4.1.5 Difractometria de raios X

O difratograma de raios X do ligante (ácido pirazina 2,3,5,6 tetracarboxílico) encontra-se na Figura 8.

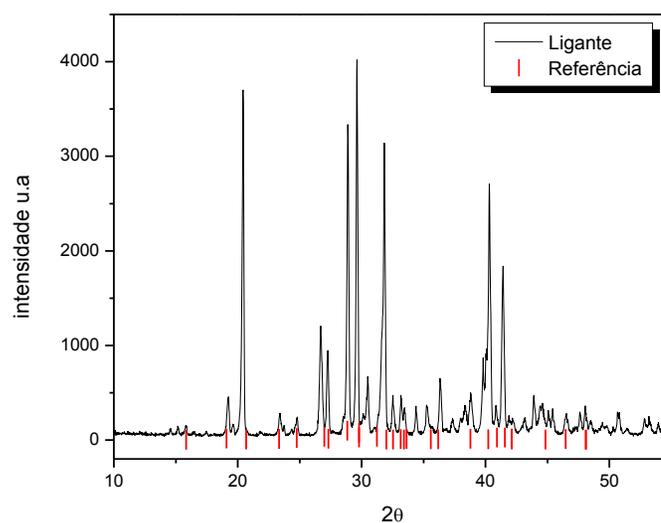


Figura 8 Difração de raios X (DRX) do ligante ácido pirazina tetracarboxílico

O difratograma de raios X apresenta picos finos que indicam a alta cristalinidade do ligante ácido pirazina tetracarboxílico. O perfil de difração revela a possibilidade de o composto apresentar mais de uma fase cristalina, devido à presença de vários picos. Após a análise do ligante ácido pirazina tetracarboxílico observou-se que as difrações do ligante praticamente coincidem

com os padrões de difração (número do PDF 000-52-2354) banco de dados deste ligante, confirmando assim sua formação.

4.2 Caracterização do complexo

4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) [(C₈H₄N₂O₈).2Fe]

No espectro vibracional na região do infravermelho (Figura 9) é possível relacionar o complexo formado com o sal de amônia do ligante. No complexo é relevante observar os possíveis modos de coordenação do ligante, devido ao fato de ele apresentar grupo funcional carboxilato que pode denotar diferentes coordenações.

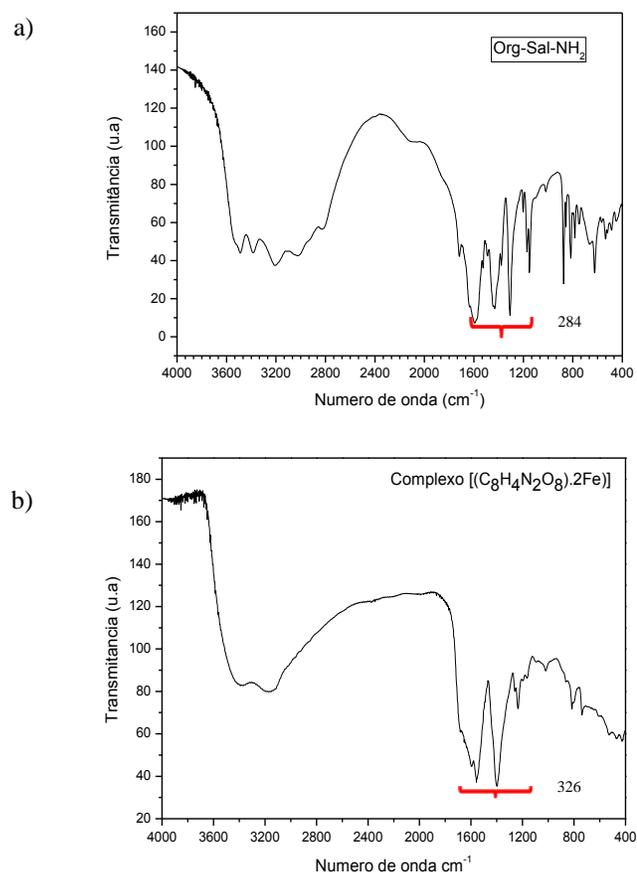


Figura 9 Espectro do infravermelho: a) sal ligante-NH₂ b) complexo [(C₈N₂O₈H₄).2Fe]

Uma maneira de identificar a possível coordenação do metal é por cálculo do $\Delta\nu$. De acordo com Nakamoto (1997), complexos unidentados apresentam valores de $\Delta\nu$ ($\nu_a\text{COO}$ $\nu_s\text{COO}$) maiores que os complexos iônicos. O valor encontrado para o sal foi de $\Delta\nu=284$, enquanto para o complexo foi $\Delta\nu=326$. A partir deste resultado verifica-se uma possível confirmação de que o

ion carboxilato apresenta característica unidentada, comparado com o sal de amônia (Figura 10).

