



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Samira de Souza Ferreira Carvalho

**Síntese e caracterização de complexos de Ferro(III) e Cobre(II)
como catalisadores para degradação de corantes poluentes**

Rio de Janeiro

2020

Samira de Souza Ferreira Carvalho

**Síntese e caracterização de complexos de Ferro(III) e
Cobre(II) como catalisadores para degradação de
corantes poluentes**

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientadora: Prof^a Dra. Nakédia Maysa Freitas Carvalho

Rio de Janeiro

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

C331 Carvalho, Samira de Souza Ferreira.

Síntese e caracterização de complexos de Ferro(III) e Cobre(II) como catalisadores para degradação de corantes poluentes. – 2020.
276 f.

Orientador (a): Nakédia Maysa Freitas Carvalho

Dissertação (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Catalisadores – Teses. 2. Corantes – Teses. I. Carvalho, Nakédia Maysa Freitas. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. III. Título.

CDU 544.47

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Samira de S.F. Carvalho

Assinatura

rio, 03/02/2023

Data

Samira de Souza Ferreira Carvalho

Síntese e caracterização de complexos de Ferro(III) e Cobre(II) como catalisadores para degradação de corantes poluentes

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovada em 15 de dezembro de 2020

Orientadora:

Nakédia Carvalho

Prof^a Dra. Nakédia Maysa Freitas Carvalho (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ

Banca examinadora:

Jaqueline Dias Senra

Prof^a Dra. Jaqueline Dias Senra

Instituto de Química – UERJ

Juliana Fonseca de Lima

Prof^a Dra. Juliana Fonseca de Lima

Instituto de Química – UERJ

Josane Alves Lessa

Prof^a Dra. Josane Alves Lessa

Instituto Federal Fluminense

Elizabeth R. Lachter

Prof^a Dra. Elizabeth Roditi Lachter

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro
2020

DEDICATÓRIA

Dedico este doutorado aos meus pais, Antônio e Mara pelo incentivo e apoio à todas as minhas decisões, depositando em mim a confiança de que tanto precisava.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, por ser minha fortaleza de todos os dias, meu lugar de paz e conforto para os dias difíceis. Obrigada por esta sempre comigo, por me carregar no colo. Obrigada pai!

Aos meus pais e avó, por estarem sempre me motivando e acreditando em mim todos os momentos que necessitei.

À minha orientadora Nakédia, pela disponibilidade, paciência e acompanhamento exercido no decorrer deste trabalho.

Aos companheiros do laboratório GCAS, que compartilharam a rotina de experimentos por estes quatro anos. Em especial a minha antiga aluna de IC, Ana Carolina Rodrigues, atual grande amiga, que muito me ajudou nesta caminhada.

À professora Juliana Lima, que me ajudou e orientou na parte da fotocatalise desenvolvida neste trabalho.

À todos os técnicos da UERJ que realizaram as análises das diversas caracterizações feitas neste trabalho.

Ao PPGQ, que me permitiu aprender cada vez mais, disponibilizando diversas palestras e cursos. Além de contar com ótimos professores no seu corpo docente.

Por fim, ao CNPQ, FAPERJ, CAPES, órgãos que financiaram a bolsa que tive tanto no mestrado quanto no decorrer do doutorado. Além de contribuir financeiramente com a manutenção de reagentes no laboratório ao qual realizei os experimentos necessários para a pesquisa.

“Deus não nos fez perfeitos e não escolhe os capacitados, capacita os escolhidos.”

Albert Einstein

RESUMO

CARVALHO, S.S.F. **Síntese e caracterização de complexos de Ferro(III) e Cobre(II) como catalisadores para degradação de corantes poluentes**. 2020. 276 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2020.

Este trabalho aborda a degradação dos corantes alaranjado de metila (ALM), azul de metileno (AZM), violeta cristal (VLC), vermelho do Congo (VC) e Rodamina B (RB), utilizando complexos mononucleares de Fe(III) e Cu(II) contendo ligantes doadores do tipo NNN, como catalisadores pelo método Fenton e foto-Fenton. Foram estudados como ligantes o *N,N*-bis-(2-piridilmetil)amina (BMPA); e três derivados do BMPA: *N*-metilpropanoato-*N,N*-bis-(2-piridilmetil)amina (MPBMPA), *N*-propanoato-*N,N*-bis-(2-piridilmetil)amina (PBMPA), *N*-propanamida-*N,N*-bis-(2-piridilmetil)amina (PABMPA). O complexo [Fe(MPBMPA)Cl₃] foi o catalisador mais ativo pelo método Fenton. Experimentos cinéticos indicaram uma reação de primeira ordem dupla, ou seja, em duas etapas acontecendo em paralelo, onde o intermediário Fe(III)-OOH é a espécie catalítica na primeira etapa (k_1), seguida pela degradação do corante pelo radical hidroxila na segunda etapa (k_2). A porcentagem de degradação do corante foi correlacionada com k_2 , sendo a degradação do corante pelo radical hidroxila a etapa predominante. Pelo método fotocatalítico, as reações foram realizadas sob uma lâmpada UV de 250 W, onde 100% de degradação foi alcançada em 90 min para todos os complexos usando peróxido de hidrogênio como oxidante. Experimentos cinéticos também foram realizados para investigar a fotodegradação dos corantes sob lâmpada UV de 24 W. As reações seguiram um modelo de ordem zero em relação ao corante, mostrando que a concentração e estrutura molecular do corante não afetam a velocidade da fotocatalise. A ordem da reação em relação ao peróxido de hidrogênio variou de 0 a 0,8, de baixa a alta concentração de oxidante, respectivamente. A intensidade da luz e a atividade catalítica intrínseca dos complexos são as características mais importantes para a via de fotodegradação do corante.

Palavras-chave: Complexos mononucleares. Ferro(III). Cobre(II). Ligantes nitrogenados não-heme. Sistema Fenton. Sistema foto-Fenton. Degradação de corantes.

ABSTRACT

CARVALHO, S.S.F. **Synthesis and characterization of Iron(III) and Copper(II) complexes as catalysts for the degradation of polluting dyes.** 2020. 276 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2020.

This work addresses the of the dyes methyl orange (MO), methylene blue (MB), crystal violet (CV), Congo red (CR), and Rhodamine B (RhB), using mononuclear Fe(III) and Cu(II) complexes containing NNN ligands, as catalysts by Fenton and photo-Fenton systems. The studied ligands were *N,N*-bis-(2-pyridylmethyl)amine (BMPA) and three BMPA derivatives: *N*-methylpropanoate-*N,N*-bis-(2-pyridylmethyl)amine (MPBMPA), *N*-propanoate-*N,N*-bis-(2-pyridylmethyl)amine (PBMPA), *N*-propanamide-*N,N*-bis-(2-pyridylmethyl)amine (PABMPA). The complex [Fe(MPBMPA)Cl₃] was the most active for the Fenton system. Kinetic experiments indicated a double first-order reaction occurring in two parallel steps, where the intermediate Fe(III)-OOH is the catalytic species in the first step (k_1), followed by the degradation of the dye by the hydroxyl radical in the second step (k_2). The percentage of degradation was well correlated with k_2 , with the degradation of the dye by the hydroxyl radical being the most important step. By the photocatalytic method, the reactions were carried out under a 250 W UV lamp, where 100% degradation was achieved in 90 min for all complexes using hydrogen peroxide as oxidant. Kinetic experiments were also performed to investigate the photodegradation of the dyes under a 24 W UV lamp. The reactions followed a zero-order model in relation to the dye, showing that the concentration and the molecular structure did not play a significant role in rate of the photocatalysis. The reaction order in relation to hydrogen peroxide ranged from 0 to 0.8, from low to high concentration of oxidant. The light intensity and the intrinsic catalytic activity of the complexes are the most important characteristics for the dye photodegradation pathway.

Keywords: Mononuclear complexes. Iron(III). Copper(II). Non-heme nitrogenated ligands. Fenton system. Foto-Fenton system. Dye degradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura dos corantes estudados neste trabalho	43
Figura 2 -	Indústrias responsáveis pelo descarte de corante no ambiente	44
Figura 3 -	Exemplos de Azo-corantes	45
Figura 4 -	Estrutura do corante Alaranjado de Metila	53
Figura 5 -	Estrutura do corante Azul de Metileno	54
Figura 6 -	Estruturas dos intermediários formados durante a fotocatalise do corante Azul de Metileno: (a) Azure B, (b) Azure A, (c) Azure C e (d) Tionina	55
Figura 7 -	Propostas de produtos de degradação do Azul de Metileno pelo sistema Fenton	56
Figura 8 -	Estrutura do corante Violeta Cristal	57
Figura 9 -	Estrutura do corante Vermelho do Congo	59
Figura 10 -	Estrutura do corante Rodamina B	61
Figura 11 -	Síntese do complexo ([Cu(TETATA)(Cl ₂)])	63
Figura 12 -	Esterificação do tecido de algodão com três PCAs contendo 2, 3 e 4 grupos carboxila	64
Figura 13 -	Estrutura do complexo Cu ₂ (2,2'-bipy) ₂ (pfbz) ₄	65
Figura 14 -	Modos de coordenação dos ânions L ³⁻ em 1 e 2	66
Figura 15 -	Mecanismo Foto-Fenton catalisado por complexos de Cobre(II) (TCLM: transferência de carga ligante metal. L = ligante, L' = ligante oxidado)	67

Figura 16 -	Diagrama ORTEP do complexo exibe um ambiente de coordenação local do átomo de Cu(II) com átomos de Hidrogênio omitidos para maior clareza (elipsóides de deslocamento de probabilidade de 30%). Código de simetria: A1-x,-y, 1-z;B-x,-y,1-z;C1-x,-y,-z	68
Figura 17 -	(a) vista da gaiola em forma de vaivém (os grupos não-coordenados foram omitidos para maior clareza) e (b) 3D dos tipos de gaiolas	69
Figura 18 -	Estrutura do complexo NIL	70
Figura 19 -	Síntese do complexo $[\{CdL(\mu-1,1-N_3)\}_2Cd(\mu-1,1-N_3)_2 \cdot 1,76CH_3OH]_n$.	70
Figura 20 -	Esquema de síntese dos complexos	71
Figura 21 -	Esquema de síntese do complexo $[Fe(PBMPA)Cl_2]$	72
Figura 22 -	Esquema de síntese dos complexos 1 e 2	73
Figura 23 -	Catalisadores utilizados na oxidação do tolueno	74
Figura 24 -	Produtos obtidos a partir da oxidação do tolueno	74
Figura 25 -	Reação entre $[Fe(BMPA)Cl_3]$ e H_2O_2 em acetonitrila, acompanhada por espectroscopia eletrônica	75
Figura 26 -	Estruturas dos ligantes e complexos estudados	77
Figura 27 -	Rota sintética do complexo $[Fe(BMPA)Cl_3]$	83
Figura 28 -	Rota sintética do complexo $[Cu(BMPA)Cl_2]$	83
Figura 39 -	Rota sintética do complexo $[Fe(MPBMPA)Cl_3]$	84
Figura 30 -	Rota sintética do complexo $[Cu(MPBMPA)Cl](ClO_4)$	85
Figura 31 -	Rota sintética do complexo $[Fe(PBMPA)Cl_2]$	85

Figura 32 -	Rota sintética do complexo $[\text{Cu}(\text{PBMPA})](\text{ClO}_4)$	86
Figura 33 -	Rota sintética do complexo $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$	87
Figura 34 -	Rota sintética do complexo $[\text{Cu}(\text{PABMPA})\text{Cl}]\text{Cl}$	87
Figura 35 -	Cubeta sob agitação para realização dos testes de degradação dos corantes poluentes	88
Figura 36 -	Cubeta sob agitação para realização dos testes de fotodegradação dos corantes poluentes em lâmpada de alta potência	90
Figura 37 -	Cubeta sob agitação para realização dos testes de fotodegradação dos corantes poluentes em lâmpada de baixa potência	91
Figura 38 -	Esquema de síntese dos ligantes	92
Figura 39 -	Espectro no Infravermelho do ligante BMPA (vermelho) e do complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ (preto)	95
Figura 40 -	Espectro no Infravermelho do ligante BMPA (vermelho) e do complexo $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ (preto)	95
Figura 41 -	Espectro no Infravermelho do ligante MPBMPA (vermelho) e do complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ (preto).	98
Figura 42 -	Espectro no Infravermelho do ligante MPBMPA (vermelho) e do complexo $[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ (preto)	98
Figura 43 -	Espectro no Infravermelho do ligante PBMPA (vermelho) e do complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$. (preto)	101
Figura 44 -	Espectro no Infravermelho do ligante PBMPA (vermelho) e do complexo $[\text{Cu}(\text{PBMPA})](\text{ClO}_4)$ (preto)	101
Figura 45 -	Forma de ligação monodentada do íon carboxilato ao átomo de Ferro(III) e Cobre(II) respectivamente	102

Figura 46 -	Espectro no Infravermelho do ligante PABMPA (vermelho) e do complexo $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ (preto)	104
Figura 47 -	Espectro no Infravermelho do ligante PABMPA (vermelho) e do complexo $[\text{Cu}(\text{PABMPA})\text{Cl}]\text{Cl}$ (preto)	104
Figura 48 -	Espectro eletrônico no UV-VIS do ligante BMPA (preto) e dos complexos $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ (vermelho) e $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ (azul)	106
Figura 49 -	Espectro eletrônico no UV-VIS do ligante MPBMPA (preto) e dos complexos $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ (vermelho) e $[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ (azul)	106
Figura 50 -	Espectro eletrônico no UV-VIS do ligante PBMPA (preto) e dos complexos $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ (vermelho) e $[\text{Cu}(\text{PBMPA})](\text{ClO}_4)$ (azul)	107
Figura 51 -	Espectro eletrônico no UV-VIS do ligante PABMPA (preto) e dos complexos $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ (vermelho) e $[\text{Cu}(\text{PABMPA})\text{Cl}]\text{Cl}$ (azul)	107
Figura 52 -	Diagrama de Tanabe-Sugano (d^5)	108
Figura 53 -	Diagrama de energia representando a excitação do elétron $e'' \longrightarrow a_1'$ e $e' \longrightarrow a_1'$	109
Figura 54 -	Espectro eletrônico do complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ em acetonitrila	110
Figura 55 -	Gráfico de absorvância versus concentração nos diferentes comprimentos de onda do complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ em acetonitrila.	110
Figura 56 -	Espectro eletrônico do complexo $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ em metanol	111

Figura 57 -	Gráfico de absorvância versus concentração nos diferentes comprimentos de onda do complexo [Cu(BMPA)Cl ₂] em acetonitrila	112
Figura 58 -	Gráfico de absorvância versus concentração nos diferentes comprimentos de onda do complexo [Cu(BMPA)Cl ₂] em metanol	112
Figura 59 -	Espectro eletrônico do complexo [Fe(MPBMPA)Cl ₃] em acetonitrila	113
Figura 60 -	Gráfico de absorvância versus concentração nos diferentes comprimentos de onda do complexo [Fe(MPBMPA)Cl ₃] em acetonitrila	114
Figura 61 -	Espectro eletrônico do complexo [Cu(MPBMPA)Cl](ClO ₄) em metanol	115
Figura 62 -	Coeficiente de absortividade molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo [Cu(MPBMPA)Cl](ClO ₄)	115
Figura 63 -	Coeficiente de absortividade molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo [Cu(MPBMPA)Cl](ClO ₄)	116
Figura 64 -	Espectro eletrônico do complexo [Fe(PBMPA)Cl ₂] em acetonitrila	117
Figura 65 -	Coeficiente de absortividade molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo [Fe(PBMPA)Cl ₂].	117
Figura 66 -	Espectro eletrônico do complexo [Cu(PBMPA)](ClO ₄) em metanol	118
Figura 67 -	Espectro eletrônico do complexo [Cu(PBMPA)](ClO ₄) em DMSO	119
Figura 68 -	Coeficiente de absortividade molar e atribuição das	119

	transições eletrônicas do complexo [Cu(PBMPA)](ClO ₄).	
Figura 69 -	Coeficiente de absorvidade molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo [Cu(PBMPA)](ClO ₄).	120
Figura 70 -	Espectro eletrônico do complexo [Fe(PABMPA)Cl ₂](ClO ₄) em acetonitrila	121
Figura 71 -	Coeficiente de absorvidade molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo [Fe(PABMPA)Cl ₂](ClO ₄)	121
Figura 72 -	Espectro eletrônico do complexo [Cu(PABMPA)Cl]Cl em metanol	122
Figura 73 -	Coeficiente de absorvidade molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo [Cu(PABMPA)Cl]Cl	123
Figura 74 -	Coeficiente de absorvidade molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo [Cu(PABMPA)Cl]Cl	123
Figura 75 -	Espectro de massas (+)ESI-MS-Q-TOF do complexo [Fe(BMPA)Cl ₃]	125
Figura 76 -	Espectro de massas (+)ESI-MS-Q-TOF do complexo [Cu(BMPA)Cl ₂]	125
Figura 77 -	Espectro de massas (+)ESI-MS-Q-TOF do complexo [Fe(MPBMPA)Cl ₃]	126
Figura 78 -	Espectro de massas (+)ESI-MS-Q-TOF do complexo [Cu(MPBMPA)Cl](ClO ₄)	126
Figura 79 -	Espectro de massas (+)ESI-MS-Q-TOF do complexo [Fe(PBMPA)Cl ₂]	127
Figura 80 -	Espectro de massas (+)ESI-MS-Q-TOF do complexo	127

	$[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$	
Figura 81 -	Espectro de massas (+)ESI-MS-Q-TOF do complexo $[\text{Cu}(\text{PABMPA})\text{Cl}]\text{Cl}$	128
Figura 82 -	Estrutura dos complexos de Ferro(III) estudados	130
Figura 83 -	Estrutura química do corante Alaranjado de Metila	131
Figura 84 -	Espectro de absorção na região UV-Vis utilizando o complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ como catalisador na degradação do corante alaranjado de metila em 180 minutos de reação	132
Figura 85 -	Decaimento da banda azo para os quatro complexos de Fe(III)	134
Figura 86 -	Intermediários de degradação formados pelo rompimento da ligação azo: <i>N,N</i> dimetil-4-nitroanilina (a) e 4- nitrobenzenosulfonato (b)	137
Figura 87 -	Traço da banda em 470 nm em função do tempo da descoloração do alaranjado de metila pelo complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ e ajustes cinéticos	138
Figura 88 -	Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do alaranjado de metila pelo complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$	138
Figura 89 -	Traço da banda em 320 nm da degradação do Alaranjado de Metila utilizando o complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ como catalisador	140
Figura 90 -	Traço da banda em 320 nm da degradação do Alaranjado de Metila utilizando o complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ como catalisador	140
Figura 91 -	Estrutura química do corante Azul de Metileno	143

Figura 92 -	Espectro de absorção na região UV-Vis utilizando o complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ como catalisador na degradação do corante Azul de Metileno em 180 minutos de reação	144
Figura 93 -	Traço da banda em 660 nm em função do tempo da descoloração do Azul de Metileno pelo complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ e ajustes cinéticos	146
Figura 94 -	Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do Azul de Metileno pelo complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$	147
Figura 95 -	Estrutura química do corante Violeta Cristal	147
Figura 96 -	Espectro de absorção na região UV-Vis utilizando o complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ como catalisador na degradação do corante Violeta Cristal em 180 minutos de reação	148
Figura 97 -	Traço da banda em $\lambda_{\text{max}} = 583$ nm em função do tempo da descoloração do Violeta Cristal pelo complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ e ajustes cinéticos.	150
Figura 98 -	Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do corante Violeta Cristal pelo complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$	150
Figura 99 -	Ajuste cinético do traço da banda UV-VIS em $\lambda_{\text{max}} = 335$ nm, a partir da degradação do corante Violeta Cristal pelos complexos e H_2O_2	151
Figura 100 -	Estrutura do corante Vermelho do Congo	152

Espectro de absorção na região UV-Vis utilizando o

Figura 101 - complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ como catalisador na degradação do corante Vermelho do Congo em 180 minutos de reação	152
Figura 102 - Decaimento da banda azo para os quatro complexos de Ferro (III).	154
Figura 103 - Traço da banda em 500 nm em função do tempo da descoloração do Vermelho do Congo pelo complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ e ajustes cinéticos	155
Figura 104 - Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do corante Vermelho do Congo pelo complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$	155
Figura 105 - Estrutura do corante Rodamina B	156
Figura 106 - Espectro de absorção na região UV-Vis utilizando o complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ como catalisador na degradação do corante Rodamina B em 180 minutos de reação	156
Figura 107 - Ajuste cinético do traço da banda UV-VIS em $\lambda_{\text{max}} = 350$ nm, a partir da degradação da Rodamina B pelos complexos e H_2O_2 .	158
Figura 108 - Traço da banda em $\lambda_{\text{max}} = 553$ nm em função do tempo da descoloração da Rodamina B pelo complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ e ajustes cinéticos	159
Figura 109 - Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do corante Rodamina B pelo complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$	159
Figura 110 - Estrutura dos complexos de Cobre(II) estudados neste trabalho	161
Figura 111 - Estrutura dos diferentes corantes estudados	162

- Figura 112 - Fotodegradação do corante Alaranjado de Metila na razão molar complexo: corante: H_2O_2 de 1: 1,5: 940, à 25 °C, luz UV (250 W) em diferentes condições com $[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ como catalisador 163
- Figura 113 - Fotodegradação do corante Alaranjado de Metila na razão molar complexo: corante: H_2O_2 de 1: 1,5: 940, a 25 °C, luz UV (250 W) com diferentes complexos de Cobre(II) 165
- Figura 114 - Fotodegradação do corante alaranjado de metila na razão molar complexo: corante: H_2O_2 de 1: 1,5: 940, a 25 °C, luz UV (250 W) com diferentes corantes, utilizando o complexo $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ como catalisador 166
- Figura 115 - Espectros UV-VIS de fotodegradação do ALM por $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$, H_2O_2 e luz UV (24 W). Linha tracejada: ALM puro 167
- Figura 116 - Traço de tempo no $\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ nm}$ em diferentes concentrações de H_2O_2 de 0,031 a 1,54 mol L^{-1} 168
- Figura 117 - Ajuste cinético do traço temporal e plotagens lineares da banda UV-VIS a $\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ nm}$, a partir da degradação do ALM por $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$, H_2O_2 ($3,1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) e luz UV (24 W) 170
- Figura 118 - Ajuste cinético do traço temporal e plotagens lineares da banda UV-VIS a $\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ nm}$, a partir da degradação do ALM por $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$, H_2O_2 ($3,1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) e luz UV (24 W) para equação de 1ª ordem 171
- Figura 119 - Ajuste cinético do traço temporal e plotagens lineares da banda UV-VIS a $\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ nm}$, a partir da 172

	degradação do alaranjado de metila por [Cu(BMPA)Cl ₂], H ₂ O ₂ (1,54 mol L ⁻¹) e UV luz (24 W)	
Figura 120 -	Gráficos lineares para equação de 1 ^a ordem	172
Figura 121 -	Traço de tempo em $\lambda_{\max} = 495$ nm para diferentes concentrações iniciais de Alaranjado de Metila	174
Figura 122 -	Gráfico de k_{obs} versus concentração de ALM (eq. 5), a partir da fotodegradação do Alaranjado de Metila por [Cu(BMPA)Cl ₂] ($3,3 \pm 10^{-5}$ mol L ⁻¹), H ₂ O ₂ ($15,4 \pm 10^{-1}$ mol L ⁻¹) e luz UV (24 W)	175
Figura 123 -	Constante de taxa de ordem zero versus concentração de H ₂ O ₂ (eq. 3) da degradação do Alaranjado de Metila por [Cu(BMPA)Cl ₂] e luz UV (24 W)	178
Figura 124 -	Gráfico de log (eq. 34), da degradação do ALM por [Cu(BMPA)Cl ₂] e luz UV (24 W)	179
Figura 125 -	Traço de tempo a $\lambda_{\max} = 495$ nm para fotodegradação do Alaranjado de Metila por diferentes complexos, H ₂ O ₂ ($15,4 \pm 10^{-1}$ mol L ⁻¹) e luz UV (24 W).	180
Figura 126 -	Fotodegradação de diferentes corantes catalisados por [Cu(BMPA)Cl ₂]	182
Figura A1 -	Rota sintética do ligante <i>BMPA</i>	202
Figura A2 -	Rota sintética do ligante <i>MPBMPA</i>	203
Figura A3 -	Rota sintética do ligante <i>PBMPA</i>	204
Figura A4 -	Rota sintética do ligante <i>PABMPA</i>	205
Figura A5 -	Espectro de RMN ¹³ C do <i>BMPA</i> em CDCl ₃	206
Figura A6 -	Espectro de RMN ¹³ C do <i>MPBMPA</i> em CDCl ₃	207
Figura A7 -	Espectro de RMN ¹³ C do <i>PBMPA</i> em CD ₃ OD	209

Figura A8 -	Espectro de RMN ^{13}C do PABMPA em CDCl_3	210
Figura A9 -	Espectro de RMN ^1H do BMPA em CDCl_3	212
Figura A10 -	Espectro de RMN ^1H do MPBMPA em CDCl_3	213
Figura A11 -	Espectro de RMN ^1H do PBMPA em CDCl_3	215
Figura A12 -	Espectro de RMN ^1H do PABMPA em CDCl_3	216
Figura A13 -	Traço da banda em 470 nm em função do tempo da descoloração do Alaranjado de Metila pelo complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ e ajustes cinéticos.	218
Figura A14 -	Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do Alaranjado de Metila pelo complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$.	218
Figura A15 -	Traço da banda em 470 nm em função do tempo da descoloração do Alaranjado de Metila pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ e ajustes cinéticos.	219
Figura A16 -	Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do Alaranjado de Metila pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$.	219
Figura A17 -	Traço da banda em 470 nm em função do tempo da descoloração do Alaranjado de Metila pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2]$ (ClO_4) e ajustes cinéticos.	220
Figura A18 -	Descoloração do Alaranjado de Metila pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2]$ (ClO_4)	220
Figura A19 -	Traço da banda em 660 nm em função do tempo da descoloração do Azul de Metileno pelo complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ e ajustes cinéticos.	221
Figura A20 -	Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do Azul de Metileno	221

	pelo complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$	
Figura A21 -	Traço da banda em 660 nm em função do tempo da descoloração do Azul de Metileno pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ e ajustes cinéticos	222
Figura A22 -	Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do Azul de Metileno pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$	222
Figura A23 -	Traço da banda em 660 nm em função do tempo da descoloração do Azul de Metileno pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PABMPA})](\text{ClO}_4)$ e ajustes cinéticos	223
Figura A24 -	Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do Azul de Metileno pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PABMPA})](\text{ClO}_4)$	223
Figura A25 -	Traço da banda em $\lambda_{\text{max}} = 583$ nm em função do tempo da descoloração do corante Violeta Cristal pelo complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ e ajustes cinéticos	224
Figura A26 -	Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do corante Violeta Cristal pelo complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$	224
Figura A27 -	Traço da banda em $\lambda_{\text{max}} = 583$ nm em função do tempo da descoloração do corante Violeta Cristal pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ e ajustes cinéticos	225
Figura A28 -	Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do corante Violeta Cristal pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$	225
Figura A29 -	Traço da banda em $\lambda_{\text{max}} = 583$ nm em função do tempo da descoloração do corante Violeta Cristal pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ e ajustes cinéticos	226

Figura 30 -	Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do corante Violeta Cristal pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$	226
Figura A31 -	Traço da banda em $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ em função do tempo da descoloração do corante Vermelho do Congo pelo complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ e ajustes cinéticos	227
Figura A32 -	Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do corante Vermelho do Congo pelo complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$	227
Figura A33 -	Traço da banda em $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ em função do tempo da descoloração do corante Vermelho do Congo pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ e ajustes cinéticos	228
Figura A34 -	Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do corante Vermelho do Congo pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$	228
Figura A35 -	Traço da banda em $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ em função do tempo da descoloração do corante Vermelho do Congo pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ e ajustes cinéticos	229
Figura A36 -	Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do corante Vermelho do Congo pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$	229
Figura A37 -	Traço da banda em $\lambda_{\text{max}} = 553 \text{ nm}$ em função do tempo da descoloração do corante Rodamina B pelo	230

	complexo [Fe(MPBMPA)Cl ₃] e ajustes cinéticos	
Figura A38 -	Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do corante Rodamina B pelo complexo [Fe(MPBMPA)Cl ₃]	230
Figura A39 -	Traço da banda em $\lambda_{\max} = 553$ nm em função do tempo da descoloração do corante Rodamina B pelo complexo [Fe(PBMPA)Cl ₂] e ajustes cinéticos	231
Figura A40 -	Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do corante Rodamina B pelo complexo [Fe(PBMPA)Cl ₂]	231
Figura A41 -	Traço da banda em $\lambda_{\max} = 553$ nm em função do tempo da descoloração do corante Rodamina B pelo complexo [Fe(PABMPA)Cl ₂](ClO ₄) e ajustes cinéticos	232
Figura A42 -	Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do corante Rodamina B pelo complexo [Fe(PABMPA)Cl ₂](ClO ₄)	232
Figura A43 -	Ajuste cinético do traço de tempo e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($5,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) por [Cu(BMPA)Cl ₂] ($3,3 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) e H ₂ O ₂ ($6,2 \times 10^{-2}$ mol L ⁻¹) e luz UV (24 W).	233
Figura A44 -	Ajuste cinético do traço de tempo e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($5,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) por [Cu(BMPA)Cl ₂] ($3,3 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) e H ₂ O ₂ ($1,54 \times 10^{-1}$ mol L ⁻¹) e luz UV (24 W).	234
Figura A45 -	Ajuste cinético do traço de tempo e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da	235

- degradação do corante Alaranjado de Metila ($5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) por [Cu(BMPA)Cl₂] ($3,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) e H₂O₂ ($3,1 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹) e luz UV (24 W).
- Figura A46 - Ajuste cinético do traço de tempo e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) por [Cu(BMPA)Cl₂] ($3,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) e H₂O₂ ($3,7 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹) e luz UV (24 W). 236
- Figura A47 - Ajuste cinético do traço de tempo e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) por [Cu(BMPA)Cl₂] ($3,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) e H₂O₂ ($4,6 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹) e luz UV (24 W). 237
- Figura A48 - Ajuste cinético do traço de tempo e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) por [Cu(BMPA)Cl₂] ($3,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) e H₂O₂ ($6,2 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹) e luz UV (24 W). 238
- Figura A49 - Ajuste cinético do traço de tempo e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) por [Cu(BMPA)Cl₂] ($3,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) e H₂O₂ ($9,2 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹) e luz UV (24 W). 239
- Figura A50 - Ajuste cinético do traço de tempo e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) por [Cu(BMPA)Cl₂] ($3,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) e H₂O₂ ($1,23 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹) e luz UV (24 W). 240
- Figura A51 - Ajuste cinético do traço de tempo e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da

- degradação do corante Alaranjado de Metila ($5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) por [Cu(BMPA)Cl₂] ($3,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) e H₂O₂ ($1,54 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹) e luz UV (24 W)
- Figura A52 - Ajuste cinético do traço de tempo e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($2,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) por [Cu(BMPA)Cl₂] ($3,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) e H₂O₂ ($1,54$ mol L⁻¹) e luz UV (24 W) 242
- Figura A53 - Ajuste cinético do traço de tempo e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($3,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) por [Cu(BMPA)Cl₂] ($3,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) e H₂O₂ ($1,54$ mol L⁻¹) e luz UV (24 W) 243
- Figura A54 - Ajuste cinético do traço de tempo e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($4,2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) por [Cu(BMPA)Cl₂] ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) e H₂O₂ ($1,54$ mol L⁻¹) e luz UV (24 W) 244
- Figura A55 - Ajuste cinético do traço de tempo e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) por [Cu(BMPA)Cl₂] ($3,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) e H₂O₂ ($1,54$ mol L⁻¹) e luz UV (24 W) 245
- Figura A56 - Ajuste cinético do traço de tempo e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) por [Cu(MPBMPA)Cl](ClO₄) ($3,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) e H₂O₂ ($1,54$ mol L⁻¹) e luz UV (24 W) 246
- Figura A57 - Ajuste cinético do traço de tempo e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da

- degradação do corante Alaranjado de Metila ($5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) por [Cu(PBMPA)Cl](ClO₄) ($3,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) e H₂O₂ ($1,54$ mol L⁻¹) e luz UV (24 W)
- Figura A58 - Ajuste cinético do traço de tempo e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) por [Cu(PABMPA)Cl] ($3,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) e H₂O₂ ($1,54$ mol L⁻¹) e luz UV (24 W) 248
- Figura A59 - Ajuste cinético do traço de tempo e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do corante Azul de Metileno ($5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) por [Cu(BMPA)Cl₂] ($3,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) e H₂O₂ ($1,54$ mol L⁻¹) e luz UV (24 W) 249
- Figura A60 - Ajuste cinético do traço de tempo e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do corante Violeta Cristal ($5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) por [Cu(BMPA)Cl₂] ($3,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) e H₂O₂ ($1,54$ mol L⁻¹) e luz UV (24 W) 250
- Figura A61 - Ajuste cinético do traço de tempo e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do corante Vermelho do Congo ($5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) por [Cu(BMPA)Cl₂] ($3,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) e H₂O₂ ($1,54$ mol L⁻¹) e luz UV (24 W) 251
- Figura A62 - Ajuste cinético do traço de tempo e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do corante Rodamina B ($5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) por [Cu(BMPA)Cl₂] ($3,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) e H₂O₂ ($1,54$ mol L⁻¹) e luz UV (24 W) 252

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Características gerais do corante Rodamina B	62
Tabela 2 -	Principais bandas no espectro de Infravermelho do ligante BMPA e dos complexos $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ e $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$	94
Tabela 3 -	Principais bandas no espectro de Infravermelho do ligante MPBMPA e dos complexos $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ e $[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$	97
Tabela 4 -	Principais bandas no espectro de Infravermelho do ligante PBMPA e dos complexos $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ e $[\text{Cu}(\text{PBMPA})](\text{ClO}_4)$	100
Tabela 5 -	Principais bandas no espectro de Infravermelho do ligante PABMPA e dos complexos $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ e $[\text{Cu}(\text{PABMPA})\text{Cl}]\text{Cl}$	103
Tabela 6 -	Coeficiente de absorvidade molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$	111
Tabela 7 -	Coeficiente de absorvidade molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$	113
Tabela 8 -	Coeficiente de absorvidade molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$	114
Tabela 9 -	Coeficiente de absorvidade molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo $[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$	116
Tabela 10 -	Coeficiente de absorvidade molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$	118
Tabela 11 -	Coeficiente de absorvidade molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo	120

	[Cu(PBMPA)](ClO ₄)	
Tabela 12 -	Coeficiente de absorvidade molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo [Fe(PABMPA)Cl ₂](ClO ₄)	122
Tabela 13 -	Coeficiente de absorvidade molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo [Cu(PABMPA)Cl]Cl	124
Tabela 14 -	Resumo das faixas esperadas para complexos com tipos de eletrólitos diferentes a 10 ⁻³ mol. L ⁻¹ nos solventes orgânicos mais comuns (ohm ⁻¹ cm ⁻¹ mols ⁻¹)	129
Tabela 15 -	Valores de Condutividade para os complexos estudados	130
Tabela 16 -	Degradação em 180 min e tempo necessário para atingir degradação total do corante Alaranjado de Metila utilizando os complexos [Fe(BMPA)Cl ₃], [Fe(MPBMPA)Cl ₃], [Fe(PBMPA)Cl ₂] e [Fe(PABMPA)Cl ₂](ClO ₄) como catalisadores	133
Tabela 17 -	Parâmetros cinéticos para descoloração do corante Alaranjado de Metila, catalisada pelos complexos de Ferro(III) a partir do ajuste da equação de 1 ^a ordem dupla	139
Tabela 18 -	Valores obtidos para o <i>k</i> _{crescimento} e <i>k</i> _{decaimento} dos complexos [Fe(BMPA)Cl ₃] e [Fe(MPBMPA)Cl ₃]	141
Tabela 19 -	Degradação em 180 min e tempo de degradação total do corante Azul de Metileno utilizando os complexos [Fe(BMPA)Cl ₃], [Fe(MPBMPA)Cl ₃], [Fe(PBMPA)Cl ₂] e [Fe(PABMPA)Cl ₂](ClO ₄) como catalisadores	145

Tabela 20 -	Parâmetros cinéticos para descoloração do corante Azul de Metileno, catalisada pelos complexos de Ferro(III) a partir do ajuste da equação de 1ª ordem dupla	146
Tabela 21 -	Degradação em 180 min e degradação total do corante Violeta Cristal utilizando os complexos $[Fe(BMPA)Cl_3]$, $[Fe(MPBMPA)Cl_3]$, $[Fe(PBMPA)Cl_2]$ e $[Fe(PABMPA)Cl_2](ClO_4)$ como catalisadores	149
Tabela 22 -	Parâmetros cinéticos para descoloração do corante Violeta Cristal, catalisada pelos complexos de Ferro(III) a partir do ajuste da equação de 1ª ordem dupla	149
Tabela 23 -	Degradação em 180 min e tempo de degradação total do corante Vermelho do Congo utilizando os complexos $[Fe(BMPA)Cl_3]$, $[Fe(MPBMPA)Cl_3]$, $[Fe(PBMPA)Cl_2]$ e $[Fe(PABMPA)Cl_2](ClO_4)$ como catalisadores	153
Tabela 24 -	Parâmetros cinéticos para descoloração do corante Vermelho do Congo, catalisada pelos complexos de Ferro(III) a partir do ajuste da equação de 1ª ordem dupla	154
Tabela 25 -	Degradação em 180 min e tempo de degradação total do corante Rodamina B utilizando os complexos $[Fe(BMPA)Cl_3]$, $[Fe(MPBMPA)Cl_3]$, $[Fe(PBMPA)Cl_2]$ e $[Fe(PABMPA)Cl_2](ClO_4)$ como catalisadores	157
Tabela 26 -	Parâmetros cinéticos para descoloração do corante Vermelho do Congo, catalisada pelos complexos de Ferro(III) a partir do ajuste da equação de 1ª ordem dupla	158

Tabela 27 -	Degradação dos corantes Alaranjado de Metila e Azul de Metileno utilizando os complexos [Cu(BMPA)Cl ₂], [Cu(MPBMPA)Cl](ClO ₄), [Cu(PBMPA)](ClO ₄) e [Cu(PABMPA)Cl]Cl como catalisadores na degradação oxidativa	160
Tabela 28 -	Porcentagem de fotodegradação do corante Alaranjado de Metila em 90 min, utilizando [Cu(MPBMPA)Cl](ClO ₄) como catalisador	164
Tabela 29 -	Porcentagem de degradação e dados cinéticos da fotodegradação dos corantes	170
Tabela 30 -	Constante de velocidade de ordem zero para a fotodegradação do Alaranjado de Metila catalisada para o complexo [Cu(BMPA)Cl ₂] e variando a concentração de oxidante	174
Tabela 31 -	Porcentagem de degradação e dados cinéticos da fotodegradação do corante Alaranjado de Metila	176
Tabela 32 -	Porcentagem de degradação e dados cinéticos de fotodegradação de corantes	178
Tabela 33 -	Porcentagem de degradação e dados cinéticos da fotodegradação do ALM com os diferentes complexos	181
Tabela 34 -	Porcentagem de degradação e dados cinéticos da fotodegradação dos corantes	183
Tabela A1 -	Dados do espectro de RMN ¹³ C do <i>BMPA</i>	207
Tabela A2 -	Dados do espectro de RMN ¹³ C do <i>MPBMPA</i>	209
Tabela A3 -	Dados do espectro de RMN ¹³ C do <i>PBMPA</i>	210
Tabela A4 -	Dados do espectro de RMN ¹³ C do <i>PABMPA</i>	212
Tabela A5 -	Dados do espectro de RMN ¹ H do <i>BMPA</i>	213

Tabela A6 -	Dados do espectro de RMN ^1H do <i>MPBMPA</i>	215
Tabela A7 -	Dados do espectro de RMN ^1H do <i>PBMPA</i>	216
Tabela A8 -	Dados do espectro de RMN ^1H do <i>PABMPA</i>	218

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1	Obtenção do radical hidroxila através da reação de Fenton (1) e Foto-Fenton (2)	50
-		
Esquema 2	Reação de degradação de substratos pelo O ₂	52
-		
Esquema 3	Reação para formação do Carbinol incolor	58
-		
Esquema 4	Mecanismo da reação para a degradação do alaranjado de metila pelos complexos de Fe(III) e H ₂ O ₂	142
-		

LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

ALM	Alaranjado de metila
AZM	Azul de metileno
BMPA	<i>N,N</i> -Bis(2-piridilmetil)amina
[Cu(BMPA)Cl ₂]	Dicloro[<i>N,N</i> -bis-(2piridilmetil)amina]cobre(II)
[Cu(MPBMPA)Cl](ClO ₄)	Perclorato de cloro[<i>N</i> -metilpropanoato- <i>N,N</i> -bis-(2-piridilmetil)amina]cobre(II)
[Cu(PABMPA)Cl]Cl	Cloreto de cloro[<i>N</i> -propanamida- <i>N,N</i> -bis-(2-piridilmetil)amina]cobre(II)
[Cu(PBMPA)](ClO ₄)	Perclorato de [<i>N</i> -propanoato- <i>N,N</i> -bis-(2-piridilmetil)amina]cobre(II)
ESI-MS	Espectrometria de Massas por spray de elétrons
ESI-MS-Q-TOF	Espectrometria de massas de alta resolução por spray de elétrons com detector por tempo de voo
[Fe(BMPA)Cl ₃]	Tricloro[<i>N,N</i> -bis-(2-piridilmetil)amino]ferro(III)
[Fe(MPBMPA)Cl ₃]	Tricloro[<i>N</i> -metilpropanoato- <i>N,N</i> -bis-(2-piridilmetil) amina]ferro(III)
[Fe(PBMPA)Cl ₂]	Dicloro[<i>N</i> -propanoato- <i>N,N</i> -bis-(2-piridilmetil) amina]ferro(III)
[Fe(PABMPA)Cl ₂](ClO ₄)	Perclorato de dicloro[<i>N</i> -propanamida- <i>N,N</i> -bis-(2-piridilmetil)amina]ferro(III)
FePcS	Ftalocianinossufonato de Ferro
FT-IR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Resolução
IV	Infravermelho
L	Ligante
LC-MS	Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas

LPS	Lipopolissacarídeos
MM	Massa molecular
MOF	Estrutura metalo-orgânica 3D
MPBMPA	<i>N</i> -metilpropanoato- <i>N,N</i> -bis-(2-metilpiridil)amina
PABMPA	<i>N</i> -propanamida- <i>N,N</i> -bis-(2-piridilmetil)amina
PBMPA	<i>N</i> -propanoato- <i>N,N</i> -bis-(2-piridilmetil)amina
PCAs	Ácidos Policarboxílicos Alifáticos
POAs	Processos Oxidativos Avançados
PMOFs	Estrutura metalo-orgânica Poliédricas
RB	Rodamina B
RMN ¹³ C	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
RMN ¹ H	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
TCIL	Transferência de carga intraligante
TCLM	Transferência de carga ligante metal
TCML	Transferência de carga metal ligante
TCP	2,4,6-triclorofenol
Td	Geometria tetraédrica
TH	Tionina
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Espectroscopia eletrônica na região ultravioleta- visível
VC	Vermelho do Congo
VIS	Visível
VLC	Violeta cristal

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	40
1 REVISÃO DA LITERATURA	42
1.1. Os Corantes e o Meio Ambiente	42
1.2. Métodos de Tratamento de corantes poluentes	46
1.3. Sistemas do tipo Fenton	47
1.4. Sistemas do tipo Foto-Fenton	49
1.5. Degradação de Corantes	52
1.5.1. <u>Corante Alaranjado de Metila (ALM)</u>	52
1.5.2. <u>Corante Azul de Metileno (AZM)</u>	54
1.5.3. <u>Corante Violeta Cristal (VLC)</u>	56
1.5.4. <u>Corante Vermelho do Congo (VC)</u>	58
1.5.5. <u>Corante Rodamina B (RB)</u>	60
1.6. Complexos de metais de transição como catalisadores na degradação de corantes	62
1.7. Complexos de metais de transição como catalisadores na Fotodegradação de corantes	66
1.8. Complexos de Ferro(III) e Cobre(II) derivados do ligante BMPA	71
2 PROPOSIÇÃO	76
3 MATERIAIS E MÉTODOS	78

3.1. Materiais	78
3.1.1. <u>Reagentes utilizados na síntese dos ligantes</u>	78
3.1.2. <u>Reagentes utilizados na síntese dos complexos de Fe(III) e Cu(II)</u>	79
3.1.3. <u>Reagentes utilizados na degradação dos corantes</u>	79
3.2. Métodos	80
3.2.1. <u>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹³C e RMN ¹H)</u>	80
3.2.2. <u>Espectroscopia eletrônica na região Ultravioleta-Visível (UV-VIS)</u>	80
3.2.3. <u>Espectroscopia vibracional de Infravermelho (FTIR)</u>	81
3.2.4. <u>Espectrometria de massas de alta resolução por spray de elétrons e analisador quadrupolo-tempo de vôo (ESI-MS-Q-TOF)</u>	81
3.2.5. <u>Condutivimetria</u>	81
3.3. Procedimento Experimental	81
3.3.1. <u>Síntese dos complexos de Ferro (III) e Cobre (II)</u>	82
3.3.1.1. Complexo [Fe(BMPA)Cl ₃].....	82
3.3.1.2. Complexo [Cu(BMPA)Cl ₂].....	83
3.3.1.3. Complexo [Fe(MPBMPA)Cl ₃].....	84
3.3.1.4. Complexo [Cu(MPBMPA)Cl](ClO ₄).....	84
3.3.1.5. Complexo [Fe(PBMPA)Cl ₂].....	85
3.3.1.6. Complexo [Cu(PBMPA)](ClO ₄).....	86
3.3.1.7. Complexo [Fe(PABMPA)Cl ₂](ClO ₄).....	86

3.3.1.8. Complexo [Cu(PABMPA)Cl]Cl.....	87
3.4. Testes de degradação de corantes via sistema Fenton.....	88
3.5. Testes de degradação de corantes via sistema Foto-Fenton.....	89
3.5.1. <u>Fotodegradação (lâmpada de alta potência).....</u>	89
3.5.2. <u>Estudos cinéticos de fotodegradação (lâmpada de potência inferior).....</u>	90
4 RESULTADOS.....	92
4.1. Caracterização dos ligantes.....	92
4.2. Caracterização dos complexos.....	93
4.2.1. <u>Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....</u>	93
4.2.1.1. Complexos de Fe(III) e Cu(II) com <i>BMPA</i>	93
4.2.1.2. Complexos de Fe(III) e Cu(II) com <i>MPBMPA</i>	96
4.2.1.3. Complexos de Fe(III) e Cu(II) com <i>PBMPA</i>	99
4.2.1.4. Complexos de Fe(III) e Cu(II) com <i>PABMPA</i>	102
4.2.2. Espectroscopia eletrônica na região Ultravioleta- Visível (UV-VIS).....	105
4.2.2.1. Complexo de [Fe(BMPA)Cl ₃].....	109
4.2.2.2. Complexo [Cu(BMPA)Cl ₂].....	111
4.2.2.3. Complexo [Fe(MPBMPA)Cl ₃].....	113
4.2.2.4. Complexo [Cu(MPBMPA)Cl](ClO ₄).....	114
4.2.2.5. Complexo [Fe(PBMPA)Cl ₂].....	116
4.2.2.6. Complexo [Cu(PBMPA)](ClO ₄).....	118
4.2.2.7. Complexo [Fe(PABMPA)Cl ₂](ClO ₄).....	120

4.2.2.8. Complexo [Cu(PABMPA)Cl]Cl.....	122
4.2.3. <u>Espectrometria de massas por spray de elétrons de alta resolução por spray de elétrons e analisador quadrupolo- tempo de voo (ESI-MS- Q-TOF)....</u>	124
4.2.3.1. Complexo de [Fe(BMPA)Cl ₃].....	124
4.2.3.2. Complexo de [Cu(BMPA)Cl ₂].....	125
4.2.3.3. Complexo [Fe(MPBMPA)Cl ₃].....	126
4.2.3.4. Complexo [Cu(MPBMPA)Cl](ClO ₄).....	126
4.2.3.5. Complexo [Fe(PBMPA)Cl ₂].....	127
4.2.3.6. Complexo [Fe(PABMPA)Cl ₂](ClO ₄).....	127
4.2.4. <u>Condutivimetria</u>	128
4.3. Degradação de Corantes pelo sistema Fenton catalisada pelos complexos de Ferro(III)	130
4.3.1. <u>Degradação e Estudo Cinético do Corante Alaranjado de Metila (ALM).</u>	131
4.3.2. <u>Cinética da degradação do corante Azul de Metileno (AZM)</u>	143
4.3.3. <u>Cinética da degradação do corante Violeta Cristal (VLC)</u>	147
4.3.4. <u>Cinética da degradação do corante Vermelho do Congo (VC)</u>	151
4.3.5. <u>Cinética da degradação do corante Rodamina B (RB)</u>	155
4.3.6. <u>Degradação dos corantes Alaranjado de Metila e Azul de Metileno com os complexos de Cobre</u>	160
4.4. Degradação de Corantes pelo sistema Foto-Fenton catalisada pelos complexos de Cobre(II)	161
4.4.1. <u>Fotodegradação catalítica dos corantes</u>	162

4.4.2. <u>Estudo cinético da fotodegradação</u>	167
CONCLUSÃO	184
REFERÊNCIAS	186
APENDICE A. Experimental da síntese dos ligantes	203
Apêndice A1. Síntese do Ligante N,N-bis(2-piridilmetil)amina (BMPA)	203
Apêndice A2. Síntese do Ligante N-metilpropanoato-N,N-bis-(2-metilpiridil)amina (MPBMPA)	204
Apêndice A3. Síntese do Ligante N-propanoato-N,N-bis-(2-piridilmetil)amina (PBMPA)	205
Apêndice A4. Síntese do Ligante N-propanamida-N,N-bis-(2-piridilmetil)amina (PABMPA)	205
Apêndice B. Caracterização dos ligantes	206
Apêndice B1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C	206
Apêndice B1.1. N,N-Bis(2-piridilmetil)amina – BMPA	206
Apêndice B1.2. N-metilpropanoato-N,N-bis-(2-piridilmetil)amina – MPBMPA	207
Apêndice B1.3. N-propanoato-N,N-bis-(2-piridilmetil)amina – PBMPA	209
Apêndice B1.4. N-propanamida-N,N-bis-(2-piridilmetil)amina - PABMPA	211
Apêndice B2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H	212
Apêndice B2.1. N,N-Bis(2-piridilmetil)amina – BMPA	212
Apêndice B2.2. N-metilpropanoato-N,N-bis-(2-piridilmetil)amina – MPBMPA	214

Apêndice B2.3. N-propanoato-N,N-bis-(2-piridilmetil)amina – PBMPA.....	215
Apêndice B2.4. N-propanamida-N,N-bis-(2-piridilmetil)amina – PABMPA	217
Apêndice C. Gráficos de cinética realizados na degradação de diferentes corantes utilizando complexos de Ferro(III).....	218
Apêndice C1. Na degradação do corante Alaranjado de Metila (ALM).....	219
Apêndice C2. Na degradação do corante Azul de Metileno (AZM).....	222
Apêndice C3. Na degradação do corante Violeta Cristal (VLC).....	225
Apêndice C4. Na degradação do corante Vermelho do Congo (VC).....	228
Apêndice C5. Na degradação do corante Rodamina B (RB).....	231
Apêndice D. Gráficos de cinética de fotodegradação.....	234
Apêndice D1. Fotodegradação do corante ALM utilizando como catalisador o [Cu(BMPA)Cl₂] em concentrações baixas de H₂O₂.....	234
Apêndice D2. Fotodegradação do corante ALM utilizando como catalisador o [Cu(BMPA)Cl₂] em concentrações altas de H₂O₂.....	237
Apêndice D3. Fotodegradação do corante ALM em diferentes concentrações	241
Apêndice D4. Fotodegradação dos diferentes catalisadores de Cobre (II).....	247
Apêndice D5. Fotodegradação dos diferentes corantes.....	250
Apêndice E. Produtos gerados na tese.....	254
Apêndice E1. Artigo 1.....	254

Apêndice E2. Artigo 2.....	260
Apêndice E3. Trabalho apresentado na IUPAC 2019 com premiação de 3º lugar.....	269
Apêndice E4. Trabalho apresentado no PPGQ 2019.....	269
Apêndice E5. Trabalho apresentado no SBQ- RIO 2017.....	270

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o crescimento acelerado da população, a urbanização mal planejada, a expansão das atividades industriais e o aumento da produção agrícola, têm causado a poluição do meio ambiente, principalmente devido a produção de grandes volumes de resíduos, sejam eles: domésticos, industriais ou agrícolas (DURIGAN et al., 2012). Dentre eles, se enfatizará os de origem industrial, pois tratados e dispostos de maneira inadequada apresentam um elevado potencial poluente.