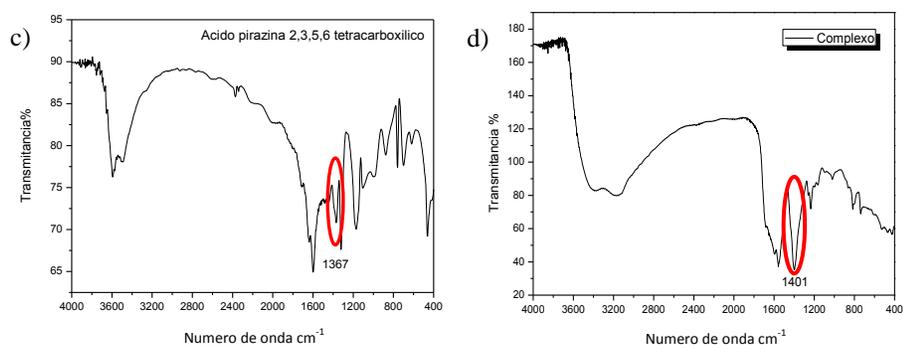


Figura 10 Espectro do infravermelho: c) Ligante ($C_8H_4N_2O_8$) d) Complexo $[(C_8H_4N_2O_8)_2Fe]$

Uma proposta para investigar a coordenação do ferro ao ligante é comparar o deslocamento da banda C=N do ligante com o complexo. Na Figura 10 é possível observar este deslocamento para a região de maior frequência do complexo em relação ao ligante. Este deslocamento aparenta ser característico de coordenação do nitrogênio do anel pirazínico ao ferro. Verifica-se, então, uma possível proposta da estrutura para o complexo (Figura 11), em que os dois grupos carboxilatos e o nitrogênio se coordenam com o átomo de ferro (LEAL NETO, 2006).

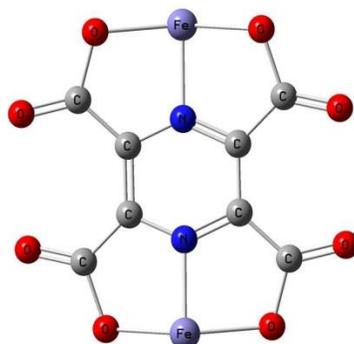


Figura 11 Estrutura do modo de coordenação ligante/ ferro III

4.2.2 Avaliação do complexo por espectrometria de massa com ionização por electrospray

No espectro do complexo foi observado íon molecular ($m/z = 446$). Acredita-se que, na formação do complexo, esteja presente um HSO_4^- . O íon molecular calculado foi comparado ao teórico (Figura 11(B)). A intensidade referente aos picos pode sofrer alterações, devido à instabilidade do ferro.