Com base nisso, muitos estudos têm sido realizados com o intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, de forma a permitir não somente a remoção de substâncias contaminantes, mas também sua completa mineralização. Com isso, pode se observar que a toxicidade associada aos efluentes industriais pode estar intimamente relacionada à presença de compostos persistentes.

Numerosos processos têm sido propostos para o tratamento de efluentes coloridos provenientes da indústria têxtil e de corantes, como precipitação, floculação, coagulação, adsorção e oxidação (BECHTOLD, et. al., 2005). Esses processos em geral são caros e possuem eficiência limitada, além de gerarem um resíduo que também necessita de tratamento.

Os resíduos das atividades industriais causam sérios prejuízos ao meio ambiente, em especial aos corpos hídricos. Dentre esses resíduos podemos citar os efluentes descartados pelas indústrias têxteis, que se caracterizam por apresentar alta carga de compostos químicos orgânicos. Os corantes são os principais resíduos desses efluentes, sendo estes compostos de difícil degradação e altamente tóxicos para o meio ambiente.

Devido a essas preocupações e a fim de preservar o meio ambiente e atender as normas e legislações, processos avançados são cada vez mais utilizados para a descontaminação desses tipos de efluentes. De acordo com Nogueira e Jardim (1998) os processos que vem atraindo grande atenção por serem mais sustentáveis em longo prazo, são os processos oxidativos

avançados (POA), pois promovem a geração de radicais hidroxila, sendo estes responsáveis pela oxidação de substâncias orgânicas. Catalisadores heterogêneos e homogêneos de metais de transição, mais especificamente de ferro, têm sido aplicados na degradação pelo sistema Fenton.

Complexos de Fe(III) e Cu(II) contendo os ligantes BMPA *N,N*-bis-(piridilmetil)amina e derivados tem sido estudados pelo grupo de pesquisa e se mostraram eficientes catalisadores na oxidação de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos como cicloexano e tolueno, em condições brandas de reação principalmente quando utilizados na presença de H₂O₂ e acetonitrila como solvente.

Pensando nisso, o foco deste trabalho foi preparar e caracterizar compostos de coordenação com os metais de transição ferro(III) e cobre(II), com ligantes derivado do *N,N*-bis(2-piridilmetil)amina, e aplicá-los como catalisadores na degradação de corantes poluentes.

1 REVISÃO DA LITERATURA

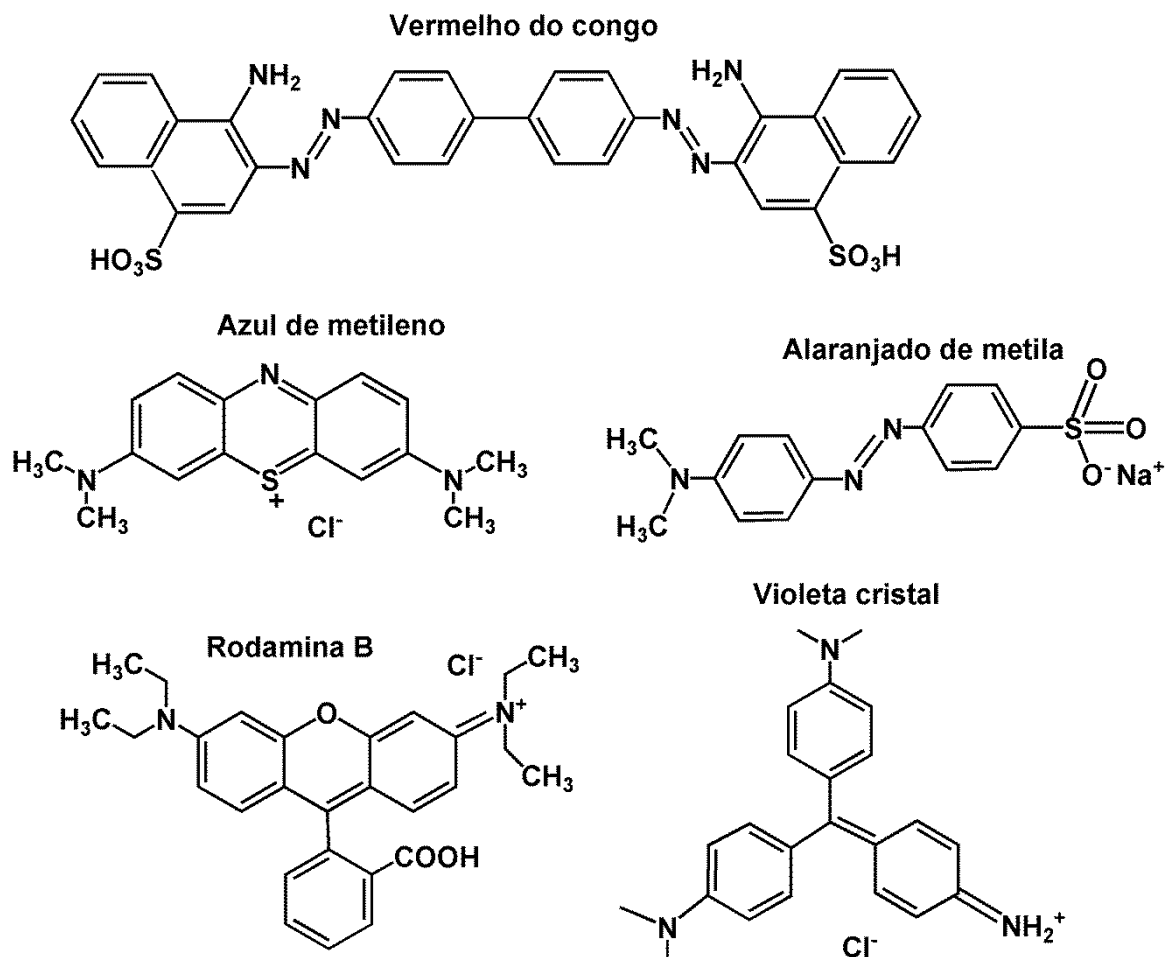
1.1. Os corantes e o Meio Ambiente

Os resíduos das atividades industriais causam sérios prejuízos ao meio ambiente, em especial aos corpos hídricos. Dentre esses resíduos podemos citar os efluentes descartados pelas indústrias têxteis, que se caracterizam por apresentar alta carga de compostos químicos orgânicos. Os corantes são os principais resíduos desses efluentes, sendo estes compostos de difícil degradação e altamente tóxicos para o meio ambiente. Dentre os principais responsáveis pela poluição industrial está a indústria têxtil e seus métodos de tingimento que utilizam uma grande variedade de corantes.

Além disto, os corantes e seus produtos de degradação podem ser carcinogênicos, mutagênicos ou teratogênicos, e causam problemas à saúde em longo prazo, tanto para a vida humana quanto para a aquática (LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016).

Os corantes são facilmente detectáveis a olho nu, sendo de fácil identificação, mesmo em baixa concentração. Devido a esta característica, qualquer quantidade que as indústrias utilizem e lancem nos efluentes aquáticos, geram mudança na coloração da água. Portanto, o parâmetro da cor apresenta-se como fator primário que denuncia a contaminação das águas, prejudicando também a beleza natural dos rios (BAIRD, C. et al., 2011). Na Figura 1 estão representados alguns corantes de interesse para este trabalho.

Figura 1: Estrutura dos corantes estudados neste trabalho.



Fonte: O autor, 2020.

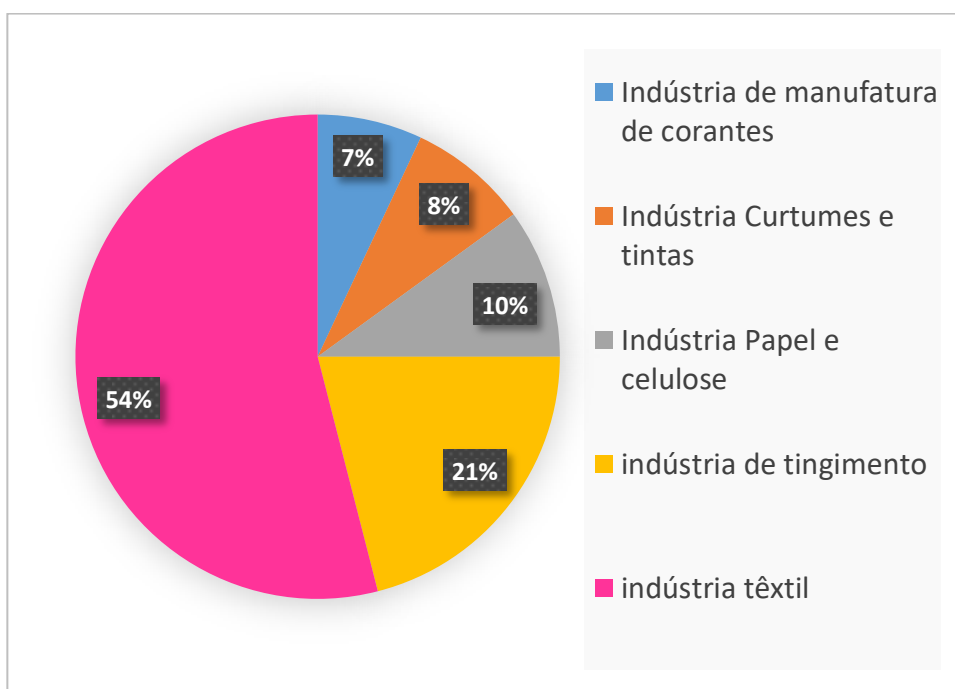
A indústria têxtil no Brasil tem grande valor socioeconômico, sendo esse setor o segundo maior empregador da indústria de transformação, com aproximadamente 1,6 milhões de empregados diretos e 8 milhões se adicionarmos os indiretos, dos quais 75% são de mão de obra feminina. Além disto, o Brasil é 2º maior produtor mundial de têxteis (ABIT, 2019). Mas apesar de todos os benefícios econômicos, esse segmento industrial é um dos maiores consumidores de água, quando se comparam os diferentes setores industriais.

Os corantes têxteis têm como finalidade dar coloração a um determinado substrato, sendo ele uma fibra sintética ou natural. Os corantes são constituídos por grupos cromóforos, responsáveis pela cor que absorve a luz solar, e pelo grupo funcional que permite a fixação nas fibras dos tecidos (MATYJAS, 2003). A molécula do corante é fixada nas fibras em solução aquosa, e pode envolver quatro tipos de interações: ligações iônicas, ligações de hidrogênio, interações de Van der Waals e ligações covalentes (GUARATINI et al., 2000).

Os corantes sintéticos são vantajosos por possuírem algumas características fundamentais para a função destes compostos, como por exemplo, elevado grau de fixação, estabilidade quando exposto à luz, distribuição uniforme e resistência ao processo de lavagem (CARREIRA, 2006).

Em geral, uma vez que os corantes cumprem seu objetivo, a maioria deles é descartada nos corpos d'água sem maiores cuidados. Sabe-se que cinco grandes indústrias, representadas na figura 2, são responsáveis pelo descarte de corantes no ambiente (ABDI et al., 2017).

Figura 2: Indústrias responsáveis pelo descarte de corante no ambiente.

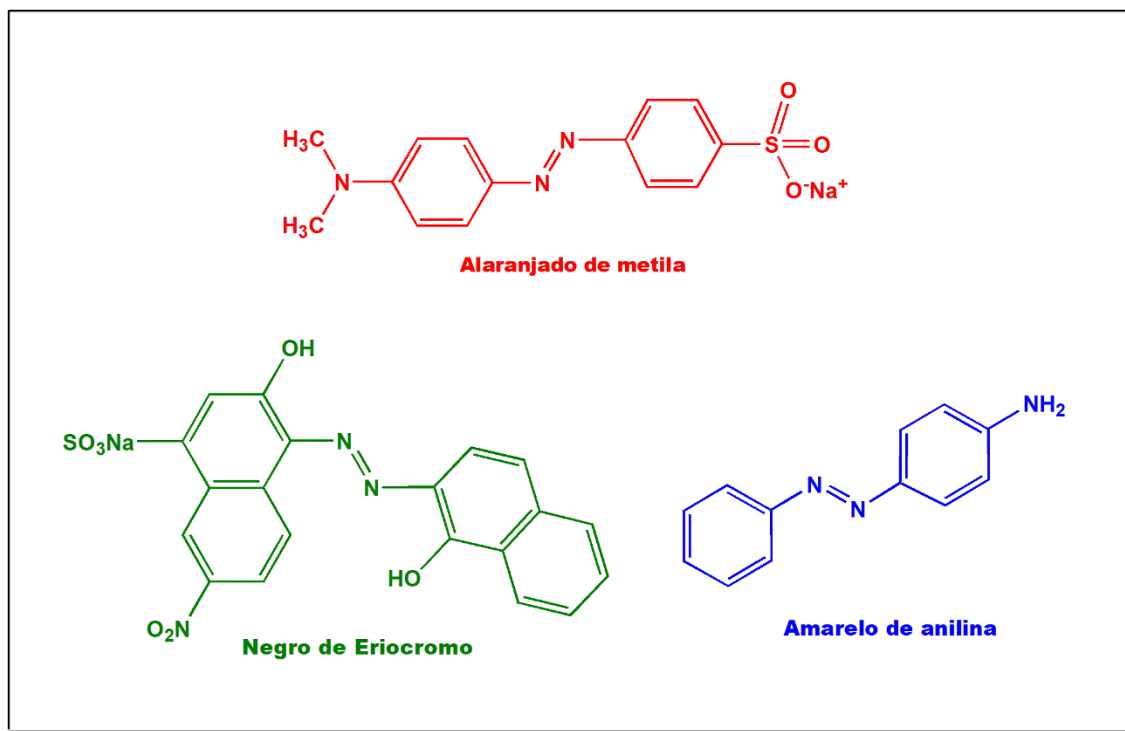


Fonte: Adaptada KATHERESAN, V. et al, 2018.

A indústria têxtil (54%) é a que libera maior quantidade de corantes, contribuindo para mais da metade dos corantes existentes no ambiente em todo o mundo. Indústria de tingimento (21%), indústria de papel e celulose (10%), curtume e tintas (8%) e a indústria de manufatura de corantes (7%), são as principais consumidoras de corantes a partir dos vários processos associados.

Cerca de 60% dos corantes disponíveis para a indústria têxtil são do grupo dos Azo corantes (PEREIRA et al., 2005), que possui em sua molécula o grupo cromóforo: $-N=N-$ (Figura 3). A intensidade da absorção da luz e também as tonalidades da cor dos corantes tipo azo variam de acordo com os elétrons π e n que estão em conjugação com este grupo. O sistema conjugado mais importante, certamente é formado por dois núcleos aromáticos: $Ar-N=N-Ar'$. Estes compostos apresentam coloração bastante intensa, o que os tornam corantes de grande utilidade industrial.

Figura 3: Exemplos de Azo-corantes.



Fonte: O autor, 2020.

1.2. Métodos de tratamento de corantes poluentes

No final dos anos 90, os métodos de remoção de corante incluíam apenas processos preliminares de purificação de água, como equalização e sedimentação, devido ao fato de não haver limite de descarga destes compostos. Após o estabelecimento de limites permitidos de liberação de corante, melhorias foram introduzidas com métodos mais eficazes de remoção, como leitos de filtragem degradantes e processos de lodo ativado (MEZOHEGYI et al., 2012).

Em seguida, foi introduzido um sistema para tratamento de águas residuais contendo corante. Este sistema, conhecido como o método tradicional de remoção de tinturas, foi implementado pelas indústrias pertinentes por algum tempo, até que foi interrompido devido ao seu alto custo de operação e manutenção (MEZOHEGYI et al., 2012).

Atualmente, inúmeras pesquisas estão sendo realizadas para encontrar o método ideal de remoção de corante, para que as águas residuais possam ser recuperadas e reutilizadas de forma apropriada. Os métodos existentes de remoção de corante podem ser separados em três categorias, a saber: os tratamentos biológicos, químicos e físicos (TANG et al., 2018). Embora muitos métodos de remoção tenham sido pesquisados nos últimos 30 anos, atualmente apenas alguns estão sendo implementados pelas indústrias em questão devido às limitações impostas pela maioria dos métodos (RAFATULLAH et al., 2010).

Os métodos convencionais químicos de remoção de corantes são processos de oxidação avançados (POA), destruição eletroquímica, reação de Fenton, oxidação, ozonização, irradiação fotoquímica e ultravioleta. A maioria dos métodos de remoção química é cara em comparação aos métodos biológicos e físicos, com exceção do método de remoção de corantes por degradação eletroquímica.

No caso de ozonização, irradiação fotoquímica e ultravioleta, a principal desvantagem é o alto custo de equipamentos. Os processos químicos de

remoção de corante exibem a maior porcentagem de remoção, variando de 88,8 a 99%. Além disso, esses sistemas usualmente dependem do pH de trabalho que deve ser em torno de 3 para o sistema Fenton (RAFATULLAH et al., 2010).

Entre os inúmeros métodos de remoção de corantes experimentados e testados, a adsorção (método físico) surgiu como uma das técnicas preferidas, devido à sua excelente capacidade de remover quase qualquer tipo de molécula (RAFATULLAH et al., 2010). Esse método pode até ser usado para purificar águas residuais industriais ou para limpar a água potável. Os corantes tratados pelo método de adsorção resultaram na produção de maior qualidade da água tratada em comparação com outros métodos de remoção de corantes. A única desvantagem deste método foi o alto custo dos adsorventes, mas com a descoberta de adsorventes baratos, mas igualmente eficazes, esse método passou a se tornar um meio econômico de remoção de corante em todo o mundo (AHMAD, 2015). No entanto a desvantagem da adsorção é que o poluente não é degradado, mas apenas removido do meio contaminado. Como cada método apresenta vantagens e desvantagens, um tratamento eficiente de efluentes deve combinar diferentes métodos de remoção.

A degradação de corantes pelo processo Fenton tem sido extensivamente estudada e tem se mostrado muito eficiente, como será melhor detalhado abaixo. A principal vantagem é a destruição completa da molécula poluente pelo radical hidroxila gerado, levando à sua mineralização.

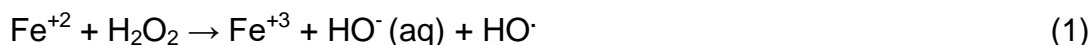
1.2. Sistemas do tipo Fenton

O tratamento de poluentes orgânicos feito por Processos Oxidativos Avançados (POAs) tem se mostrado uma alternativa muito promissora. A principal característica dos POAs é a geração de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), que reagem drasticamente com muitos compostos orgânicos, seja por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. O resultado é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a inúmeras reações de degradação que

podem gerar espécies inócuas, tipicamente CO_2 e H_2O . Existem muitos processos de produção do radical hidroxila, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, semicondutores e reagente de Fenton (TIBURTIUS et al., 2004).

Segundo SALGADO et al., 2009, a fonte mais comum para se obter radicais $\bullet\text{OH}$ é a partir do peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Sua obtenção pode ser feita por decomposição catalítica na presença de íons metálicos ou de óxidos semicondutores, ou por irradiação com luz ultravioleta (UV). Os radicais $\bullet\text{OH}$ são extremamente reativos e fortes agentes oxidantes ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$), capazes de mineralizar contaminantes orgânicos por reações sucessivas de oxidação. Entretanto, em alguns casos podem gerar intermediários ou subprodutos mais tóxicos do que os compostos originais.

Fenton, em 1876, iniciou tais estudos, onde se oxidava o ácido tartárico pela adição de Fe(II) e H_2O_2 . Fenton propôs que o mecanismo iniciava-se através da oxidação do Fe(II) a Fe(III) pela ação do peróxido como mostrado na equação 1 abaixo (KOPPENOL, 2001).



Manchot e co-autores em 1928, chegaram à conclusão de que com excesso de ferro, dois átomos de Fe(II) eram oxidados por uma molécula de H_2O_2 . Com excesso de H_2O_2 , havia formação de O_2 e mais de dois átomos de Fe(II) eram oxidados por uma molécula de peróxido. Através destes resultados Manchot concluiu que havia a formação de Fe_2O_5 , o qual posteriormente era reduzido a Fe(III) , com excesso de Fe(II) ou com excesso de peróxido. Neste processo havia formação de O_2 facilitando a cinética da reação (KOPPENOL, 2001).

Haber e Weiss afirmaram que o mecanismo de reação de oxidação ocorria através de reações em cadeia, conhecido como ciclo de Haber-Weiss, iniciado pela reação de Fenton e finalizado pela regeneração do Fe^{+3} (KOPPENOL, 2001) como mostrado nas equações 2 à 5.



Diversos autores criticaram o ciclo de Haber-Weiss sugerindo que o mecanismo ocorria através da formação da espécie Fe(IV)-oxo, visto que espécies de alta valência de ferro e de outros metais como Mn(V)-oxo, Cu(III)-oxo também já foram isoladas e são estáveis em baixas temperaturas (KOPPENOL, 2001).

O mecanismo via radicalar (equações 6-13) se baseia no ciclo de Haber-Weiss, onde há decomposição do peróxido de alquila (representado por ROOH) pelo catalisador, formação de espécies ROO·, RO· e do O₂, o qual é consumido na oxidação de uma espécie orgânica R'-H para formação de álcoois e cetonas correspondentes (LEISING & NORMAN,1990) e (Kim, et al., 1996).