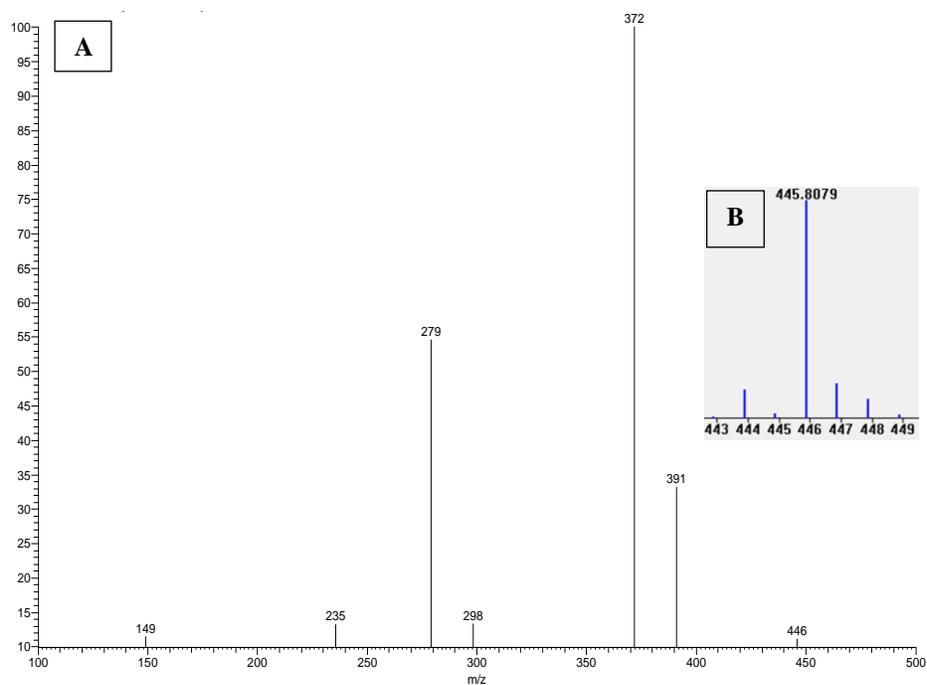


Figura 12 a) Espectro de massa do complexo ácido pirazina tetracarboxílico $[(C_8H_4N_2O_8).2Fe]$ experimental: b) Teórico

No produto de quebra em $m/z = 391$ há uma possível fragmentação de Fe. As fragmentações referentes ao H_3O^+ são observadas nos picos $m/z = 372$ e 279 . Em $m/z = 298$ é observada a fragmentação do Fe-O, No produto da quebra em $m/z = 235$ há uma fragmentação de COOH e o pico $m/z = 149$ sugere a fragmentação Fe-O-N. Os resultados apresentam coerência com a proposta do CHNO.

4.3 Testes catalíticos

4.3.1 Testes preliminares

Inicialmente, foram realizados teste preliminares de atividade catalítica para o complexo *in situ* em diferentes proporções de Fe/Ligante. Os testes foram realizados a fim de verificar a melhor relação entre ferro e ligante (Tabela 3, Figura 13).

Tabela 3 Testes preliminares da atividade catalítica em diferentes proporções ferro/ligante

Relação	Fe ⁺³ molL ⁻¹	Ligante (C ₈ H ₄ N ₂ O ₈) molL ⁻¹
1:1	5x10 ⁻⁶	5x10 ⁻⁶
1:2	5x10 ⁻⁶	1x10 ⁻⁵
2:1	1x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁶
3:1	1,5x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁶
1:3	5x10 ⁻⁶	1,5x10 ⁻⁵
4:1	2x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁶
1:4	5x10 ⁻⁶	2x10 ⁻⁵

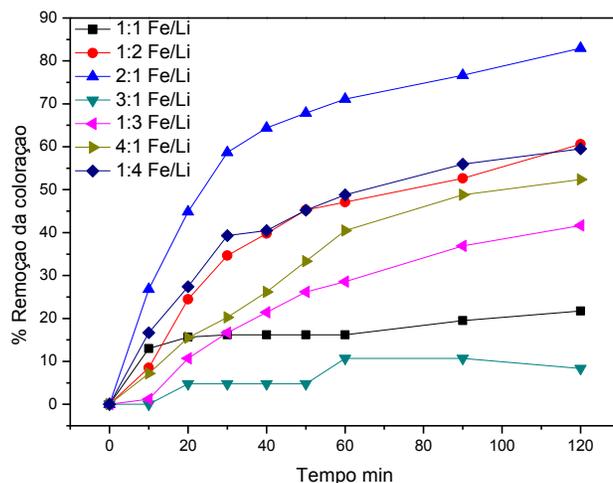


Figura 13 Testes preliminares da atividade catalítica em diferentes proporções Fe/Ligante. $AM=3,125 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$; $H_2O_2= [0,025 \text{ molL}^{-1}]$

Na Figura 13 pode-se observar que a relação 2:1 Fe/ligante apresenta a melhor atividade, quando comparada com as outras proporções. Com, aproximadamente, 30 minutos de reação, cerca de 60% da coloração haviam sido removidos. De acordo com a estrutura do ligante, acredita-se que a ligação do ferro ocorra entre os oxigênios e o nitrogênio, como a pirazina. Por apresentar dois nitrogênios, haverá a necessidade de dois átomos de ferro para que ocorra a estabilização do complexo.

4.3.2 Efeito da concentração de AM

Na Figura 14 são apresentados os dados de degradação da molécula modelo AM, em diferentes concentrações.

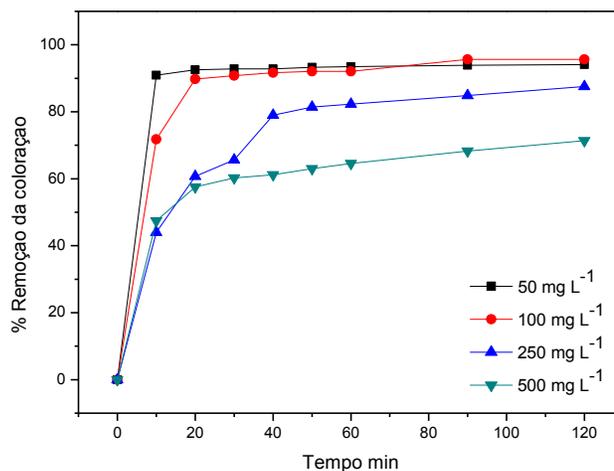


Figura 14 Teste de oxidação em diferentes concentrações de AM. $H_2O_2 = [0,025 \text{ molL}^{-1}]$; $Fe = [1 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}]$ / Ligante = $5 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$

Observa-se que o complexo apresenta grande potencial em degradação de diferentes concentrações do AM. Em, aproximadamente, 10 minutos, a remoção da coloração em concentrações menores atingiu cerca de 95%. É notória a eficiência do complexo na oxidação AM para concentrações mais elevadas, tendo relevância significativa.

4.3.3 Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio

Um fator importante na reação de oxidação é a concentração de peróxido de hidrogênio, o qual reage rapidamente, produzindo hidroxilas ($\bullet OH$), e o excesso no meio reacional pode influenciar a velocidade da reação. Os dados referentes ao efeito da concentração de peróxido de hidrogênio são apresentados na Figura 15.

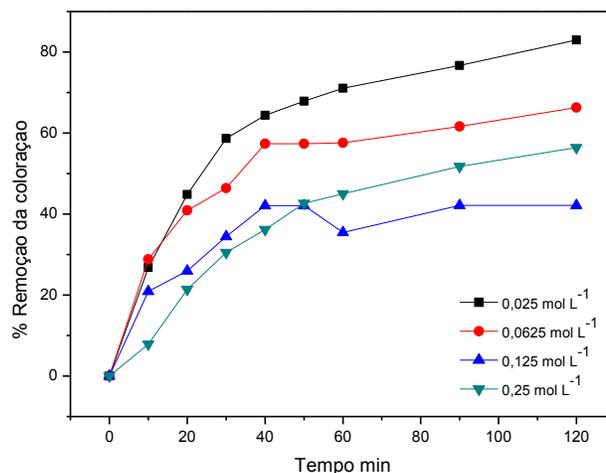


Figura 15 Teste de oxidação do AM em diferentes $[H_2O_2]$. AM = $[3,125 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}]$; Fe = $[1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}]$ / Ligante = $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

A degradação do AM em função da concentração de peróxido de hidrogênio (Figura 15) demonstra que, em concentrações menores, a remoção é mais eficiente. Em 20 minutos de reação já era possível observar que, na concentração de $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio, já apresentava remoção duas vezes maior que a concentração de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$. Excesso de peróxido de hidrogênio favorece as reações de autodecomposição e outras reações laterais, devido ao sequestro do radical hidroxila, diminuindo a eficiência da reação principal.

4.3.4 Efeito da concentração do complexo

Na Figura 16 são apresentados os dados relativos à variação das concentrações do catalisador. Observa-se um aumento na remoção da coloração

AM com o aumento da concentração do complexo, sendo a relação molar de ferro/ligante igual a 2.

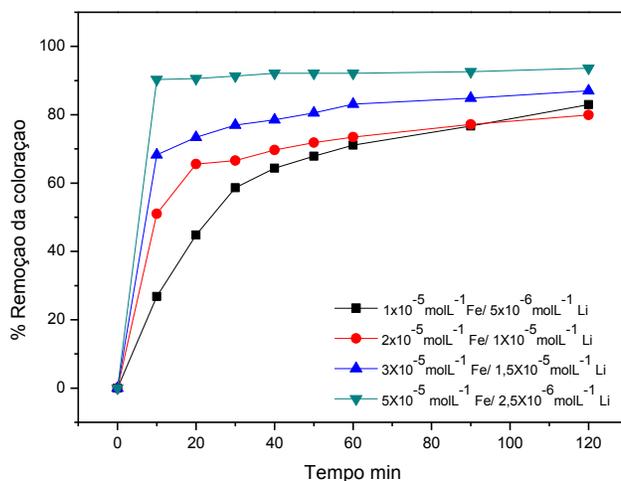


Figura 16 Efeito da concentração do complexo na oxidação do AM. AM=3,125x10⁻⁴ molL⁻¹; H₂O₂= 0,025 molL⁻¹