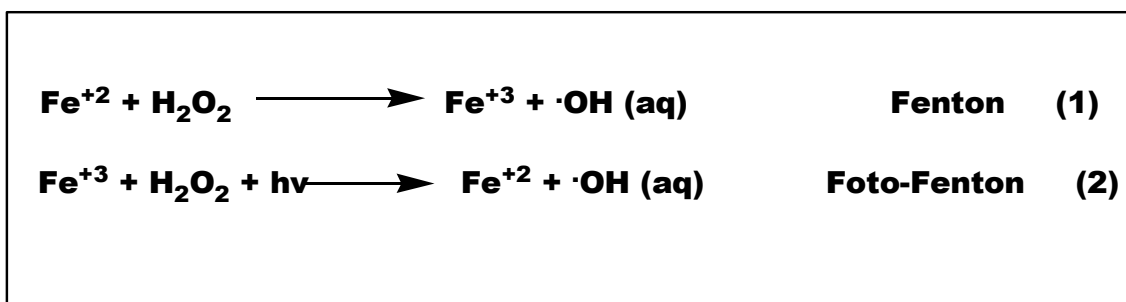


1.4. Sistemas do tipo Foto-Fenton

De acordo com XU et al., (2004) o processo Fenton promove uma eficiente degradação de muitos poluentes de relevância ambiental, porém esta, pode ser melhorada se o sistema for assistido por uma fonte de radiação

ultravioleta (UV) ou visível (VIS), sendo denominado de sistema foto-Fenton (esquema 1). Este aumento na eficiência da reação é atribuído à geração de quantidades adicionais de radical hidroxila, por fotorredução de íons férricos formados durante a reação de Fenton. A fotorredução leva à regeneração dos íons ferrosos, o que fecha o ciclo catalítico (TIBURTIUS et al., 2004).

Esquema 1: Obtenção do radical hidroxila através da reação de Fenton (1) e Foto-Fenton (2).



Fonte: XU, X. et al., 2004.

A utilização do sistema com ferro metálico e peróxido de hidrogênio tem se mostrado com excelentes resultados na degradação de substratos resistentes como metil-terc-butil-éter, trinitrotolueno e bifenilas policloradas. Devido a isso, investigaram a mineralização de corantes têxteis, utilizando o mesmo sistema acima, empregando-se lã de aço comercial como única fonte de ferro, e puderam concluir que este processo é passível de utilização, ou seja, permite uma eficiente degradação dos corantes estudados (DE SOUZA e PERALTA-ZAMORA, 2005).

Tanto nos processos de Fenton quanto nos de foto-Fenton o peróxido de hidrogênio em meio ácido e em conjunto com Fe^{+2} , atua como catalisador, produz espécies reativas, principalmente $\text{HO}\cdot$, que por sua vez, oxida os compostos orgânicos. As reações (equações de 14 a 16) mostram como se dá a geração de radicais hidroxila (TEIXEIRA et al., 2005).





Afim de se obter melhores resultados, Hartmann et al., 2010 afirmam que a radiação ultravioleta aumenta a eficiência da reação homogênea de Fenton, pois a fotólise do peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) contribui para a aceleração da produção de radicais $\cdot\text{OH}$. Em todos os casos em que o peróxido de hidrogênio é utilizado, isoladamente ou combinado com UV ou sais de ferro, é necessário o uso de uma quantidade adequada de oxidante, a fim de evitar a formação de resíduos e, conseqüentemente, um gasto desnecessário (TEIXEIRA et al., 2005). A oxidação de compostos orgânicos sob irradiação na presença de íon férrico em meio ácido foi verificada na década de 50 (NOGUEIRA et al., 2007).

Na presença de radiação UV, os íons férricos (Fe^{+3}) produzidos na Equação 17, são fotocataliticamente convertidos a íons ferrosos (Fe^{+2}) com a formação de um equivalente de radical hidroxila (MORAES et al., 2004).

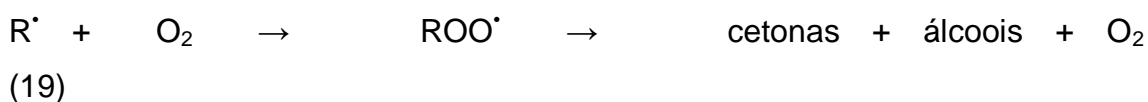


As maiores desvantagens dos processos de Fenton e foto-Fenton é que o uso de sulfato de ferro dissolvido como catalisador requer sua remoção da água tratada e a necessidade de se trabalhar em um baixo nível de pH, para manter o ferro em solução e atingir taxas de conversão aceitáveis (GONZALEZ-OLMOS et. al., 2012). A influência do pH na eficiência de degradação de compostos orgânicos foi avaliada em diversos trabalhos, no qual foi observado que uma estreita faixa de pH, (2,5 - 3,0), proporciona uma máxima eficiência de degradação (BATES, 1953). Essa faixa limitada é em virtude da precipitação de Fe^{+3} em valores de pH acima de 3, diminuindo assim sua interação com o peróxido de hidrogênio e conseqüentemente a produção dos radicais hidroxila. No sentido contrário, um pH abaixo de 2,5 provoca uma redução da velocidade de degradação dos contaminantes, apesar das espécies de ferro estarem solúveis, pois altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxila (SPINKS E WOODS, 1990).

Na reação clássica de Fenton, o consumo de O_2 pode resultar da incorporação direta em intermediários orgânicos pela reação com radicais alquila e um pouco de O_2 é incorporado na mineralização dos substratos. Esse caminho da participação de O_2 é muito análogo ao do caso foto-Fenton em que a degradação oxidativa dos substratos pelo O_2 é muito menor que a do H_2O_2 . Para a reação UV-Fenton, é atribuída uma quantidade considerável de degradação oxidativa dos substratos à participação de O_2 , chegando a 36% quando a concentração de íons de ferro inicial é equivalente à dos substratos, a fim de atender às necessidades de uma radiação UV-Fenton estequiométrica (TURCHI, C.S. et al., 1990).

Nesta reação, a degradação de substratos pelo O_2 é devida a uma ação paralela adicional em que a luz UV reduz $Fe(OH)_2$ para produzir radicais $\bullet OH$ e, em seguida, os radicais $\bullet OH$ podem produzir radicais $R\bullet$ adicionais (eq 18), que incorporará mais O_2 em seus produtos finais, conforme indicado na eq 19. Para a reação mais geral do tipo Fenton, o O_2 é incorporado em produtos geralmente através das conhecidas reações de Russell com radicais transientes centrados em carbono orgânico (eq 19) que são produzidos a partir da abstração do átomo H de substratos por espécies radical $\bullet OH$ ou oxo-ferro de alta valência (eq 18) (DEMEESTERE, K. et. al. 2004).

Esquema 2: Reação de degradação de substratos pelo O_2 .



1.5. Degradação de corantes

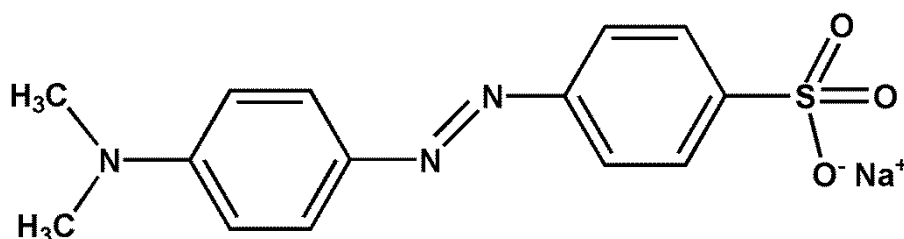
Os corantes têxteis são compostos com estrutura complexa e de difícil degradação. Quando não tratados adequadamente pelos métodos convencionais e lançados em corpos hídricos, podem modificar o ecossistema, diminuindo a penetração da radiação solar e conseqüentemente a fotossíntese, além de causarem toxicidade aos seres vivos. Dentre os diversos corantes

disponíveis comercialmente, em seguida serão detalhados os que serão foco de estudo neste trabalho.

1.5.1. Corante Alaranjado de Metila (ALM)

O alaranjado de metila (figura 4) é pertencente à classe dos azo corantes, com pK_a 3,76, em solução aquosa apresenta coloração vermelha em pH abaixo de 3,1 e coloração alaranjada em pH acima de 4,4. Como um indicador ácido-base, sua coloração se altera em função do pH, o que altera também seu espectro na região UV-Visível. Em pH abaixo de 3,1 o comprimento de onda máximo ocorre em 506 nm ($\epsilon = 41505,7 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), enquanto que em pH acima de 4,4 a absorção máxima é deslocada para 456 nm ($\epsilon = 27790,5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) com um ponto isobéstico em 465 nm (LIDE, D.R.,2007).

Figura 4: Estrutura do corante Alaranjado de Metila.



Fonte: O autor, 2020.

Sabe-se que os azo-corantes constituem a classe mais importante de substâncias que promovem cor. A versatilidade desta classe deve-se à facilidade com que os compostos azo podem ser sintetizados, e de fato quase todas as aminas aromáticas diazotizadas podem ser acopladas com qualquer sistema nucleofílico insaturado para fornecer o produto azo colorido. Se o composto resultante contiver uma amina primária, esta também pode ser diazotizada e acoplada, fornecendo um sistema de maior conjugação. Estendendo a conjugação, ou adicionando sistemas cíclicos maiores ou diferentes grupos doadores de elétrons, uma larga faixa espectral de cores pode ser obtida, com quase qualquer propriedade física ou química desejável.

Compostos mono-azo insaturados possuem fórmula geral $A-N=N-B$, onde A e B são sistemas insaturados cíclicos ou acíclicos conjugados ao grupo azo. Na ausência de grupos doadores de elétrons, estes compostos são apenas fracamente coloridos, e a banda de absorção no visível é atribuída à transição de baixa intensidade π^* do grupo azo. Se um grupo doador de elétrons é introduzido no ramal A ou B, uma banda de absorção de alta intensidade é produzida, normalmente na região do visível, que é normalmente associada à transferência de densidade eletrônica do grupo doador através de todo o cromóforo. Entretanto, para produzir a máxima intensidade de transição, normalmente alocam-se todos os grupos doadores de elétrons no resíduo A, e todos os grupos aceptores de elétrons, se houverem, no resíduo B. Entretanto, esta não é uma regra geral, e exceções ocorrem.

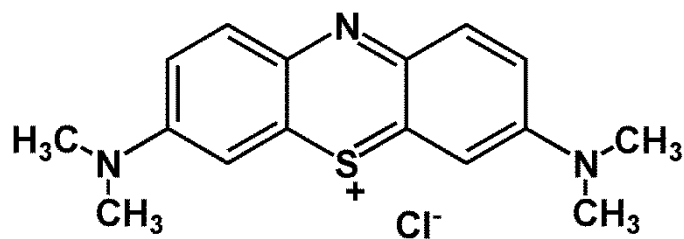
Corantes contendo dois grupos azo são chamados de compostos *di-azo*, e aqueles contendo três grupos azo são conhecidos como *tri-azo*. Existem milhares de corantes azo, que podem possuir um ou mais grupamentos azo.

1.5.2. Corante Azul de Metileno (AZM)

O azul de metileno é um corante aromático pertencente à classe dos Quinonimina, subgrupo Tiazina, que apresenta solubilidade em água ou álcool. Sua toxicidade é baixa, tendo uma faixa de absorção no UV-visível de 664 nm em água (com pH 7). Ou seja, a absorção é no comprimento de onda de cor amarelo alaranjado e a emissão é a cor completar, azul. A maior aplicação do corante é como agente fotossensibilizante em exames oncológicos (LIDE et al, 2007).

Este corante possui a fórmula química $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ e cor indexada no nº 52015. Para Ghosh e Bhattacharyya (2002), ainda que não apresente muitos riscos em sua forma natural, provoca efeitos indesejáveis quando ingerido, como náuseas, vômitos, gastrite etc. Classifica-se como corante catiônico, possuindo carga positiva descentralizada. A estrutura desse corante está representada na Figura 5.

Figura 5: Estrutura do corante Azul de Metileno.



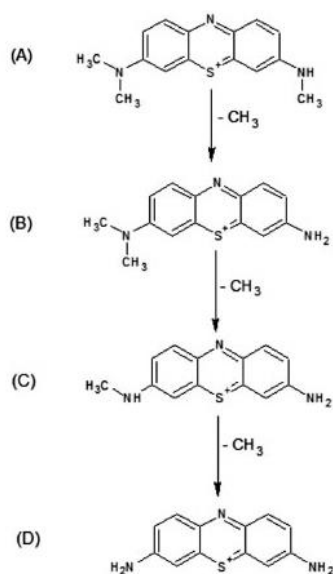
Fonte: O autor, 2020.

A desmetilação ocorre pela oxidação da molécula do azul de metileno pelo radical $\cdot\text{OH}$, formando o intermediário Azure B (AB), o qual perde mais uma metila do mesmo lado produzindo o Azure A (AA). A perda da metila ligada ao carbono na extremidade oposta forma o Azure C (AC) e por fim, a perda da última metila produz a Tionina (TH) (BENETTOLI, et al., 2012).

O mecanismo de desmetilação (Figura 6) indica a desprotonação de uma metila, ligada ao nitrogênio ramificado do anel, pelo radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (Etapa 1) formando radical. Devido ao elétron desemparelhado do radical $\cdot\text{OH}$ e da estrutura do corante, ocorre a sobreposição dos orbitais dos dois radicais (Etapa 2). Assim, o grupamento hidroxila sofre oxidação pelo radical $\cdot\text{OH}$, liberando uma metila do anel em forma de aldeído (Etapa 3). O processo de desmetilação ocorre até a retirada dos quatro grupamentos metilas da estrutura, seguindo o mesmo mecanismo de reação.

Esta desmetilação acontece de forma gradual, como sugere o espectro UV-Vis, em que as bandas de absorção deslocam para comprimentos de onda menores, ou seja, para a região azul do espectro.

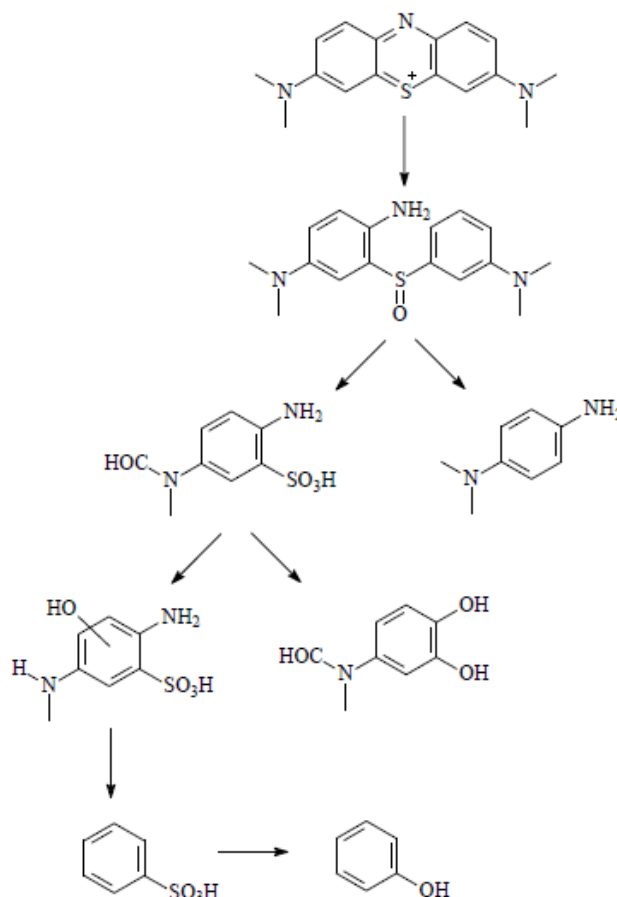
Figura 6: Estruturas dos intermediários formados durante a fotocatalise do corante Azul de Metileno: (a) Azure B, (b) Azure A, (c) Azure C e (d) Tionina.



Fonte: SERAFIM, J.A. et al., 2014.

Os produtos de degradação do azul de metileno podem variar de acordo com a técnica de degradação utilizada. Em seus estudos, Rauf, M. et al., 2010 utilizam cromatografia líquida acoplada a um espectrômetro de massas (LC-MS) para confirmação dessas quatro estruturas. Houas, A. et al., 2001 propõem um mecanismo com TiO₂ que forma outros intermediários (figura 7), confirmados por cromatografias líquidas e gasosas, ambas acopladas a espectrometria de massas.

Figura 7: Propostas de produtos de degradação do azul de metileno pelo sistema Fenton.



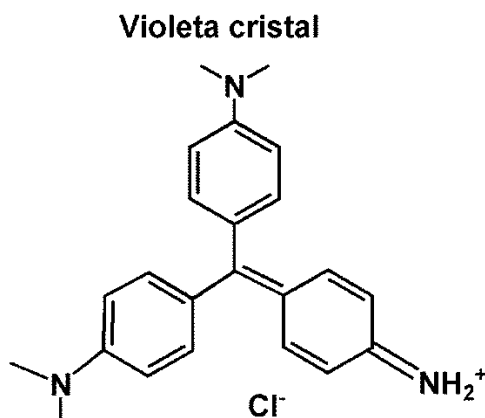
Fonte: HOUAS, A. et al., 2001.

1.5.3. Corante Violeta Cristal (VLC)

Atualmente cerca de quatrocentos corantes catiônicos são conhecidos, sendo que, destes, apenas oitenta e cinco encontram-se cadastrados no *Color Index*. Os corantes catiônicos são largamente empregados em processos de tingimento de couros, papel e fibras acrílicas, uma vez que estes materiais possuem, em geral, grupos com características aniônicas. O corante catiônico violeta cristal (Figura 8), ou violeta genciana, é considerado o mais importante agente identificador de bactérias em uso na atualidade. Ainda, possui atividade antisséptica e antimicótica, sendo, por isto, empregado em desinfetantes de intensidade moderada. Em hospitais tem aplicação para o tratamento de queimaduras sérias e outras lesões da pele e gengivas. É usado também em cirurgia plástica, dermatologia e em medicina estética para demarcação da pele. No Brasil é encontrado também em rações para aves, assim como para

carimbar cortes de carne em matadouros. Sabe-se, ainda, que o violeta cristal pode estar sendo usado na condição de corante alimentício em aguardentes de mandioca (SANTOS da S.G. et al.,2005).

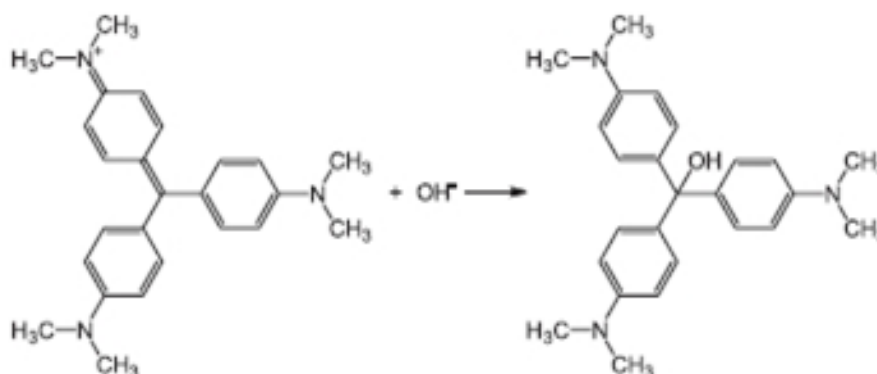
Figura 8: Estrutura do corante Violeta Cristal



Fonte: O autor, 2020.

O violeta de cristal, $C_{25}H_{30}N_3Cl$ é um composto iônico que, em solução aquosa, se dissocia nos íons $C_{25}H_{30}N_3^+$ e Cl^- . Como consequência da deslocalização eletrônica observada no cátion $C_{25}H_{30}N_3^+$ a solução apresenta a tonalidade violeta. Em presença de OH^- a espécie $C_{25}H_{30}N_3^+$ reage de acordo com o Esquema 3, originando um carbinol incolor (CORSARO,G.1964).

Esquema 3: Reação para formação do Carbinol incolor.



Fonte: CORSARO, G. et al., 1964.

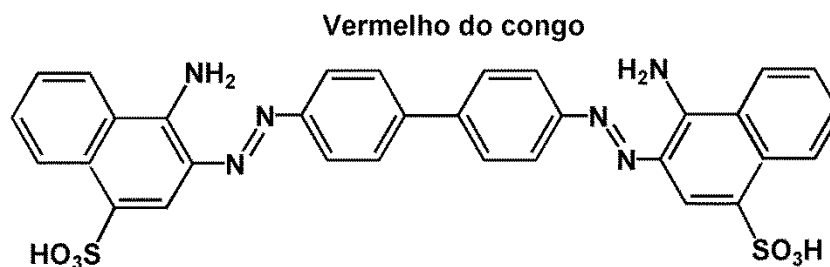
Como o violeta cristal absorve na região visível do espectro, com uma banda centrada nos 590 nm, isso permite utilizar a espectrofotometria de absorção molecular na região do visível para estudar a cinética da reação (ANTONIO,C.L.C. e HERMÍNIO P.D., 2013).

Considerado um corante tóxico, pode causar câncer e lesões oculares graves. No ambiente aquático acarreta efeitos tóxicos, em longo prazo, com características irreversíveis. Em estudos de toxicidade em animais o corante apresentou atividade cancerígena e uma possibilidade de mutação em células humanas, porém, estes estudos ainda precisam ser confirmados (MORI,M. e CASSELA, R.J., 2009).

1.5.4.Corante Vermelho do Congo (VC)

Segundo AXELSON et al., 2008 e TAPALAD et al. 2008 o vermelho do congo (figura 9) é um sal sódico do ácido benzidinodiazó-bis-1-naftilamina-4-sulfônico cuja fórmula molecular é $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ e cujo a massa molar é $696,66 \text{ g mol}^{-1}$, ele é um corante diazo secundário solúvel em água, produzindo uma solução coloidal vermelha; sua solubilidade é melhor em solventes orgânicos como etanol, é conhecido por metabolizar benzidina, uma substância carcinogênica. A exposição ao corante causa reação alérgica e possível choque anafilático (BHATTACHARYYA e SHARMA, 2004). É uma molécula de difícil biodegradação devido a sua estabilidade estrutural. É usado em indústrias têxtil, de impressão, de papel, de borracha e de plásticos, e em medicina no diagnóstico de amiloidose. A sua produção foi abandonada em muitos países, porém no Brasil, México, Índia e Argentina este corante ainda continua sendo usado.

Figura 9: Estrutura do corante Vermelho do Congo (VC).



Fonte: O autor, 2020.

De acordo com SISTLA e CHINTALAPATI, 2008 Paul Bottiger foi o primeiro a sintetizar este corante, na época ele trabalhava para a Friedrich Bayer Company em Elberfeld, Alemanha. A companhia não se interessou em sua brilhante cor vermelha, então, ele registrou a patente em seu nome e a vendeu a companhia AGFA de Berlin. AGFA comercializou o corante sob o nome de vermelho do Congo, um nome atrativo na Alemanha no período da Conferência de Berlin para a África Ocidental de 1884, um importante evento na colonização da África. O corante foi um importante sucesso comercial para a AGFA. Nos anos seguintes, pelas mesmas razões, outros corantes foram comercializados usando o nome Congo (Congo rubina, Congo corinto, Congo brilhante, laranja Congo, castanho Congo e azul Congo).

A tonalidade do corante tende ao vermelho no espectro de absorção, onde a ligação às fibras de celulose ou às fibras de amiloides tem o efeito oposto. O VC mostra também atividade de fluorescência quando ligado à fibras de amiloides, que tende a ser usado como uma ferramenta sensível de diagnóstico para amiloidose, em vez do teste histológico de birefringência tradicional (RUDYK et al., 2000).

Para MELGHIT et al. 2006 em bioquímica e histologia, VC é usado em preparos para coloração biológica microscópica especialmente como um corante de citoplasma e eritrócitos. A birefringência verde maçã do VC que colore preparos sob luz polarizada é indicativo para presença de fibras amiloides. Esta aplicação o permite ser usado como corante no diagnóstico de carcinoma da tireóide, ou ainda amiloidose pelo tecido do fígado. Técnicas modificadas permitem a análise de tecidos embebidos em plásticos. Outras técnicas igualmente modificadas permitem o diagnóstico em músculos e nervos em seções resfriadas.

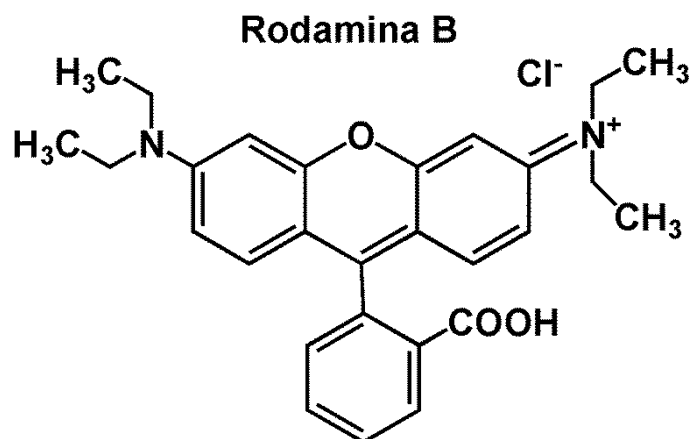
Como sugerido por sua cor vermelha intensa, o VC tem importante propriedade espectrométrica. Certamente, seu espectro de absorção UV-Visível mostra um pico característico, intenso em torno de 498 nm na solução aquosa, em concentração baixa do corante. A absorvidade molar do VC é aproximadamente $45000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ nestas circunstâncias (ZHANG et al., 2007).