O ferro tem papel importante no processo tipo Fenton por catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio para a geração do radical hidroxila. A regeneração de espécies iniciais de uma reação ocorre pela coordenação do substrato ao centro metálico (é um ligante), em que sofrerá transformações, levando à formação de produtos da reação. Toda vez que um produto é formado e que a espécie inicial é recuperada, tem-se um ciclo catalítico. Este ciclo deveria se repetir indefinidamente. No entanto, pode ocasionar desvio de espécies para fora do ciclo, tornando-se inativas ou que contaminantes presentes no meio reacional gerem espécies igualmente inativas (RAMOS, 2011). O número de ciclos que é realizado em presença de um determinado catalisador expressa a atividade catalítica. Logo, o número de Turnover é dado por: número de moles de produto/número moles de catalisador (mol AM/mol Fe); para

reações de Fenton é da ordem 2 a 3. O número de ciclos (*turnover*) foi calculado para as reações de oxidação do complexo, mostrando-se efetivo na oxidação do AM, podendo chegar a 433.

4.4 Decomposição do peróxido de hidrogênio

Foram realizados testes de decomposição de peróxido de hidrogênio, a fim de avaliar atividade catalítica do complexo em meio aquoso (Figura 17). A atividade catalítica de um catalisador do tipo redox pode ser avaliada medindo-se a capacidade que o composto tem de gerar radicais $\bullet\text{OH}$ por meio de decomposição de peróxido de hidrogênio.

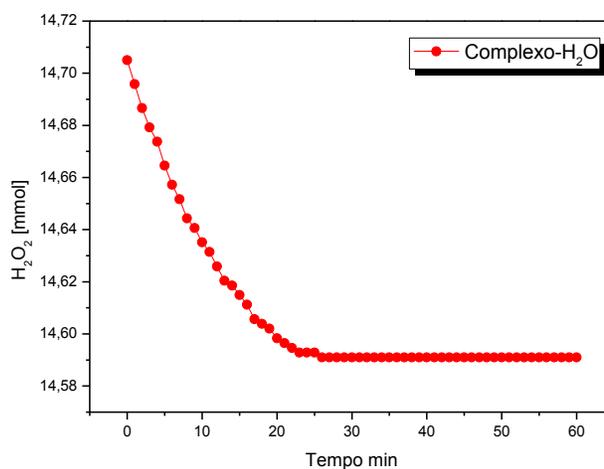


Figura 17 Decomposição de peróxido de hidrogênio utilizando o complexo em meio aquoso

O complexo apresentou atividade catalítica na decomposição de peróxido de hidrogênio em meio aquoso.

A eficiência do complexo foi comparada a sais de ferro (III), para uma avaliação de sua atividade (Figura 18).