O corante VC é usado em epidemiologia microbiológica para rapidamente identificar a presença de serotipos virulentos 2^a *Shigella flexneri*, onde o corante liga-se a estrutura única de lipopolissacarídeos (LPS) das bactérias. É usado em combinação com o corante ematoxilina em algumas técnicas de coloração para histologia, como a modificação de Puchtler. Existem também modificações para meios alcalino, com a solução de hematoxilina de Gills. Também é pesquisada sua utilidade como corante no diagnóstico de *Cândida* e outros fungos patogênicos. É usado em formulações de meios de cultura para microorganismos, como o agar-vermelho congo. Sua descoloração por ação de enzimas e peróxido de hidrogênio é usada para a determinação de atividade enzimática (MELGHIT et al., 2006).

1.5.5. Corante Rodamina B (RB)

A Rodamina B é um dos derivados dos xantenos, na sua estrutura molecular está presente o anel xanteno ao qual estão ligados outros radicais orgânicos (MAEDA, M., 1984). A sua estrutura molecular pode ser observada na Figura 10.

Figura 10: Estrutura do corante Rodamina B.



Fonte: O autor, 2020.

Este corante é utilizado como um corante laser, pois possui uma emissão com comprimento de onda bem definido (característica dos corantes lasers) e alto rendimento quântico. O rendimento quântico relaciona de forma porcentual os fótons incidentes e os emitidos por um determinado material. Na Rodamina B este rendimento, dependendo das condições do sistema, pode em alguns casos chegar em 50 ~ 70% (ALBERT, M. B., 2011) considerando a faixa do espectro visível de 500 ~ 650 nm. Esta fluorescência está sujeita a variações devido as características do sistema, fatores como temperatura, concentração ou mesmo solventes podem alterar significativamente as características de emissão da Rodamina B. Entretanto destacamos a interação que podem ocorrer entre as moléculas de Rodamina B em função da concentração. Mudanças na concentração de Rodamina B acarretam mudanças na distância média entre as moléculas, podendo provocar a dimerização ou mesmo a polimerização das mesmas provocando alterações consideráveis no espectro de emissão.

O corante rodamina B tem o nome segundo IUPAC de cloreto de 9-(2-carboxifenil-6-dietilamino-3-xantenilideno-dietilamonio), as principais características estão apresentadas na Tabela 1. Este corante é altamente solúvel em água, produto químico sintético. Pertence à classe do xanteno e é aplicável no tingimento de ágata, indústria de ração animal, em indústrias têxteis, como marcador fluorescente na água e em uma produção de cartuchos de impressora a jato de laser. Contudo, a rodamina B possui algumas características indesejáveis, pois causa irritação da pele, olhos e trato respiratório e está implicado em causar carcinogenicidade, alterações reprodutivas e neurotoxicidade do desenvolvimento e toxicidade crônica para seres humanos e animais. É importante que este corante não cause danos naturais aos recursos hídricos. Remoção do corante por adsorção de soluções aquosas nos minerais argilosos definidos com purificação (bentonita) não recebeu muita atenção anteriormente (Gan, T. et al. 2012).

Tabela 1: Características gerais do corante Rodamina B.

Número Genérico	CI 45107*
Grupos cromóforos	-C=C- /-C=N / anel quinóide
Absorvância máxima no comprimento de onda	543-557 nm
Massa molecular	479,02
Fórmula química	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl
Classe Ionização	Básico
Classe química	Xanteno

*CI = Número de classificação em Português (Color Index em Inglês)

Fonte: Gan, T. et al. 2012.

1.6. Complexos de metais de transição como catalisadores na degradação de corantes

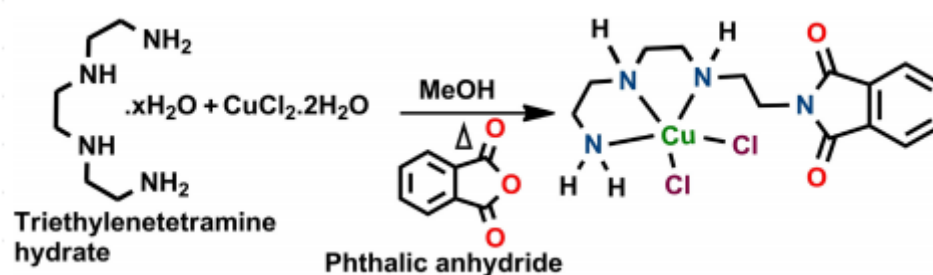
A degradação dos corantes orgânicos tem atraído muita atenção. Novas tecnologias para descoloração de águas residuais são especialmente necessárias. Os métodos químicos modernos incluem fotodegradação mediada por TiO₂ (NEPPOLIAN, B. et al., 2002), sistemas Fenton (UTSET, B. et al., 2000) e catalisadores de metal de transição solúveis ou heterogêneos em combinação com vários agentes oxidantes (SHELDON, R.A. e PAPADOGIANAKIS, G., 2004). Vários grupos de pesquisa estudaram a descoloração de corantes catalisada por H₂O₂ (VERMA, P. et al., 2003).

Para imitar as características oxidativas de enzimas oxigenases contendo ferro, como citocromo P450 e monooxigenase de metano não heme (MMO), vários análogos sintéticos que permitem o uso de oxidantes ecologicamente corretos (O₂ ou H₂O₂) no tratamento da poluição foram desenvolvidos (TAO, X. et al., 2002). Por exemplo, Meunier e colaboradores relataram que 2,4,6-triclorofenol (TCP) em uma mistura de solvente CH₃CN/água pode ser degradada de forma eficiente na presença de H₂O₂ e

ftalocianinossulfonato de ferro (FePcS), resultando em uma mineralização de 14% do TCP (SOROKIN, A. et al., 1995).

O complexo de cobre(II) ($[\text{Cu}(\text{TETATA})(\text{Cl}_2)]$) (figura 11) solúvel em água foi sintetizado e testado como catalisador, demonstrando ser eficiente para rápida degradação de corantes orgânicos como laranja II, Rodamina B e azul de metileno (Singh, O. et al., 2018).

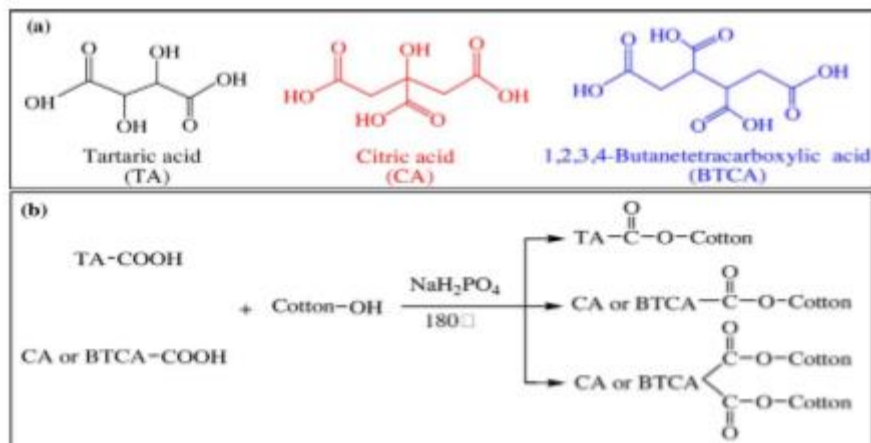
Figura 11: Síntese do complexo ($[\text{Cu}(\text{TETATA})(\text{Cl}_2)]$).



Fonte: Singh, O. et al., 2018.

LIU, G., et al., 2018 utilizou três ácidos policarboxílicos (figura 12) alifáticos (PCAs) para a modificação da superfície do resíduo de fibra de algodão a fim de obter três complexos de Fe heterogêneos ancorados no PCA, com alto teor de ferro. O complexo de ferro de fibra de algodão modificado mostrou um efeito melhorado na ativação do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ para produzir radicais livres de oxigênio para a degradação de corantes azo.

Figura 12: Esterificação do tecido de algodão com três PCAs contendo 2, 3 e 4 grupos carboxila.



Fonte: LIU, G., et. al., 2018.

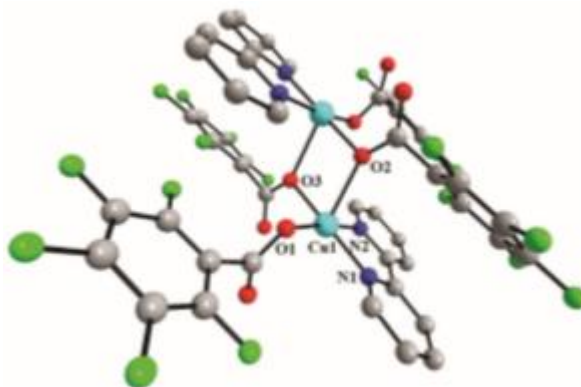
Cristais incolores de um polímero de coordenação foram preparados por reação do sal de nitrato de Co(II) ou Cd(II) com isonicotinato de etila e ânion de tiocianato como ligante em ponte. Os dados cinéticos mostraram que os complexos de Co(II) e Cd(II) são catalisadores eficazes na degradação do corante AB-92 (ETAIW, S.E.H. et al., 2017).

A oxidação de orange II (sal de sódio do ácido[4-[(ácido 2-hidroxinaftil)azo]benzenossulfônico]) por peróxido de hidrogênio catalisado por ferro(III) complexado a ligantes macrocíclicos tetraamidato (ativadores Fe(III)-TAML) foi estudada em soluções aquosas em pH 9 – 11. A degradação do Laranja II levou a formação de CO_2 , CO, ácido ftálico e ácidos carboxílicos alifáticos menores como principais produtos de mineralização. Os produtos não são tóxicos, de acordo com o teste *Daphnia magna*. Vários intermediários orgânicos foram identificados por HPLC e GC-MS que permitiram a descrição detalhada da degradação de Orange II (Chahbane, N., et al., 2007).

Um novo composto de coordenação à base de cobre Cu(II) com o ligante $(2,2'\text{-bipy})_2(\text{pfbz})_4$ (figura 13) (em que 2,2'-bipy = 2,2'-bipiridina; pfbz = penta-fluorobenzoato) foi sintetizado hidrotermicamente e estruturalmente caracterizado. O composto possuindo uma estrutura binuclear consiste em dois cátions de cobre e dois átomos de oxigênio alternadamente em um arranjo quadrado plano. Na presença de quantidades muito pequenas de H_2O_2 , as propriedades catalíticas do complexo para a degradação do alaranjado de metila (ALM) são excelentes. Além disso, a estrutura apresentou propriedades

adequadas para a degradação do vermelho do congo (VC). Os resultados indicaram que o complexo de cobre é um candidato promissor à degradação eficiente de corantes orgânicos (Han, L.J. et al., 2016).

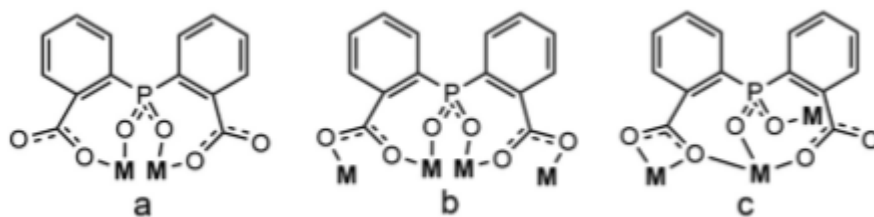
Figura 13: Estrutura do complexo $\text{Cu}_2(2,2'\text{-bipy})_2(\text{pfbz})_4$.



Fonte: Han, L. J. et al., 2016.

De acordo com Yang, Y.Y et al., 2018 dois novos polímeros de coordenação foram sintetizados hidrotérmicamente por reações de sal de Cu(II) com ácido 2,2'-fosfínico-dibenzóico (H_3L), $[\text{Cu}_6\text{L}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (1) e $[\text{Cu}_3\text{L}_2(4,4'\text{-Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (figura 14). Estudos magnéticos indicaram que o composto 1 exibe um comportamento ferrimagnético típico. O composto 2 cristaliza em um grupo espacial monoclinico $\text{P}_{21/c}$ e apresenta uma arquitetura tridimensional. Os compostos 1 e 2 mostraram atividade catalítica para a degradação do azul de metileno em solução aquosa.

Figura 14: Modos de coordenação dos ânions L_3^- em 1 e 2.



Fonte: Y, Y. Y. et al., 2018.

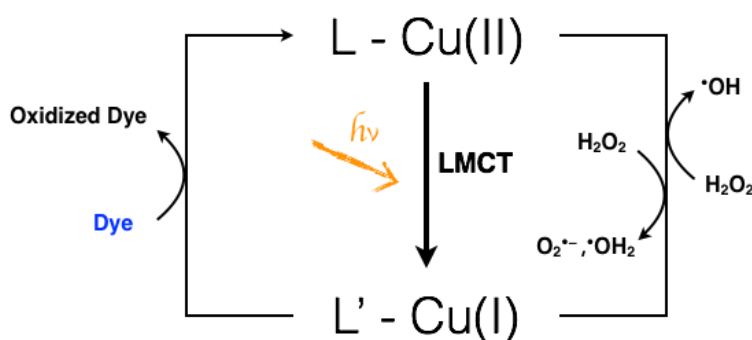
PATHAK, S. et al., 2018 em seus estudos sintetizaram e caracterizaram o complexo $[Y_2(\mu_3\text{-CH}_3\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ avaliando suas propriedades de luminescência, degradação de corantes e ligação ao DNA. Diante destas análises, ele pode observar um desempenho positivo na degradação do corante azul de metileno, verificando uma alteração na coloração de azul escuro para azul claro em 100 minutos de reação.

1.7. Complexos de metais de transição como catalisadores na Fotodegradação de corantes

Os complexos de coordenação podem absorver radiação UV ou visível através dos ligantes orgânicos e dos metais de transição e podem auxiliar no processo catalítico foto-Fenton (SHI, L.L. et al., 2017). Recentemente complexos de cobre(II) surgiram como catalisadores foto-Fenton para degradação oxidativa de corantes. Neste caso, podem ocorrer diferentes transferências de carga ligante metal (TCLM) e as espécies de metal de alta-valência também podem interagir com H_2O_2 para formar oxigênio reativo ou espécies de radicais livres (LI, J. et al., 2020). Na presença de luz, os complexos de Cu(II) absorvem fótons, levando à formação de ligante oxidado (L') e Cu(I) . O L' pode interagir diretamente com poluentes oxidantes (corantes), depois disso, regenerando a forma reduzida do ligante (L). O cobre(I) reage com H_2O_2 para produzir radicais $\cdot\text{OH}$. Em paralelo, independentemente da irradiação de luz, Cu(II) pode reagir com H_2O_2 para gerar $\text{O}_2\cdot$ e $\cdot\text{OH}_2$. A Figura 15 ilustra o mecanismo simplificado do processo foto-Fenton catalisado por complexos de cobre(II). Outras reações de

transferência de carga também podem estar envolvidas (LI, J. et al., 2020). As espécies reativas formadas são fortemente oxidantes e podem degradar os corantes orgânicos. Além disso, o cobre é estável em uma faixa maior de pH em comparação com os catalisadores Fenton tradicionais de ferro, e a desativação do catalisador por precipitação de hidróxido/óxido é menos crítica (LI, J. et al., 2020).

Figura 15: Mecanismo foto-Fenton catalisada por complexos de Cobre(II) (TCLM: transferência de carga ligante metal. L = ligante, L' = ligante oxidado).



Fonte: CARVALHO, S.S.F. et al., 2020.

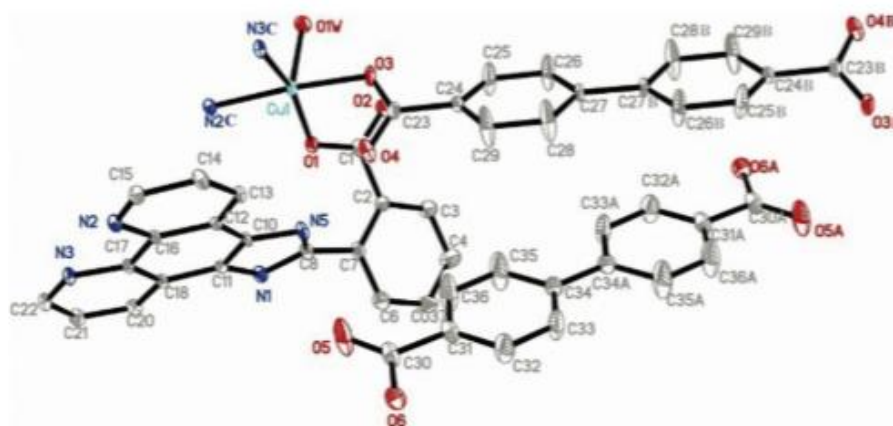
Complexos com ligante de base de Schiff foram testados na fotodegradação do azul de metileno e da Rodamina B sob luz visível (LI, L.-J. et al., 2014).

De acordo com LU, SHILU et al., 2017 o polímero de coordenação $[Cu_2(bix)(sdc)_2]_n$ (1) foi sintetizado pelo método hidrotérmico (bix = 1,4-bis (2-metil-imidazol-1-ilmetil) benzeno, sdc = 2,5-tiofenodicarboxilato). O átomo de cobre(II) em 1 mostra configuração piramidal quadrada insaturada. O complexo 1 exibe uma rede tridimensional interpenetrante de Cu baseada nos dímeros $[Cu_2(COO)_4]$ e mostrou-se ser um fotocatalisador eficiente e universal para a degradação dos corantes orgânicos azul de metileno (AZM), Rodamina B (RB) e alaranjado de metila (ALM) sob radiação visível, é muito estável e pode ser reutilizado.

O polímero de coordenação $[Cu(ONCP)(4,4'-BPDA)_{1/2}(H_2O)(4,4'-H_2BPDA)]_n$ foi sintetizado hidrotermicamente. O composto foi sintetizado por

self assembly com o ligante 2-(2-carboxifenil)imidazol(4,5-f)-(1,10)fenantrolina (HONCP) e o ácido 4,4'-bifenildicarboxílico (4,4'-H₂BPDA), e exibe uma estrutura de cadeia 1D, que é estendida ainda mais em uma estrutura de camada 2D através de interações de empilhamento $\pi - \pi$ (figura 16). O composto foi caracterizado por difração de raios-X de monocristal, estudo de difração de raios-X em pó e espectroscopia UV-visível de refletância difusa. A degradação de corantes orgânicos sob radiação UV com [Cu(ONCP)(4,4'-BPDA)_{1/2}(H₂O)(4,4'-H₂BPDA)]_n como fotocatalisador heterogêneo foi investigada e apresentou uma boa propriedade fotocatalítica (LIU, C.-B. et al., 2014).

Figura 16: Diagrama ORTEP do complexo exibe um ambiente de coordenação local do átomo de Cu(II) com átomos de Hidrogênio omitidos para maior clareza (elipsóides de deslocamento de probabilidade de 30%). Código de simetria: A1-x,-y, 1-z; B-x,-y,1-z; C1-x,-y,-z.

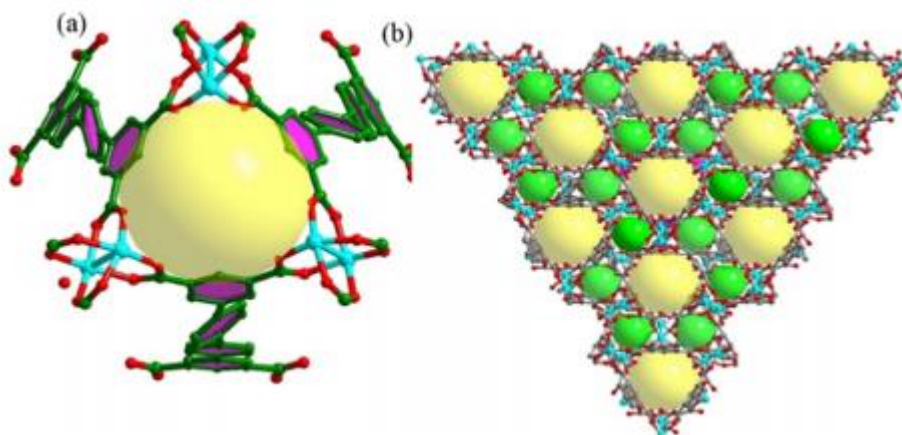


Fonte: LIU,C.-B. et al,2014.

Em seus estudos, WU, WEIPING et al., 2017 relataram que a fotocatalise está sendo ativamente investigada como uma tecnologia potencial no tratamento de águas residuais com base em estruturas metalo-orgânicas poliédricas (PMOFs). Neste trabalho foi empregado um PMOF poroso baseado em Cu(II) do tipo NbO (1) com um ligante rígido de multicarboxilato para degradação fotocatalítica do violeta de metila (VM) e da Rodamina B (RB). As conclusões deste trabalho destacaram a potencial aplicação dos PMOFs como

fotocatalisadores e demonstraram uma nova oportunidade para a recuperação de corantes da água contaminada (figuras 17a e 17b).

Figura 17: (a) vista da gaiola em forma de vaivém (os grupos não-coordenados foram omitidos para maior clareza) e (b) 3D dos tipos de gaiolas.

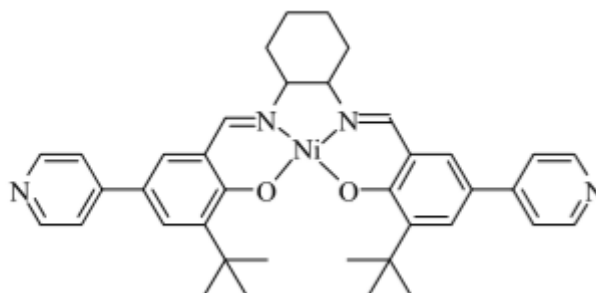


Fonte: WU, W. et al., 2017.

A remoção eficiente de poluentes orgânicos das águas residuais é um tópico de pesquisa importante devido à sua importância ecológica e ambiental. Aqui, ao usar a estratégia de truncamentos de grupos funcionais, a estrutura metal-orgânica 3D (MOF) baseada em Cu(II), $[\text{Cu}_2(\text{L1})_5\text{DMF}]_n$ (1) ($\text{H4L1} = 3,5$ -di(3,5-dicarboxifenil)nitrobenzeno) foi desenhado, preparado e caracterizado. O MOF 1 tem sido utilizado como catalisador para a fotodegradação de corantes orgânicos como violeta de metila (VM) e Rodamina B (RB). Os resultados indicaram que o MOF melhorou a fotodegradação do VM em comparação com a RB. (PAN, Y. et al., 2019).

Complexos com outros metais de transição também têm sido aplicados na fotodegradação de corantes. Zuo, L.Q. et al., 2019 propôs a estrutura rara metalo-orgânica (MOF) tridimensional, $[\text{Cd}(\text{NiL})(\text{PTA})]\text{DMAC}_3$ [$\text{L} = 1,2$ -ciclohexanodiamina- N,N' -bis(3-terc-butil-5)-(4-piridil))salicilideno (figura 18), PTA = ácido ftálico] sintetizada e caracterizada, na qual a fase final demonstrou excelente atividade catalítica de fotodegradação do corante alaranjado de metila (MO) sob radiação visível. Além disso, o complexo mostrou propriedades ópticas e pode ser usado como uma sonda luminescente para Fe^{3+} de forma simples e rápida.

Figura 18: Estrutura do complexo NiL.



Fonte: ZUO, Li-Q et al., 2019.

Um complexo polinuclear unidimensional a base de azida e cádmio(II) num arranjo octaédrico $[\{CdL(\mu-1,1-N_3)\}_2Cd(\mu-1,1-N_3)_2]_n \cdot 1,76CH_3OH$ (HL = 2-(3-(dimetilamino)propiliminometil)-6-etoxifenol) (figura 19) foi sintetizado e caracterizado por cristalografia de raios-X de monocristal. O complexo cristalizou no grupo espacial monoclinico C2/c com dimensões de célula, $a = 21,4706 (8) \text{ \AA}$, $b = 9,9542 (4) \text{ \AA}$, $c = 19,3257 (7) \text{ \AA}$, $b = 103,7819 (11)$. Os passos energéticos dessas interações também foram estudados por meio de cálculos de DFT. O complexo exibe boa fotoluminescência em solvente DMSO. A aplicação do complexo como um fotocatalisador para a decomposição do corante azul de metileno em luz visível foi explorado e mostrou-se eficaz (ROY,S. et al., 2017).

Figura 19: Síntese do complexo $[\{CdL(\mu-1,1-N_3)\}_2Cd(\mu-1,1-N_3)_2]_n \cdot 1,76CH_3OH$.



Fonte: ROY,S. et al., 2017.

1.8. Complexos de Ferro(III) e Cobre(II) derivados do ligante *BMPA*

CARVALHO, N. et al., 2006a sintetizou e caracterizou os três complexos de ferro(III) mononucleares estudados neste trabalho (figura 20): Perclorato de dicloro[*N*-propanamida-*N,N*-bis-(2-piridilmetil)amina]ferro(III) - [Fe(PABMPA)Cl₂](ClO₄) – complexo 1, tricloro[*N*-metilpropanoato-*N,N*-bis-(2-piridilmetil)amina]ferro(III) [Fe(MPBMPA)Cl₃] – complexo 2, e tricloro[bis-(2-piridilmetil)amino]ferro(III) [Fe(BMPA)Cl₃] - complexo 3. Os complexos foram caracterizados por voltametria cíclica, condutivimetria, análise elementar, espectroscopia eletrônica, de infravermelho e Mössbauer. Os complexos também foram caracterizados por difração de raio-x de monocristal.

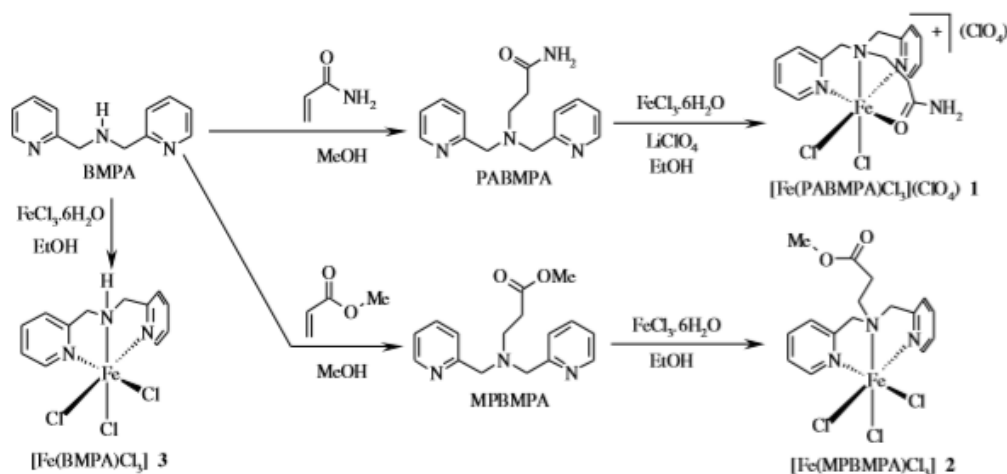
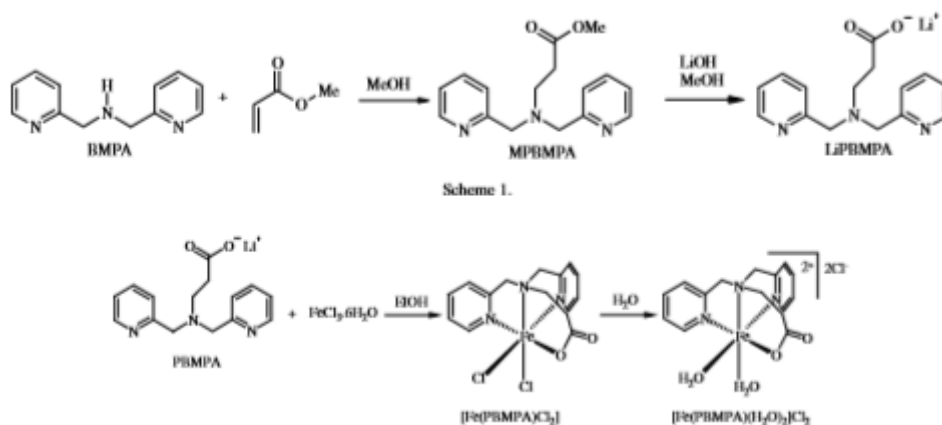


Figura 20: Esquema de síntese dos complexos.

Fonte: CARVALHO, N. et al., 2006a.

Logo em seguida, CARVALHO, N. et al., 2006b sintetizou e caracterizou o quarto complexo de Ferro(III) estudado neste trabalho (figura 21), dicloro[*N*-propanoato-*N,N*-bis-(2-piridilmetil)amina]ferro(III)- [Fe(PBMPA)Cl₂]. Sua caracterização foi feita por meio de cristalografia de raios-X de monocristal e também foi estudada a atividade de catalase do complexo não-heme.

Figura 21: Esquema de síntese do complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$.



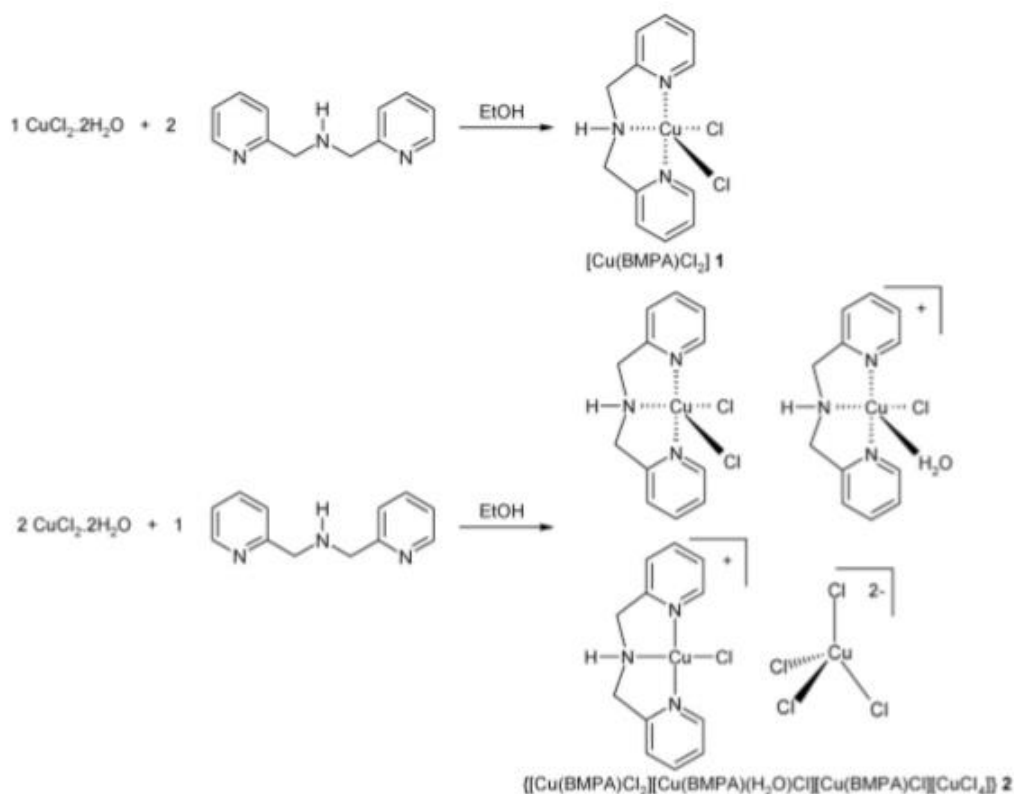
Fonte: CARVALHO, N. et al., 2006b.

CARVALHO, N. et al., 2006c utilizou os complexos mononucleares de Fe(III) estudados neste trabalho para realizar a oxidação do cicloexano em cicloexanol e cicloexanona utilizando peróxido de hidrogênio ou hidroperóxido de terc-butila como oxidante, em solução de acetonitrila. Essa oxidação proporcionou bons rendimentos e os subprodutos da oxidação foram caracterizados por cromatografia gasosa e espectrometria de massa (hidroperóxido de cicloexila e terc-butil peróxido de cicloexila).

SILVA, A.C. et al, 2007 mostra nesse trabalho a oxidação do cicloexano catalisada pelos complexos de cobre(II), $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ (1) e $\{[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2][\text{Cu}(\text{BMPA})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}][\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}][\text{CuCl}_4]\}$ (2), usando peróxido de Hidrogênio ou hidroperóxido de terc-butila como oxidantes terminais e acetonitrila como solvente. Embora os complexos tenham sido relatados anteriormente, no presente trabalho é divulgado um método alternativo para a síntese do complexo 2, bem como dados adicionais de caracterização desses complexos, incluindo EPR e voltametria cíclica. Os complexos foram capazes de oxidar cicloexano em cicloexanol, cicloexanona, hidroperóxido de cicloexila e ácido adípico, em condições brandas (figura 22). O complexo 2 exibiu os melhores resultados, alcançando os mais altos rendimentos (68,9%) em 24 h

com H_2O_2 . Em geral, o H_2O_2 apresentou melhores resultados que o hidroperóxido de terc-butila como oxidante terminal.

Figura 22: Esquema de síntese dos complexos 1 e 2.

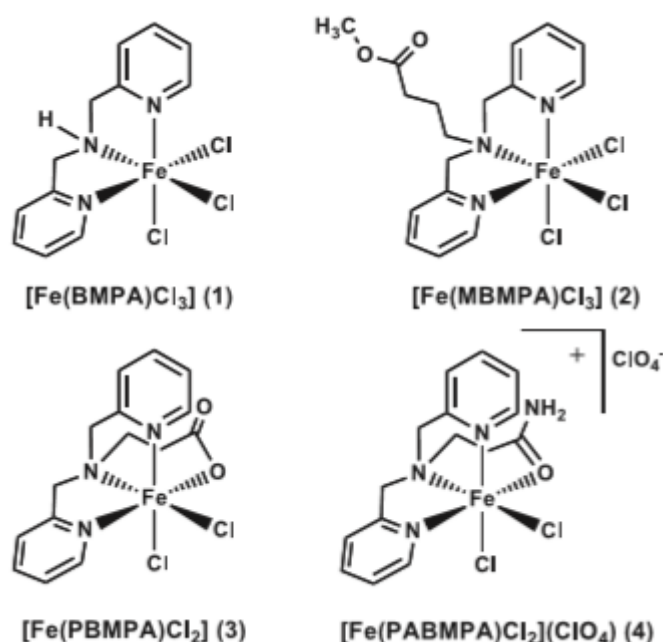


Fonte: SILVA, A.C. et al, 2007.

Em outro trabalho, foi realizado o estudo com os quatro complexos mononucleares de ferro(III) contendo BMPA (BMPA = bis-(2-piridilmetil)amina) e ligantes derivados (figura 23), como catalisadores na oxidação do tolueno, a 25 °C e 50 °C, usando peróxido de hidrogênio como oxidante e acetonitrila como solvente. Todos os catalisadores foram capazes de oxidar o tolueno com rendimentos satisfatórios, produzindo o-, m-, p-cresóis, benzaldeído e álcool benzílico, como principais produtos e vestígios de 2-metilbenzoquinona e ácido benzoico (figura 24). O catalisador $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ apresentou os resultados mais promissores, atingindo rendimentos de até 30,2% a 50 °C após 24 h. Além disso, $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ foi aplicado na oxidação de outros compostos aromáticos como benzeno, etilbenzeno, cumeno, n-propilbenzeno, p-xileno e

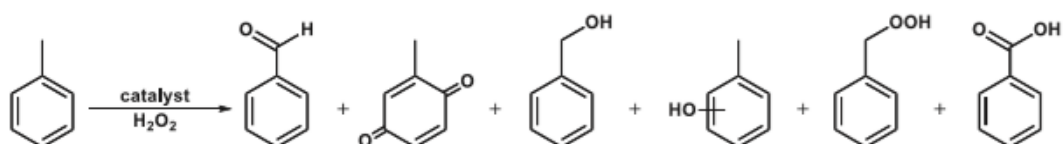
anisol (figura 24). A reação do complexo com H_2O_2 foi monitorada por meio de espectroscopia eletrônica no UV-VIS na presença e ausência de tolueno e seus produtos de oxidação, bem como por ESI-(+)- espectrometria de massa MS-Q-TOF, a fim de obter informações sobre o mecanismo de reação (SILVA, A.G. et al, 2017). Foi mostrada a formação do intermediário de reação Fe(III)-OOH, e esta espécie ativa foi a responsável pela oxidação do substrato aromático. Na figura 25 é mostrado o espectro UV-VIS da reação onde o intermediário reativo é formado e logo após um certo tempo decai. O ponto isobéstico confirma a formação de um intermediário de reação.

Figura 23: Catalisadores utilizados na oxidação do tolueno.



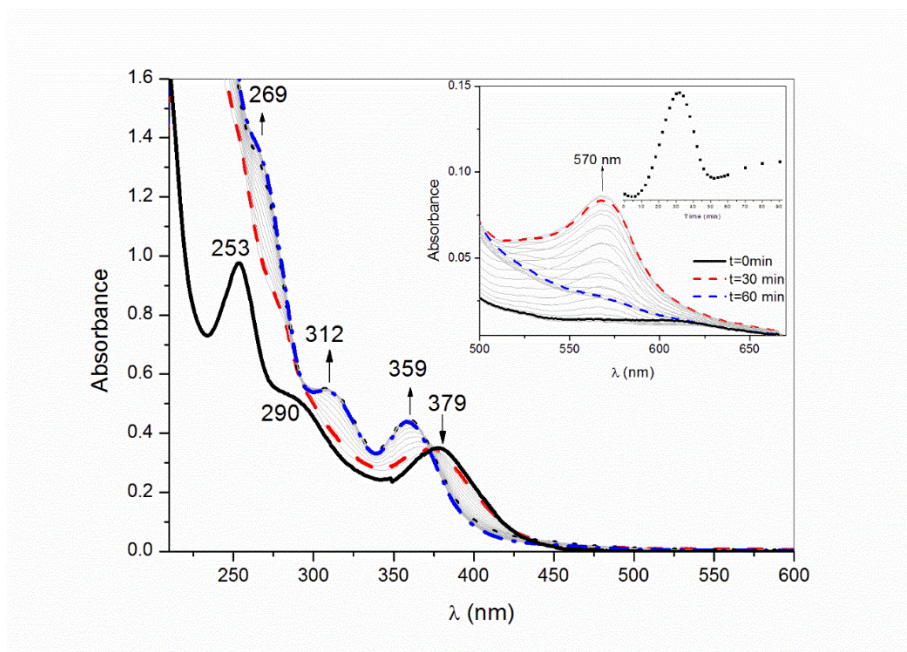
Fonte: SILVA, A.G. et al, 2017.

Figura 24: Produtos obtidos a partir da oxidação do tolueno.



Fonte: SILVA, A.G. et al, 2017.

Figura 25: Reação entre $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ e H_2O_2 em acetonitrila, acompanhada por espectroscopia eletrônica.



Fonte: SILVA, A.G. et al, 2017.

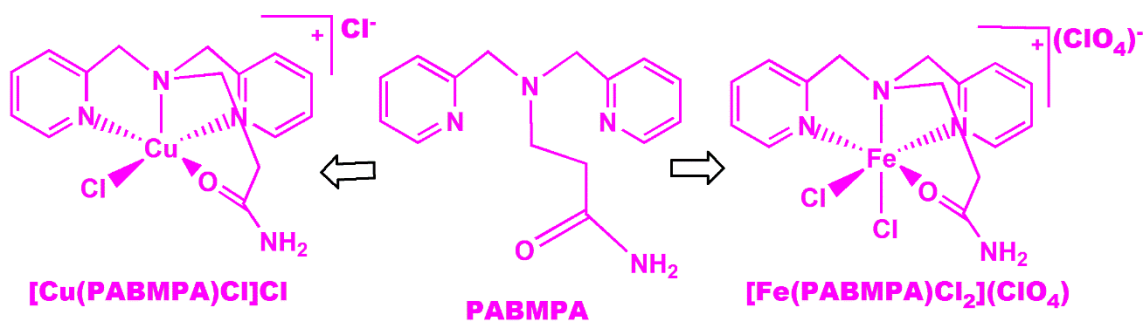
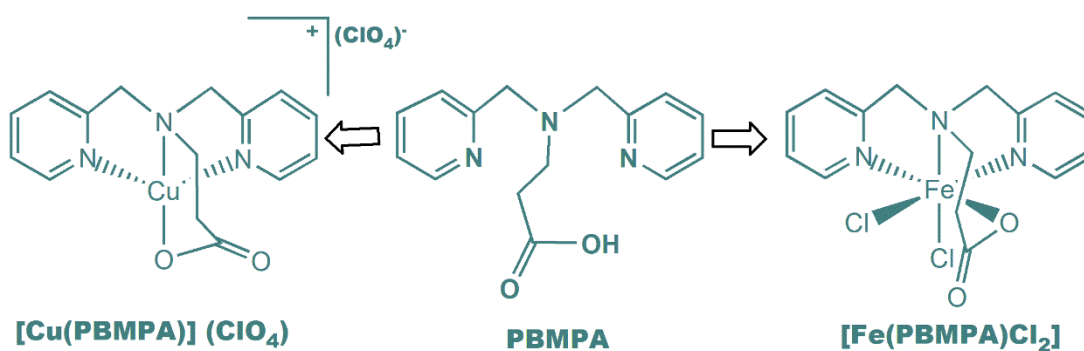
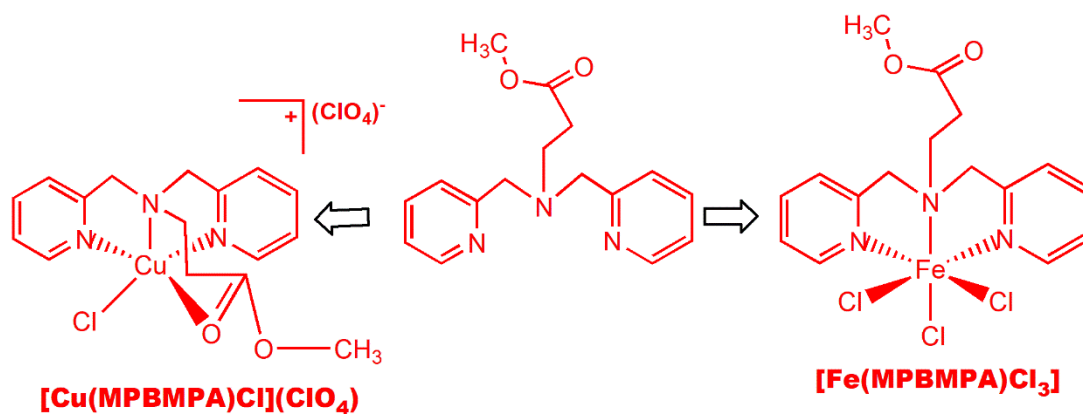
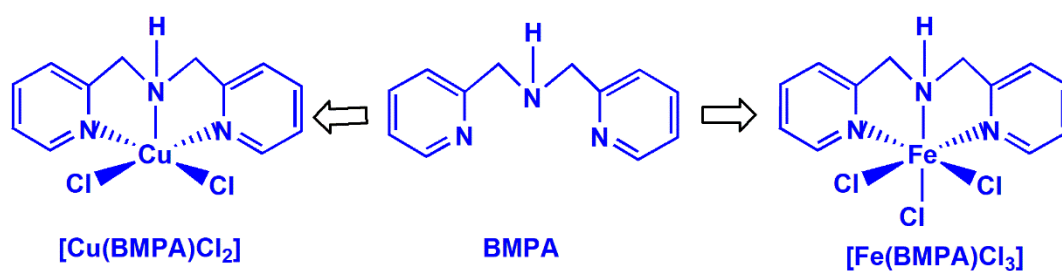
CARVALHO, N. et al., 2007 relatou o estudo eletroquímico dos complexos mononucleares de Fe(III) que estão sendo estudados nesta tese, $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ 1, $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ 2, $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ 3 e $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2]$ (ClO_4) 4. A partir deste estudo foi possível verificar a influência dos diferentes ligantes nas propriedades redox dos complexos e, então, classificar os complexos de acordo com a acidez de Lewis através do processo redox Fe(III)/Fe(II), resultando na seguinte ordem decrescente na solução de CH_3CN : $4 > 2 > 1 > 3$. Isto indica que o complexo 3 é o de menor acidez de Lewis devido à carga negativa do ligante carboxilato PBMPA doada ao Fe(III). Além disso, foi investigada a reatividade dos complexos Fe(II) eletroquimicamente gerados em relação ao O_2 molecular e dos complexos Fe(III) em relação ao superóxido por meio de voltametria cíclica, mostrando a formação de intermediários oxigenados Fe(III)-superóxido.

Pelo fato dos complexos de Fe(III) e Cu(II) mencionados no item anterior terem dado resultados promissores na oxidação de hidrocarbonetos, neste trabalho eles serão investigados na degradação Fenton e Foto-Fenton de corantes.

2. PROPOSIÇÃO

- Sintetizar os ligantes *N,N*-bis(2-piridilmetil)amina, *N*-metilpropanoato-*N,N*-bis-(2-metilpiridil)amina, *N*-propanoato-*N,N*-bis-(2-piridilmetil)amina e *N*-propanamida-*N,N*-bis-(2-piridilmetil)amina (figura 27);
- Sintetizar e caracterizar os complexos mononucleares de Ferro(III) e Cobre(II) (figura 26), a partir dos ligante propostos acima;
- Caracterizar os complexos pelas técnicas de FTIR, UV-VIS, Condutivimetria, e ESI-MS-Q-TOF;
- Testar a atividade catalítica dos complexos na degradação dos corantes alaranjado de metila, azul de metileno, violeta cristal, vermelho do Congo e Rodamina B.
- Testar a degradação dos corantes pelo sistema Fenton e Foto-Fenton.
- Estudar a cinética da degradação dos corantes.

Figura 26: Estruturas dos ligantes e complexos estudados.



Fonte: O autor, 2020.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Os solventes e reagentes utilizados foram comprados das empresas Sigma-Aldrich, Merck e Vetec, e utilizados sem tratamento prévio com exceção do H_2O_2 que foi titulado pelo método iodométrico.

3.1.1. Reagentes utilizados na síntese dos ligantes

- 2-carboxipiridiladeído (MM= 107,11 g/mol) produzido pela Sigma-Aldrich, com pureza >98%.
- 2-aminometilpiridina (MM= 108,14 g/mol) produzido pela TCL, com pureza >98%.
- Borohidreto de sódio (MM= 37,83 g/mol) produzido pela Vetec, com pureza de 97% - 102%.
- Metanol (MM= 32,04 g/mol) produzido pela Merck, com pureza >99,9%.
- Acetato de etila (MM= 88,11 g/mol) produzido pela Merck, com pureza >99,9%.
- Diclorometano (MM= 84,93 g/mol) produzido pela Merck, com pureza >99,9%.
- Carbonato de sódio (MM= 105,99 g/mol) produzido pela Sigma-Aldrich, com pureza >98%.
- Sulfato de magnésio anidro (MM= 120,37 g/mol) produzido pela Vetec, com pureza >98%.
- Acrilato de metila (MM= 86,09 g/mol) produzido pela Sigma-Aldrich, com pureza de 99%.
- Hexano (MM= 86,18 g/mol) produzido pela JT Baker, com pureza de 95%.
- Hidróxido de lítio (MM= 23m,95 g/mol)) produzido pela Vetec, com pureza >98%.
- Acrilamida (MM= 71,08 g/mol)) produzido pela Sigma-Aldrich, com pureza de 100%.
- Hidróxido de amônio (MM= 35,05 g/mol)) produzido pela Vetec, com pureza >98%.

- Clorofórmio (MM= 119,38 g/mol) produzido pela Vetec, com pureza >98%.

3.1.2. Reagentes utilizados na síntese dos complexos de Fe(III) e Cu(II)

- Etanol (MM= 46,07 g/mol) produzido pela Merck, com pureza > 99,9%.
- Perclorato de lítio (MM= 106,39 g/mol) produzido pela Merck, com pureza > 99,9%.
- Isopropanol (MM= 60,1 g/mol) produzido pela Vetec, com pureza >98%.
- Cloreto de Cobre dihidratado (MM= 170,48 g/mol) produzido pela Vetec, com pureza 98% - 102%.
- Perclorato de sódio monohidratado (MM= 140,46 g/mol) produzido pela Vetec, com pureza 98%.
- Acetonitrila (MM= 41,05 g/mol) produzido pela Merck, com pureza 99,8%.
- Perclorato de cobre hexahidratado (MM= 370,54 g/mol) produzido pela Vetec, com pureza 98% - 102%.
- Cloreto de ferro hexahidratado (MM= 270, 30 g/mol) produzido pela Vetec, com pureza 97% - 102%.

3.1.3. Reagentes utilizados na degradação dos corantes

- Alaranjado de metila (MM= 327,33g/mol) produzido pela casa da química Soc. LTDA, Brasil, previamente recristalizado.
- Azul de metileno (MM= 319,85 g/mol) produzido pela casa da química Soc. LTDA, Brasil, previamente recristalizado.
- Violeta cristal (MM= 407,98 g/mol) produzido pela casa da química Soc. LTDA, Brasil, previamente recristalizado.
- Vermelho do congo (MM= 696,66 g/mol) produzido pela casa da química Soc. LTDA, Brasil, previamente recristalizado.
- Rodamina B (MM= 490,59 g/mol) produzido pela casa da química Soc. LTDA, Brasil, previamente recristalizado.
- Peróxido de hidrogênio P.A. (solução aquosa entre 20% a 60%) produzido pela Vetec titulado pelo método Iodométrico: retirou-se 2,00

mL de peróxido de hidrogênio e diluiu em 100,00 mL de água num balão volumétrico. Desta solução diluída retirou-se uma alíquota de 2,00 mL, adicionou-se 0,5 mL de H₂SO₄, 0,2 g de KI e 3 gotas de solução de molibdato de amônio (3g em 100 mL), e titulou-se com Na₂S₂O₃ padronizado previamente, usando o amido como indicador. A concentração encontrada para o peróxido de hidrogênio foi de 9,23 mol.L⁻¹.