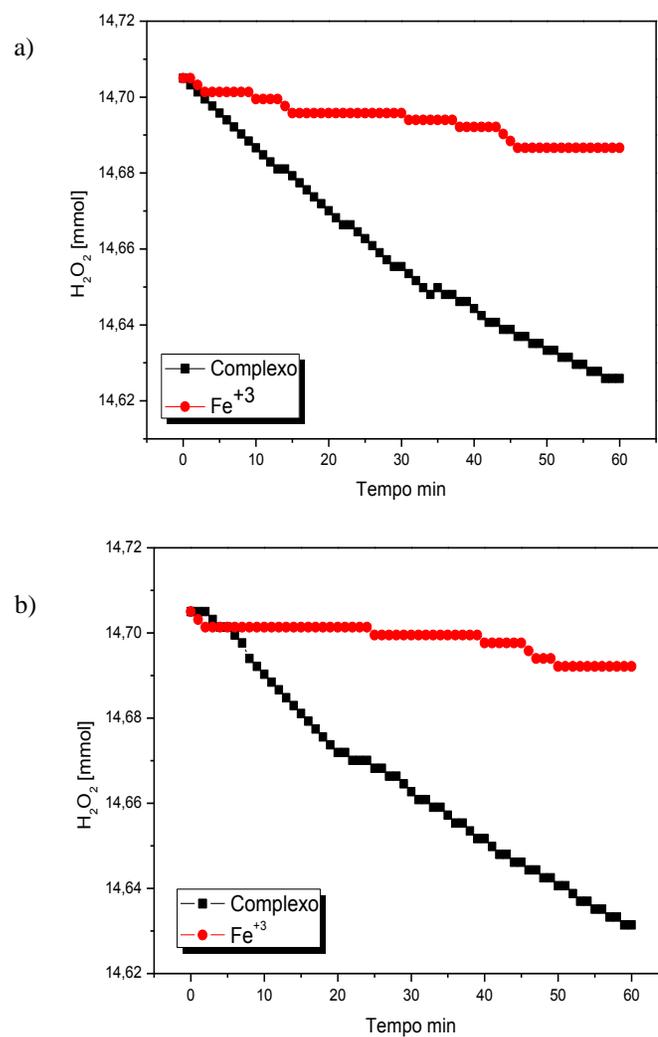


Figura 18 Decomposição de peróxido de hidrogênio: a) presença de água b) presença de azul de metileno

Observa-se que o complexo é mais ativo na decomposição de peróxido de hidrogênio, tanto na presença do composto orgânico quanto no meio aquoso, quando comparado com o Fe^{3+} isolado. A partir dos resultados da decomposição

do peróxido de hidrogênio foi possível confirmar que o complexo $[(C_8H_4N_2O_8).2Fe]$ apresentou atividade catalítica.

Na Figura 19 são apresentados os dados de eficiência do complexo, comparada com a atividade do ligante livre.

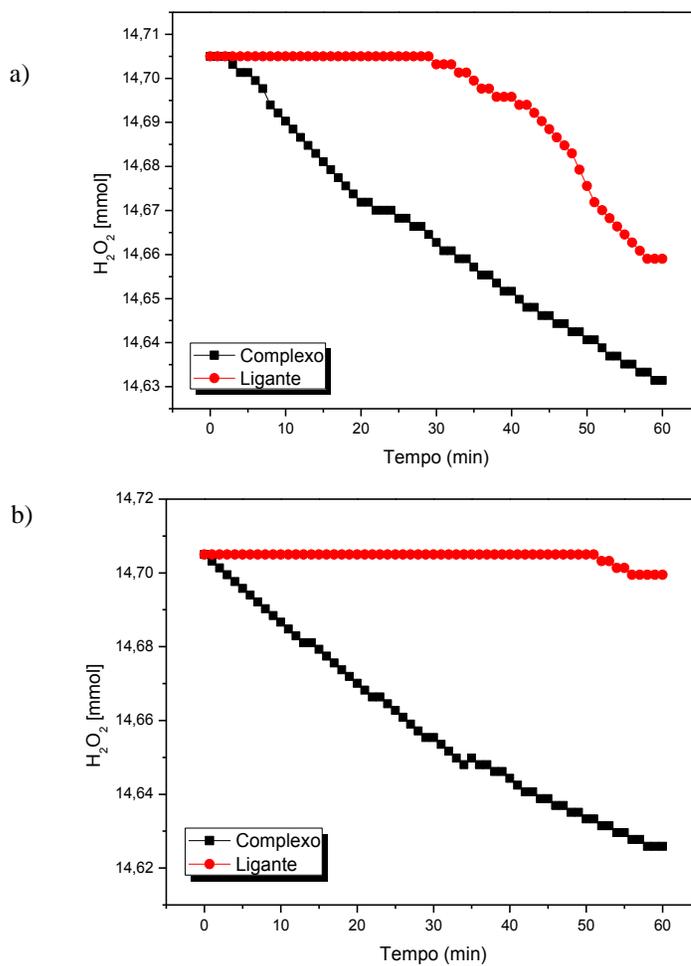


Figura 19 Decomposição de peróxido de hidrogênio: a) presença de AM b) presença de H_2O

A comparação entre o complexo e o ligante mostrou que o ligante na presença do composto orgânico tem a necessidade de um tempo maior para a sua ativação. A menor formação de O_2 na presença do ligante pode indicar que há formação de intermediários na decomposição de peróxido de hidrogênio que devem estar sendo consumidos pelo composto orgânico. Na presença de água, o ligante apresentou pequena atividade na decomposição de peróxido de hidrogênio. Com os resultados apresentados, pode-se confirmar que a decomposição de peróxido de hidrogênio apresenta maior atividade na presença do complexo.

4.5 Teste de reutilização do catalisador

O teste de reuso do catalisador foi realizado a fim de verificar o número de ciclos durante as sucessivas adições de AM. A cada hora foi adicionada uma nova porção de azul de metileno e H_2O_2 , para restabelecer a concentração inicial (Figura 20).