3.2. Métodos

Uma vez que os ligantes estão sendo reproduzidos da literatura (CARVALHO, et al., 2006), as técnicas utilizadas para confirmação da síntese dos mesmos foram FTIR, RMN ¹H, RMN ¹³C e UV-VIS. As demais técnicas foram utilizadas para síntese dos complexos e degradação dos corantes.

3.2.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹³C e RMN ¹H)

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro de ressonância magnética nuclear Bruker, DRX-200, nas frequências de observação de 200 MHz para RMN ¹H e de 50 MHz para RMN ¹³C, com sonda dual para tubo de 5 mm de diâmetro. As amostras analisadas por RMN ¹H e RMN ¹³C foram preparadas em tubos de quartzo com cerca de 30 mg do produto em 0,5 ml de metanol deuterado.

3.2.2. Espectroscopia eletrônica na região Ultravioleta- Visível (UV-VIS)

Os espectros eletrônicos de UV-Vis dos complexos foram obtidos no espectrofotômetro de Óptica Reversa/Matriz de Diodos, Agilent 8453 – equipado com lâmpadas de deutério e tungstênio, como fonte de radiação UV e visível, respectivamente. As amostras foram analisadas em cubetas de quartzo de 1 cm de comprimento óptico e foram medidas na faixa de 200 a 900 nm, no laboratório 314 do IQ da UERJ.

3.2.3. Espectroscopia vibracional de Infravermelho (FTIR)

As análises de espectroscopia vibracional foram realizadas num espectrofotômetro da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum Frontier MIR/FIR. Os complexos foram analisados na forma de pastilha em KBr e os ligantes foram analisados na forma de filme, no laboratório de Caracterização Instrumental I do IQ da UERJ.

3.2.4. Espectrometria de massas de alta resolução por spray de elétrons e analisador quadrupolo-tempo de voo (ESI-MS-Q-TOF)

Os experimentos de espectrometria de massa ESI-(+)-MS/Q-TOF foram realizados em um instrumento MicrOTOF-Q II da Bruker Daltonics, com voltagem capilar de 4,0 kV na polaridade iônica positiva, na Central Analítica Fernanda Coutinho no IQ da UERJ.

3.2.5. Condutivimetria

As medidas de condutividade molar dos complexos foram feitas a partir de uma solução cuja concentração foi de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ dos componentes em acetonitrila e/ou metanol. Para a análise foi utilizado um condutímetro CG 1800 Gehaka, com célula condutivimétrica de constante 1 cm⁻¹ no Laboratório 314 do IQ da UERJ.

3.3. **Procedimento Experimental**

Este capítulo abordará apenas a síntese dos complexos, uma vez que a síntese dos ligantes foi realizada de acordo com procedimento descrito da literatura (CARVALHO, et al., 2006a e 2006b). O procedimento da síntese dos ligantes consta em anexo. Também serão relatadas as condições das reações

de degradação dos corantes alaranjado de metila, azul de metileno, violeta cristal, vermelho do congo e rodamina B.

3.3.1. Síntese dos complexos de Ferro(III) e Cobre(II)

Foram preparados quatro complexos de Ferro(III) (CARVALHO, et al., 2006) e quatro complexos de cobre(II) (SILVA, A.C. et al, 2007), a partir dos ligantes BMPA, MPBMPA, PBMPA e PABMPA, são eles: $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$, $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$, $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$, $[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$, $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}(\text{PBMPA})](\text{ClO}_4)$, $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ e $[\text{Cu}(\text{PABMPA})\text{Cl}]\text{Cl}$, de acordo com procedimentos descritos na literatura, com algumas modificações.

Os rendimentos dos complexos foram calculados a partir da expressão:

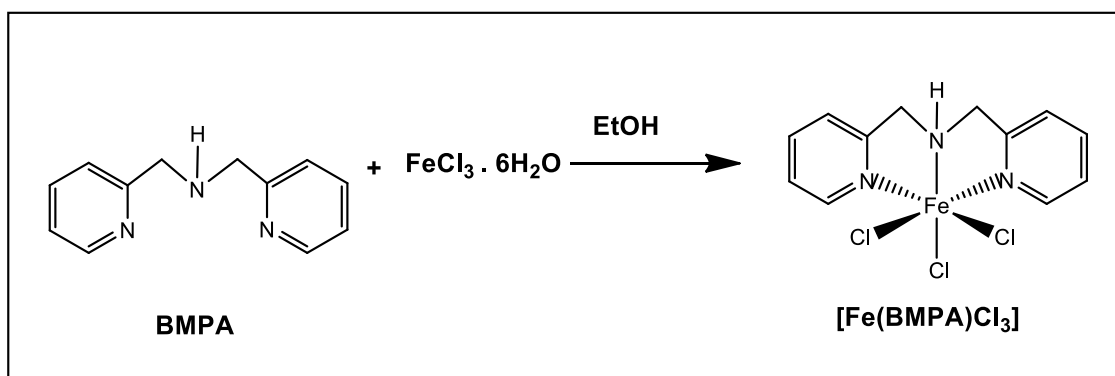
$$\% \text{Rendimento: } \frac{n(\text{produtos})}{n(\text{reagente limitante})} \times 100$$

3.3.1.1. Complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$

Inicialmente pesou-se 1,3 mmol (0,355 g) do sal $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e solubilizou-se em 5,0 mL de etanol. Em paralelo, 1,0 mmol (0,199 g) do ligante BMPA (óleo castanho) foi solubilizado em 5,0 mL de etanol. Após, a solução do ligante foi adicionada gota a gota sobre a solução do sal sob agitação. Depois de 30 minutos, filtrou-se e lavou-se o precipitado formado com etanol. A água-mãe de cor amarela ficou em repouso. Após a lavagem o pó apresentou cor amarelo escuro (figura 27).

Rendimento: 0,26 g; 72,03%.

Figura 27: Rota sintética do complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$.



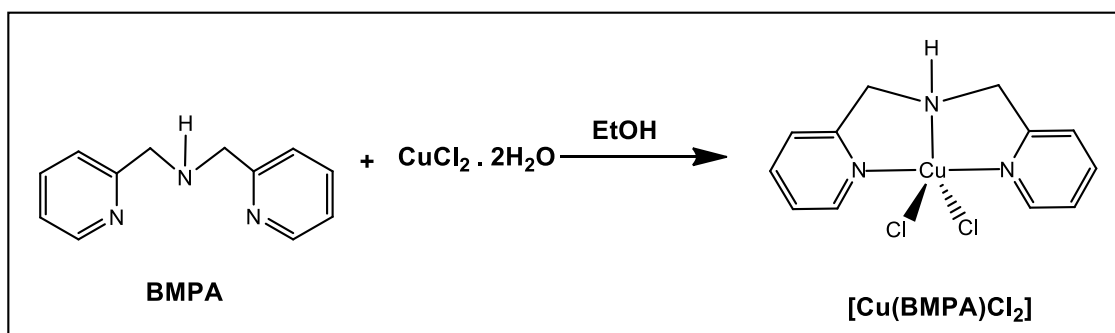
Fonte: O autor, 2018.

3.3.1.2. Complexo $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$

Inicialmente pesou-se 0,5 mmol (0,085g) do sal $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e solubilizou-se em 5,0 mL de etanol. Em paralelo, 1,0 mmol (0,199 g) do ligante BMPA (óleo castanho) foi solubilizado em 5,0 mL de etanol. Após, a solução do ligante foi adicionada gota a gota sobre a solução do sal sob agitação. Depois de 30 minutos filtrou-se e lavou-se o precipitado de cor azul claro formado com etanol. A água-mãe de cor verde petróleo ficou em repouso (figura 28).

Rendimento: 0,0588 g; 41,2%.

Figura 28: Rota sintética do complexo $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$.



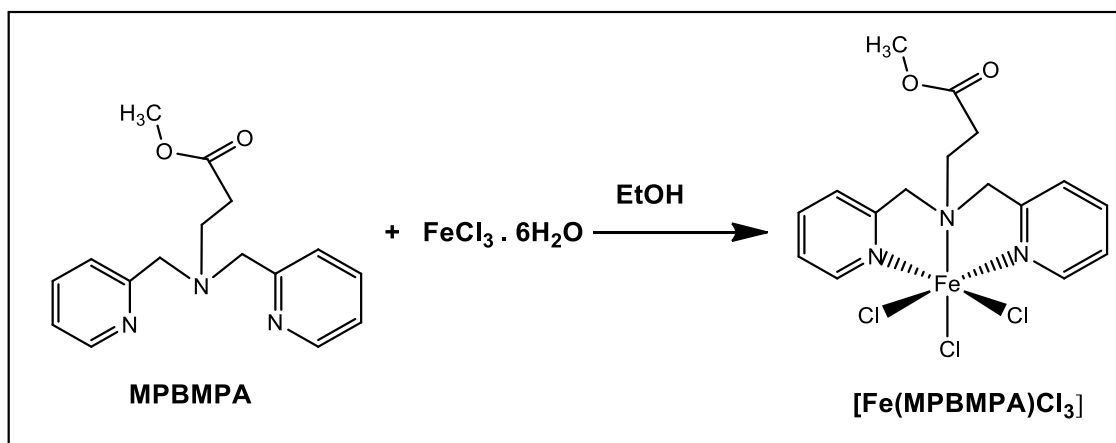
Fonte: O autor, 2018.

3.3.1.3. Complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$

Inicialmente pesou-se 2,0 mmol (0,541 g) do sal $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e solubilizou-se em 5,0 mL de etanol. Em paralelo, 1,0 mmol (0,2844 g) do ligante MPBMPA (óleo castanho escuro) foi solubilizado em 5,0 mL de etanol. Após, a solução do ligante foi adicionada gota a gota sobre a solução do sal sob agitação. Depois de 30 minutos, filtrou-se e lavou-se o precipitado amarelo claro formado com etanol. A água-mãe de cor amarela ficou em repouso (figura 29).

Rendimento: 0,261 g; 58,6%.

Figura 29: Rota sintética do complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$.



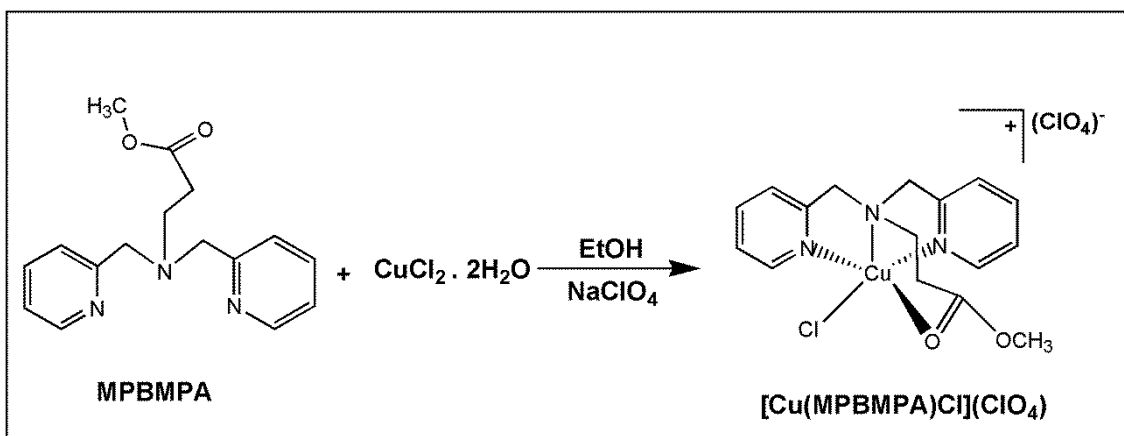
Fonte: O autor, 2018.

3.3.1.4. Complexo $[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$

Inicialmente pesou-se 1,76 mmol (0,300 g) do sal $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e solubilizou-se em 5,0 mL de etanol. Em paralelo, 0,88 mmol (0,151 g) do ligante MPBMPA (óleo castanho escuro), foi solubilizado em 5,0 mL de etanol. Após, a solução do ligante foi adicionada gota a gota sobre a solução do sal sob agitação, e a reação prosseguiu por mais, 30 minutos. não Como não observou-se a formação de precipitado, foi adicionado 1,76 mmol de NaClO_4 (0,247 g) para auxiliar a precipitação por um contra-íon maior. A solução foi resfriada a cerca de $8\text{ }^\circ\text{C}$, havendo posteriormente a formação de um precipitado de cor azul clara, este foi filtrado e lavado com etanol (figura 30).

Rendimento: 0,1482 g; 41%

Figura 30: Rota sintética do complexo [Cu(MPBMPA)Cl](ClO₄).



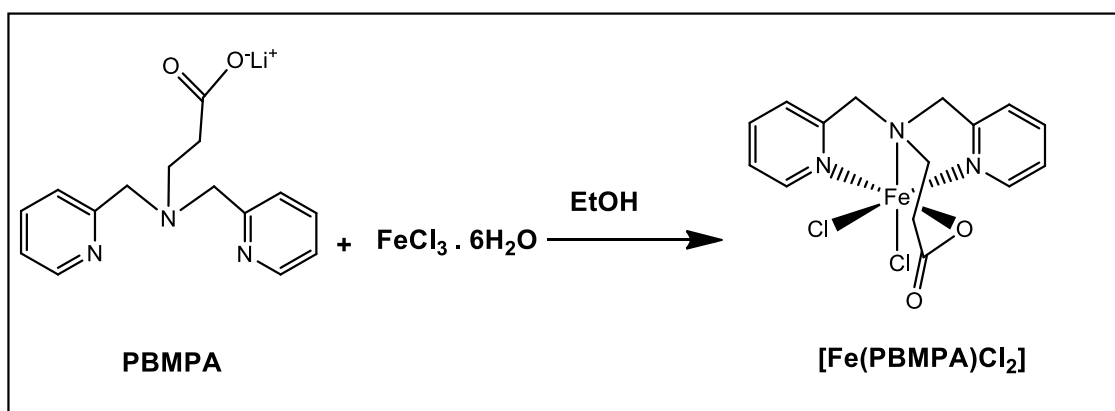
Fonte: O autor, 2018.

3.3.1.5. Complexo [Fe(PBMPA)Cl₂]

Inicialmente pesou-se 1,3 mmol (0,352 g) do sal $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e solubilizou-se em 5,0 mL de etanol. Em paralelo, pesou-se 1,0 mmol (0,276 g) do ligante PBMPA, este foi solubilizado em 5 mL de etanol. Após, a solução do ligante foi adicionada gota a gota sobre a solução salina sob agitação. Após 30 minutos filtrou-se e lavou-se o precipitado amarelo esverdeado com etanol. A água-mãe de cor verde ficou em repouso (figura 31).

Rendimento: 0,281 g; 69,9%.

Figura 31: Rota sintética do complexo [Fe(PBMPA)Cl₂].



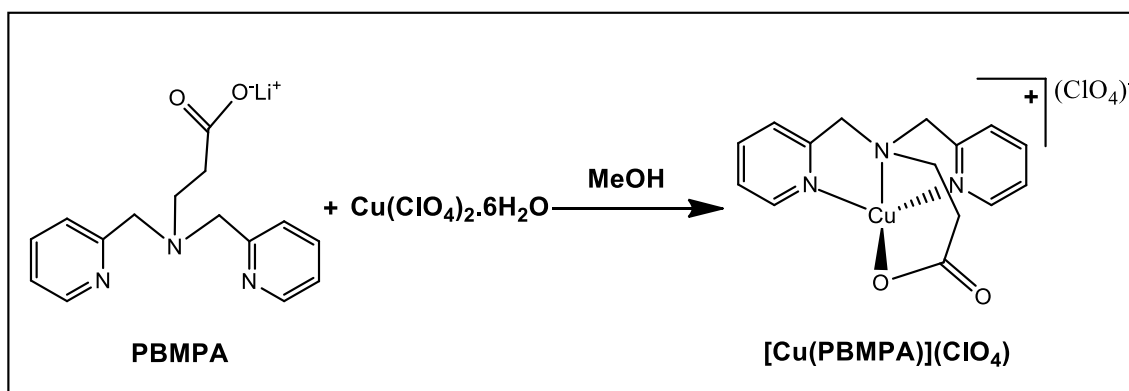
Fonte: O autor, 2018.

3.3.1.6. Complexo [Cu(PBMPA)](ClO₄)

Inicialmente pesou-se 1,0 mmol (0,3705 g) do sal Cu(ClO₄)₂·6H₂O e solubilizou-se em 5,0 mL de metanol. Em paralelo, pesou-se 1,00 mmol (0,2781 g) do ligante PBMPA, que foi solubilizado em 5,0 mL de metanol. Após, a solução do ligante foi adicionada gota a gota sobre a solução do sal sob agitação, onde permaneceu por 3 horas. Ao fim do tempo houve a formação de um precipitado azul. A água-mãe ficou em repouso, esta apresentou-se com coloração esverdeada (figura 32).

Rendimento: 0,347 g; 78,9%.

Figura 32: Rota sintética do complexo [Cu(PBMPA)](ClO₄).



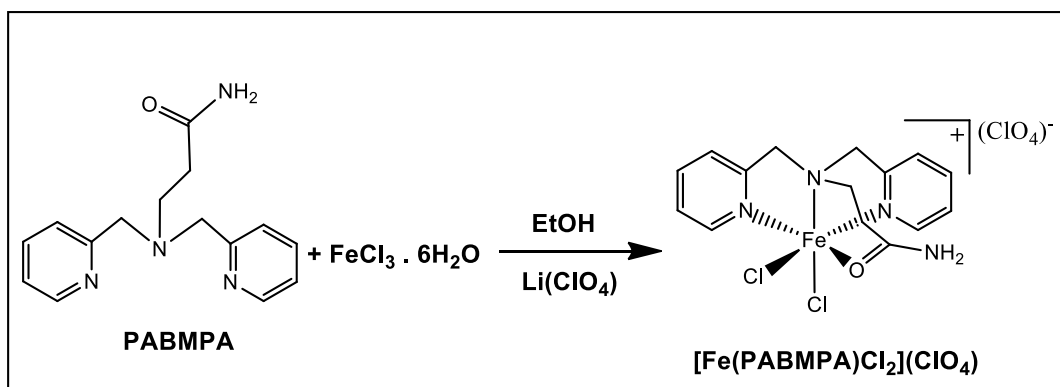
Fonte: O autor, 2018.

3.3.1.7. Complexo [Fe(PABMPA)Cl₂](ClO₄)

Inicialmente pesou-se 1,3 mmol (0,352 g) do sal FeCl₃·6H₂O e solubilizou-se em 5,0 mL de metanol. Em paralelo, pesou-se 1,0 mmol (0,270 g) do ligante PABMPA, este foi solubilizado em 5 mL de metanol. Após, a solução do ligante foi adicionada gota a gota sobre a solução salina sob agitação. Após 30 minutos, foi adicionado à solução, 1,3 mmol (0,1385 g) de LiClO₄. A nova solução ficou sob agitação por 30 minutos, como não houve precipitado, deixou-se o líquido de coloração amarela obtido na síntese em repouso. Cristais de cor castanho foram obtidos após 7 dias (figura 33).

Rendimento: 0,205 g; 41,3%.

Figura 33: Rota sintética do complexo $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$.



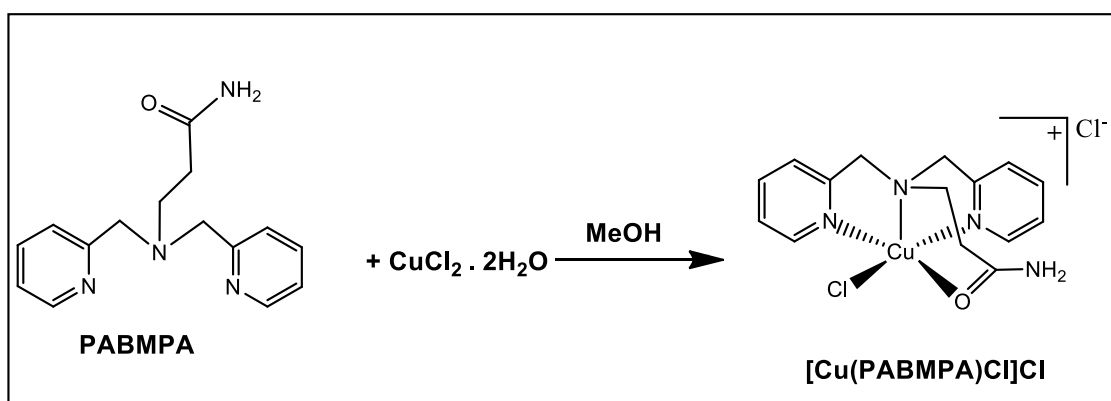
Fonte: O autor, 2018.

3.3.1.8. Complexo $[\text{Cu}(\text{PABMPA})\text{Cl}]\text{Cl}$

Inicialmente pesou-se 1,0 mmol (0,170 g) do sal $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e solubilizou-se em 5,0 mL de metanol. Em paralelo, pesou-se 1,00 mmol (0,2731 g) do ligante PABMPA, que foi solubilizado em 5,0 mL de metanol. Após, a solução do ligante foi adicionada gota a gota sobre a solução do sal sob agitação. Depois de 30 minutos houve a formação de um precipitado azul claro (figura 34).

Rendimento: 0,115 g; 28,4%.

Figura 34: Rota sintética do complexo $[\text{Cu}(\text{PABMPA})\text{Cl}]\text{Cl}$.



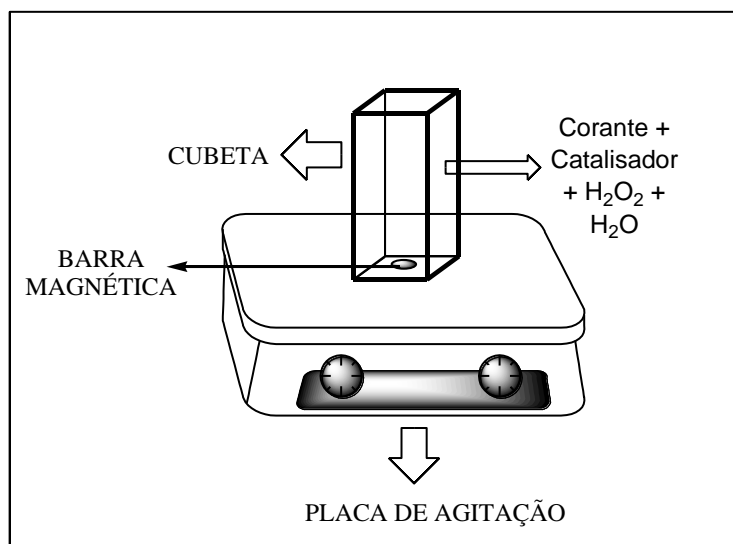
Fonte: O autor, 2018.

3.4. Testes de degradação dos corantes via sistema Fenton

Os testes de degradação dos corantes alaranjado de metila, azul de metileno, violeta cristal, vermelho do Congo e rodamina B, foram realizados com os complexos de ferro(III) e acompanhados por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-VIS). Os testes foram realizados da seguinte maneira (figura 35): Em uma cubeta de quartzo de 3,0 mL, foram adicionados 0,15 μmols do corante (300 μL de uma solução estoque na concentração $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). Em seguida acrescentou-se 0,10 μmols do catalisador (200 μL de uma solução estoque na concentração $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), 2490 μL de água destilada e por fim, 98,8 μmols de peróxido de hidrogênio (10 μL de uma solução estoque na concentração $9,88 \text{ mol.L}^{-1}$). Com isso, foi originada uma solução na seguinte proporção molar 1: 1,5: 1000 de complexo: corante: H_2O_2 . A cubeta foi posicionada diretamente no porta-cubeta do espectrofotômetro e colocada sob agitação para leitura dos espectros eletrônicos de 1 em 1 minuto, até atingir um tempo final de 10800 segundos (3 horas).

Foram realizados também testes controle com FeCl_3 , H_2O_2 e corante nas mesmas condições de reação.

Figura 35: Cubeta sob agitação para realização dos testes de degradação dos corantes poluentes.



Fonte: O autor, 2019.

3.5. Testes de degradação de corantes via sistema Foto-Fenton

Os estudos foram realizados em duas condições. Na primeira condição os testes foram realizados utilizando-se uma lâmpada de vapor Hg de potência elevada (250 W) e com a distância da reação até a lâmpada de 25 cm, dentro de um armário fechado. Nesta condição a irradiação foi interrompida e o espectro eletrônico coletado de 30 em 30 minutos, conforme ilustrado na Figura 36.