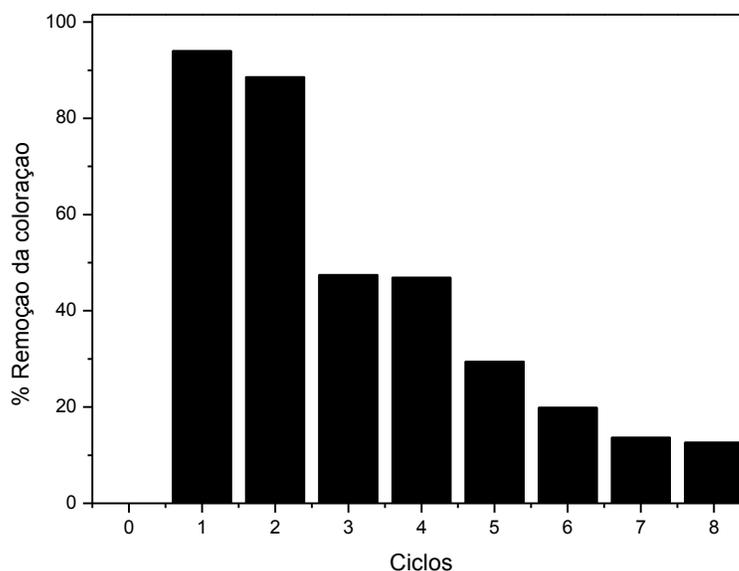


Figura 20 Oxidação do AM em reações consecutivas. Complexo= $[Fe^{+3} 5 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1} / \text{Ligante } 2,5 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}]$; AM= $[3,125 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}]$; $H_2O_2 = [0,025 \text{ molL}^{-1}]$

Nos primeiros ciclos de reação, a coloração apresentou remoção de quase 95%. À medida que se adicionava o azul de metileno, a partir do terceiro ciclo, o tempo de uma hora não era suficiente para uma total remoção, chegando a 50%. A partir do quinto ciclo observou-se baixa atividade na porcentagem de remoção da coloração, que pode estar relacionada com a desativação do catalisador por hidroxilação do complexo, tanto no centro metálico como na degradação do ligante, tornando-o inativo.

5 CONCLUSÕES

A obtenção do ligante ácido pirazina tetracarboxílico pode ser confirmada por meio das caracterizações realizadas que validaram a sua formação. O ligante para a formação do complexo com ferro $[(C_8N_2O_8H_4).2Fe]$ apresentou-se como um material interessante para uso em processos catalíticos.

Os testes realizados apontam a eficiência do complexo na proporção 2:1 (ferro/ligante), revelando remoção de 95% nos testes de oxidação, podendo chegar ao um *turnover* de 433.

A decomposição de H_2O_2 apresentou maior atividade catalítica na presença do complexo. A formação do complexo de ferro pode ser confirmada por meio do espectro de massa, indicando os produtos de quebra. No espectro do infravermelho do complexo foi possível identificar a formação do complexo monodentado se coordenando com átomos de ferro, formando-se, então, um quelato.

REFERÊNCIAS

BENNEDSEN, L. R. et al. Mobilization of metals during treatment of contaminated soils by modified Fenton's reagent using different chelating agents. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 199/200, p. 128-134, 2012.

CAO, R.; LAIA, W.; DU, P. **Catalytic water oxidation at single metal sites**. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2012/ee/c2ee21494f>>. Acesso em: 12 abr. 2012.

CAVALCANTE, A. M. **Técnicas oxidativas para a remoção de matéria orgânica de uma corrente de soda exausta de refinaria de petróleo**. 2005. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

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

CRUZ, R. M. **Reativo de Fenton e Foto-Fenton em efluente de alta salinidade**. 2000. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

EVANGELISTA, Z. S. **Estudo da remoção de compostos orgânicos, benzeno, tolueno, em solução aquosa por processo oxidativo avançado do tipo Fenton**. 2010. 98 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

FANG, S. R. et al. Synthesis, crystal structure of a new Co(II) complex with Pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylic acid. **Journal of Chemical Crystallography**, New York, v. 38, n. 5, p. 393-396, Mar. 2008.

GAMA, M. R. Processos Fenton como alternativa na remoção de interferentes endócrinos e outros micropoluentes ambientais. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 4, n. 6, p. 777-787, 2012.

GARRIDO-RAMÍREZ, E. G.; THENG, B. K. G.; MORA, M. L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions: a review. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 47, n. 3/4, p. 182-192, 2010.

LANGE, L. et al. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 2, p. 175-183, 2006.

LEAL NETO, J. **Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico de alguns compostos organometálicos de estanho e metais de transição**. 2006. 132 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

LIN, S. H.; LO, C. C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. **Water Research**, New York, v. 31, p. 2050-2056, 1997.

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

MAGALHÃES, F. et al. Cr-containing magnetites $Fe_{3-x}Cr_xO_4$: the role of Cr^{3+} and Fe^{2+} on the stability and reactivity towards H_2O_2 reactions. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 332, n. 1, p. 115-123, 2007.

MALIK, P. K.; SAHA, S. K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. **Separation and Purification Technology**, London, v. 31, p. 241-250, June 2003.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 5th ed. New York: J. Wiley, 1997. 484 p.

NEAMTU, M. et al. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/ H_2O_2 oxidation. **Dyes and Pigments**, London, v. 53, p. 93-99, May 2003.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. B98, p. 33-50, 2003.

NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. **Desalination**, Amsterdam, v. 299, p. 1-15, Aug. 2012.

QUEIROZ, M. T. A. et al. Produção mais limpa: Fenton homogêneo no tratamento de efluentes têxteis. In: SIMPÓSIO DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO E TECNOLOGIA, 8., 2011, Resende. **Anais...** Resende, 2011. p. 1-10.

RAMOS, P. H. **Complexos (ferro, níquel e cobalto) em sistemas de oxidação do tipo fenton:** reações e mecanismos. 2011. 114 p. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

RESENDE, E. C. **Produção de carvões ativadas a partir de resíduos de candeia:** uso como adsorvente e suporte catalítico para aplicações ambientais. 2010. 104 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

RIBEIRO, A. R. et al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, New York, v. 75C, p. 33-51, Feb. 2014.

RUPPERT, G.; BAUER, R. The photo-Fenton reaction: an effective photochemical wastewater treatment process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Lausanne, v. 73, p. 75-78, 1993.

SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, C. M. et al. Goethite as a more effective iron dosage source for mineralization of organic pollutants by electro-Fenton process. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 9, n. 1, p. 19-24, Jan. 2007.

SOUZA, C. R. L. D.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 226-228, jan. 2005.

TANASE, S. et al. Hydrocarbon oxidation with H₂O₂, catalyzed by iron complexes with a polydentate pyridine-based ligand. **Topics in Catalysis**, Amsterdam, v. 53, n. 15/18, p. 1039-1044, June 2010.

TANG, W.; TASSOS, S. Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. **Water Research**, New York, v. 31, p. 1117-1125, 1997.

TANG, W. Z.; HUANG, C. P. Stoichiometry of Fenton's reagent in the oxidation of chlorinated aliphatic organic pollutants. **Environmental Technology**, London, v. 18, p. 13-23, 1997.

TOMA, H. E. **Química de coordenação, organometálica e catálise**. São Paulo: Blucher, 2013. 152 p. (Coleção de Química Conceitual, 4).

UTSET, B. et al. Replacement of H₂O₂ by O₂ in Fenton and photo-Fenton reactions. **Chemosphere**, Oxford, v. 41, p. 1187-1192, Oct. 2000.

VARGOVÁ, Z. et al. Correlation of thermal and spectral properties of zinc(II) complexes of pyridinecarboxylic acids with their crystal structures.

Thermochimica Acta, Amsterdam, v. 423, n. 1/2, p. 149-157, July 2004.

VILLA, R. D.; SILVA, M. R. A.; NOGUEIRA, R. F. P. Potencial de aplicação do processo Foto-Fenton como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, p. 1799-1803, out. 2007.

VISHWESHWAR, P. et al. Variable temperature neutron diffraction analysis of a very short O-H...O Hydrogen Bond in 2, 3, 5, 6-Pyrazinetetracarboxylic acid dihydrate: synthon-assisted short O-H...O acid...O water Hydrogen Bonds in a Multicenter Array. **Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 108, p. 9406-9416, 2004.

ZHAO, L. H. et al. 3D Metal-organic framework based on cadmium complex of Pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylic acid. **Journal of Chemical Crystallography**, New York, v. 41, n. 8, p. 1245-1248, May 2011.

ZHAO, L. H. et al. Syntheses and crystal structures of two new nickel(II) complexes with pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylate. **CrystEngComm**, London, v. 11, p. 1427-1432, Mar. 2009.