Na segunda condição foi realizado um estudo cinético *in situ* utilizando-se uma lâmpada de intensidade inferior (luz negra 24 W da Philips) em que a distância da reação até a lâmpada foi de 12 cm. A cubeta de quartzo foi diretamente acomodada no porta-cubeta do espectrofotômetro UV-VIS sob uma placa de agitação magnética, para leitura imediata dos espectros eletrônicos durante a irradiação, conforme ilustrado na Figura 37. Ambos os sistemas fotocatalíticos foram mantidos fechados por uma barreira física para evitar dissipação de luz e vazamento de luz nociva. Os testes de controle foram realizados sem irradiação de luz para confirmar que os complexos não têm qualquer efeito catalítico no escuro.

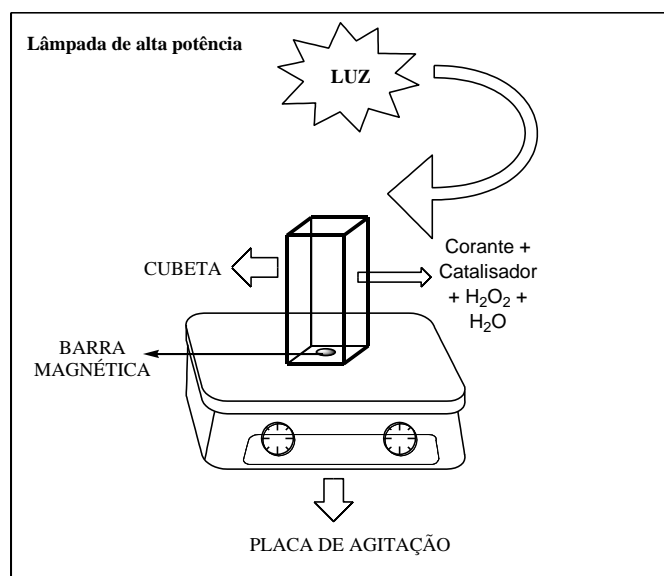
3.5.1. Fotodegradação (lâmpada de alta potência)

Os testes de fotodegradação dos corantes alaranjado de metila, azul de metileno, violeta cristal, vermelho do congo e rodamina B foram acompanhados

por espectroscopia eletrônica na região do UV-VIS, sendo estes realizados conforme figura 36. Em um frasco de vidro de 20 mL, foram adicionados 0,15 μmol s do corante (300 μL de uma solução estoque na concentração $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), em seguida acrescentou-se 0,10 μmol s do catalisador (200 μL de uma solução estoque na concentração $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), 2490 μL de água destilada e por fim, 92,3 μmol s de peróxido de Hidrogênio (10 μL de uma solução estoque na concentração $9,23 \text{ mol.L}^{-1}$). O frasco foi colocado sob agitação e então, de 30 em 30 minutos foram medidos os espectros eletrônicos, até atingir um tempo final de 5400 segundos (1 hora e 30 minutos). Com isso, foi originado uma solução na seguinte proporção molar 1: 1,5: 923 de complexo: corante: H_2O_2 .

Foram realizados também testes controle com $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 e corante nas mesmas condições da reação.

Figura 36: Cubeta sob agitação para realização dos testes de fotodegradação dos corantes poluentes em lâmpada de alta potência.



Fonte: O autor, 2020.

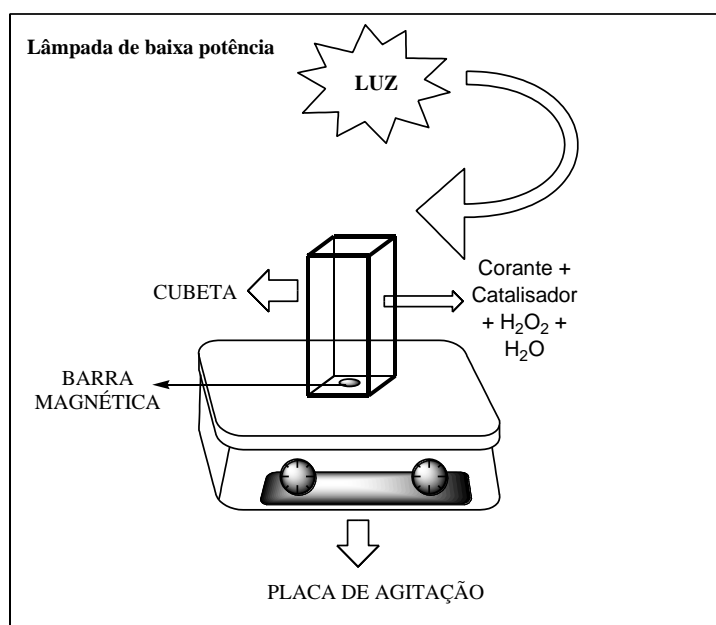
3.5.2. Estudos cinéticos de fotodegradação (lâmpada de potência inferior)

Os testes de degradação dos corantes alaranjado de metila, azul de metileno, violeta cristal, vermelho do Congo e Rodamina B, foram acompanhados por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível

(UV-VIS). Os testes foram realizados da seguinte maneira (figura 37): em uma cubeta de quartzo de 3,0 mL, foram adicionados 0,15 μmols do corante (300 μL de uma solução estoque na concentração $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), em seguida acrescentou-se 0,10 μmols do catalisador (200 μL de uma solução estoque na concentração $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), 2000 μL de água destilada e por fim, 4,61 mmols de peróxido de hidrogênio (500 μL de uma solução estoque na concentração $9,23 \text{ mol.L}^{-1}$). Com isso, foi originado uma solução na seguinte proporção molar 1: 1,5: 46.150 de complexo: corante: H_2O_2 . A cubeta foi colocada sob agitação e então, de 1 em 1 minuto foram medidos os espectros eletrônicos, até atingir um tempo final de 5400 segundos (1 hora e 30 minutos).

Foram realizados também testes controle com $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 e corante nas mesmas condições da reação.

Figura 37: Cubeta sob agitação para realização dos testes de fotodegradação dos corantes poluentes em lâmpada de baixa potência



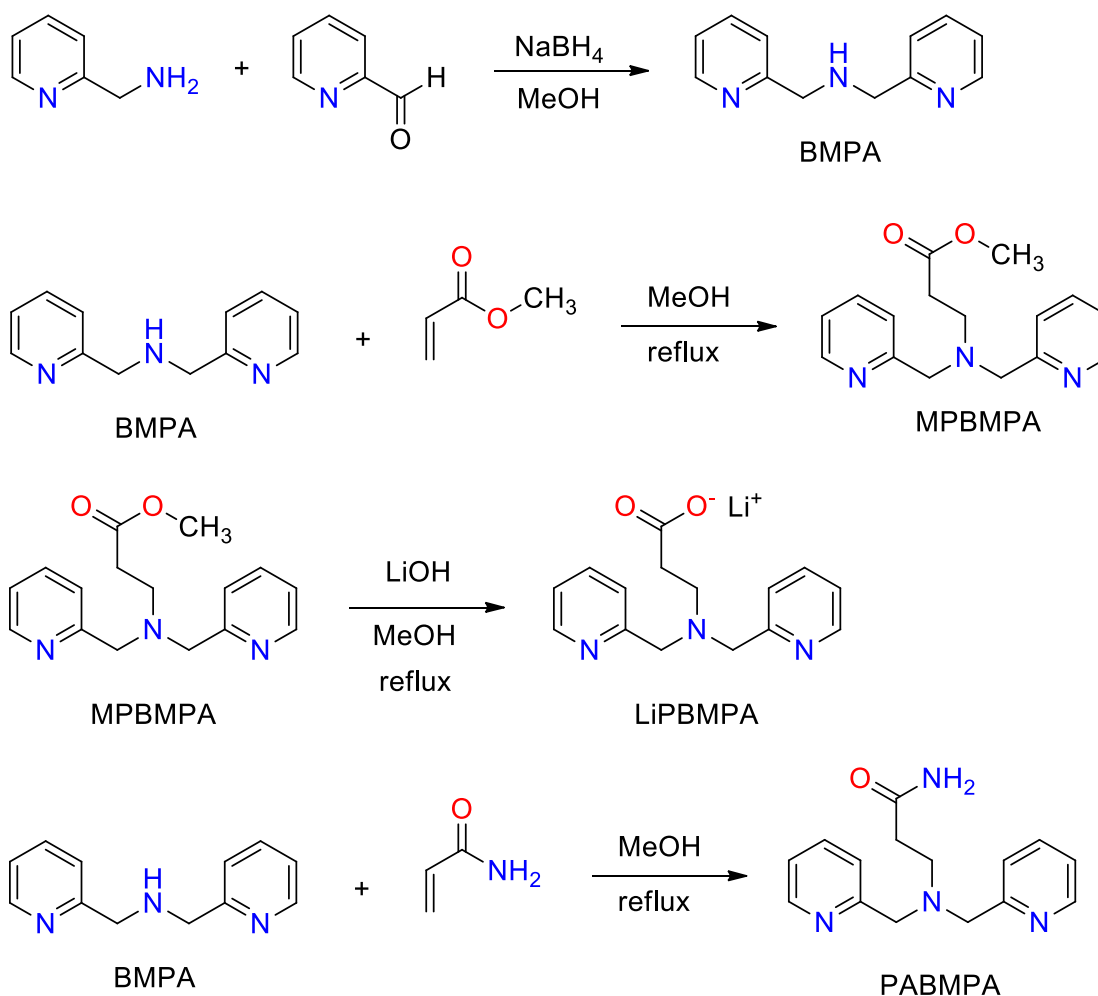
Fonte: O autor, 2020.

4 RESULTADOS

4.1. Caracterização dos ligantes

Os ligantes (figura 38) sintetizados neste trabalho foram publicados anteriormente por CARVALHO,et al., 2006a e CARVALHO,et al., 2006b, e as técnicas de RMN ^1H , RMN ^{13}C e FT-IR foram utilizadas para confirmar as estruturas propostas. Estão apresentados em anexo os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C dos ligantes sintetizados.

Figura 38: Esquema de síntese dos ligantes.



Fonte: CARVALHO, S. S. F. et al., 2020.

4.2. Caracterização dos complexos

Os complexos estudados neste projeto foram publicados anteriormente, e com isso, as estruturas de cristalografia de Raios-X, análise elementar de CHN, voltametria cíclica e espectroscopia Mössbauer já foram relatadas (CARVALHO, et al., 2006a; CARVALHO, et al., 2006b e JÓZSEF, et al., 2012). Neste trabalho, os complexos foram caracterizados por FTIR, UV-VIS, Condutivimetria e ESI-MS-Q-TOF com o objetivo de confirmar se a estrutura obtida está de acordo com a publicada.

4.2.1. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

As análises de Infravermelho dos complexos nos forneceram informações sobre a coordenação dos ligantes aos centros metálicos. A integridade destes após a complexação pode ser observada pela presença das bandas do ligante e a coordenação ao centro metálico pode ser confirmada pelo deslocamento das bandas dos grupos do ligante diretamente coordenados ao metal.

4.2.1.1. Complexos de Fe(III) e Cu(II) com *BMPA*

O espectro de Infravermelho do *BMPA* (figura 39 e 40) apresenta a banda característica de amina secundária em 3305 cm^{-1} , devido à deformação axial do grupo N-H. O grupo piridina é caracterizado pelas quatro bandas de deformação axial das ligações C=C e C=N do esqueleto do anel aromático, de número de onda de $1593, 1560, 1474, 1435\text{ cm}^{-1}$, e pela banda de deformação angular simétrica fora do plano da ligação C-H do anel que aparece em 756 cm^{-1} . Na Tabela 2 estão apresentadas as principais bandas do ligante e dos complexos de Fe(III) e Cu(II) juntamente a suas atribuições. A maior mudança nos espectros dos complexos é a mudança na frequência das vibrações da piridina, uma vez que este grupo se encontra diretamente ligado ao ferro.

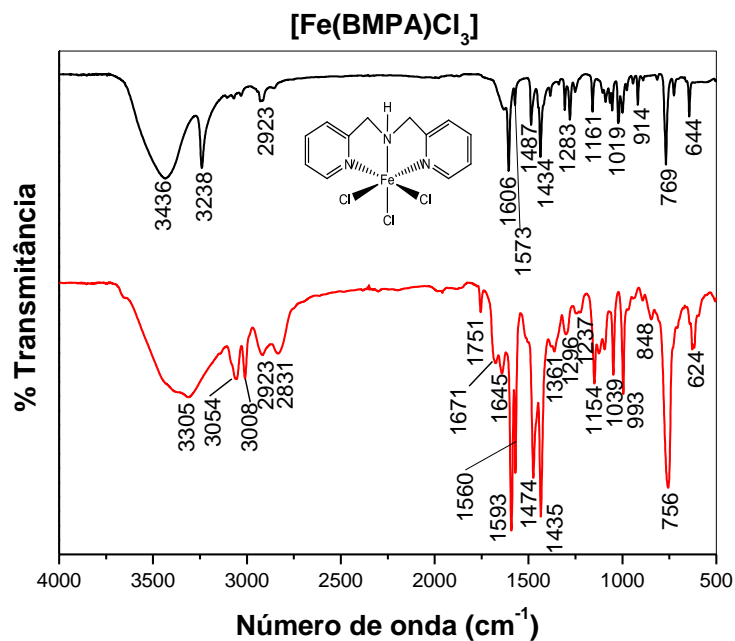
Tabela 2: Principais bandas do espectro de Infravermelho do ligante *BMPA* e dos complexos $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ e $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$.

Grupo Funcional	BMPA $\bar{\nu}$ (cm^{-1})	$[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ $\bar{\nu}$ (cm^{-1})	$[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ $\bar{\nu}$ (cm^{-1})
Deformação axial de OH de H_2O ou MeOH	~3350	3436	~3350
Deformação axial de N-H de aminas secundárias;	3305	3238	3436

Deformação axial de C-H aromático;	3054; 3008	3107; 3067; 3035	3068
Deformação axial de C-H alifático;	2923; 2831	2923; 2851	2910; 2890
Deformação axial de C=C e C=N do anel aromático;	1593, 1560, 1474; 1435	1606; 1577; 1487; 1434	1606; 1573; 1481; 1435
Deformação angular simétrica fora do plano de C-H do anel aromático.	756	769	775

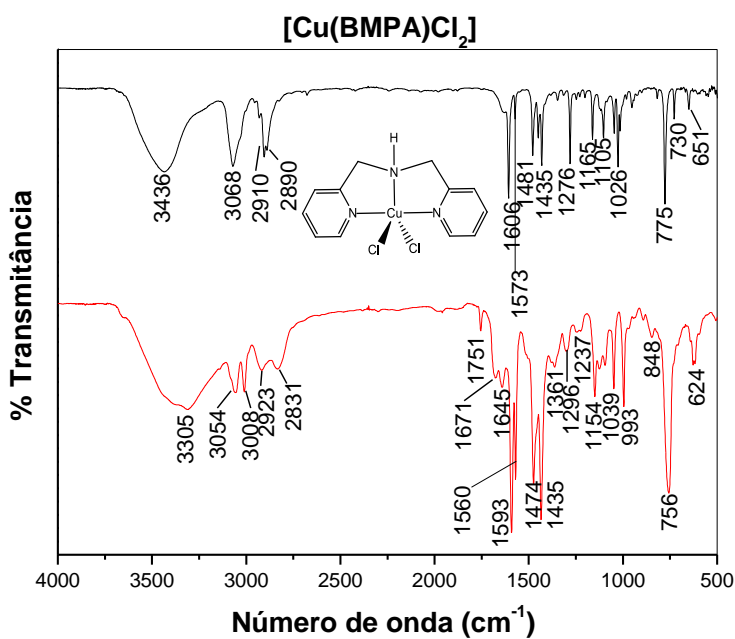
Fonte: O autor, 2020.

Figura 39: Espectro no Infravermelho do ligante *BMPA* (vermelho) e do complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ (preto).



Fonte: O autor, 2018.

Figura 40: Espectro no Infravermelho do ligante *BMPA* (vermelho) e do complexo [Cu(BMPA)Cl₂] (preto).



Fonte: O autor, 2018.

4.2.1.2. Complexos de Fe(III) e Cu(II) com *MPBMPA*

O espectro de infravermelho (Figura 41 e 42) do MPBMPA apresenta basicamente as mesmas bandas do ligante BMPA, com exceção da banda de amina secundária que não aparece neste caso. As bandas que caracterizam o grupo éster aparecem em 1737, 1243 e 1190 cm^{-1} . A primeira é devido à deformação axial do grupo C=O e as outras são duas vibrações assimétricas acopladas: C-C(=O)-O e O-C=O, devido à deformação axial da ligação C-O. As atribuições das principais bandas estão apresentadas na Tabela 3.

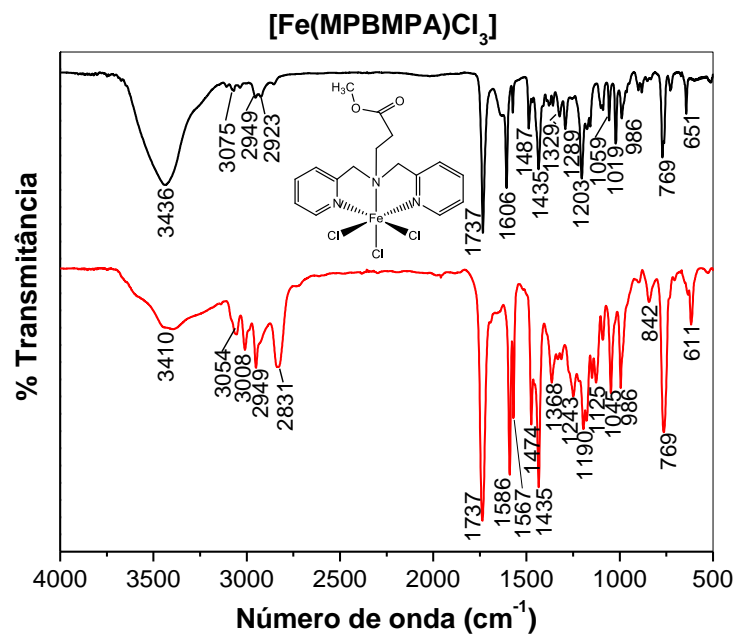
A banda FTIR do grupo éster pode fornecer informações sobre a coordenação ao centro metálico. No complexo de ferro(III), a banda do éster não sofreu alteração, indicando que este grupo não se coordenou. Para o complexo de cobre(II), onde um deslocamento negativo da frequência de estiramento do grupo C=O e um deslocamento positivo da frequência de estiramento do grupo C-O foram considerados evidência para confirmar que o oxigênio carbonílico está atuando como átomo doador (DRIESSEN, W.L. et al., 1970). No ligante livre MPBMPA, C=O aparece em 1737 cm^{-1} e C-O em 1243 cm^{-1} , enquanto no complexo essas bandas aparecem em 1711 e 1283 cm^{-1} , respectivamente, o que pode sugerir que o grupo éster metílico está interagindo fracamente com o centro de cobre(II) por ser uma base de Lewis fraca. Portanto, foi proposto um complexo catiônico pentacoordenado com um ligante de cloreto ligado ao centro de cobre(II). A estrutura proposta é diferente da estrutura de raios-X de monocristal publicada para $[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_2]$, que adotou uma geometria piramidal quadrática e apresentou dois íons cloretos como ligantes. Além disso, apresentou um $\nu(\text{CO}_2)_{\text{as}}$ inalterado em 1731 cm^{-1} em relação ao ligante livre, uma vez que o grupo éster aparece descoordenado (PAP, J.S. et al., 2012).

Tabela 3: Principais bandas no espectro de Infravermelho do ligante *MPBMPA* e dos complexos $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ e $[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$.

Grupo Funcional	MPBMPA $\bar{\nu}$ (cm⁻¹)	$[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ $\bar{\nu}$ (cm⁻¹)	$[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ $\bar{\nu}$ (cm⁻¹)
Deformação axial de OH de H ₂ O ou MeOH;	3410	3436	3443
Deformação axial de C-H de aromático;	3054	3075	3079
Deformação axial de C-H alifático;	2949; 2831	2949; 2923	2955; 2923
Deformação axial de C=O;	1737	1737	1711
Deformação axial de C=C e C=N do anel aromático;	1586; 1567; 1474; 1435	1606; 1487; 1435	1612; 1447
Deformação axial do grupo C-C(=O)-O;	1243	1289	1283
Deformação axial assimétrica do grupo O-C-C;	1190	1203	-
Deformação angular simétrica fora do plano de C-H do anel. aromático.	769	769	775
Deformação axial de Cl-O do grupo perclorato	-	-	1105

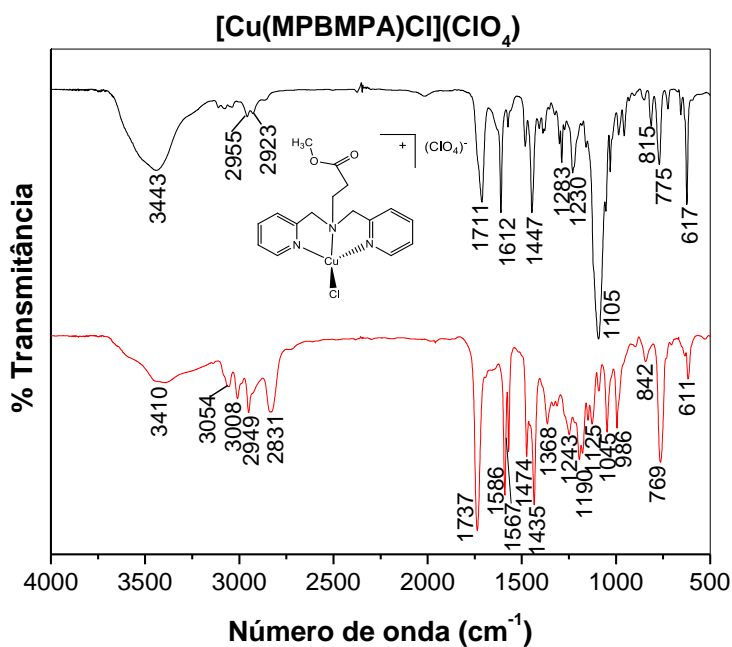
Fonte: O autor, 2020.

Figura 41: Espectro no Infravermelho do ligante *MPBMPA* (vermelho) e do complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ (preto).



Fonte: O autor, 2018.

Figura 42: Espectro no Infravermelho do ligante *MPBMPA* (vermelho) e do complexo $[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ (preto).



Fonte: O autor, 2018.

4.2.1.3. Complexos de Fe(III) e Cu(II) com *PBMPA*

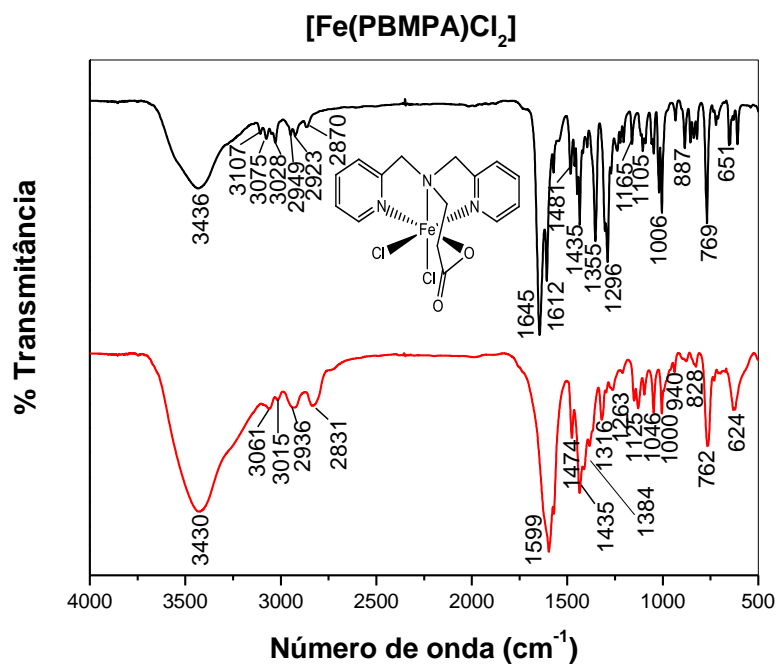
Ao analisar o espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ (figura 43), obtém-se importantes informações sobre a estrutura deste. Neste caso as bandas mais elucidativas são as referentes ao CO_2^- do grupo carboxilato do ligante, cuja diferença $\Delta(\text{CO}_2^-) = [v_{\text{as}}(\text{CO}_2^-) - v_{\text{s}}(\text{CO}_2^-)]$ entre a deformação axial assimétrica $[v_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)]$ e deformação axial simétrica $[v_{\text{s}}(\text{CO}_2^-)]$ indica o modo de coordenação ao centro metálico, por exemplo, modo monodentado, bidentado ou em ponte (NAKAMOTO, K. et al., 1997). No ligante livre *PBMPA* a banda correspondente à deformação axial assimétrica aparece em 1599 cm^{-1} e deformação axial simétrica aparece em 1384 cm^{-1} , tendo como valor de Δ do ligante igual a 215 cm^{-1} . No complexo de Fe(III) a primeira banda foi deslocada para 1645 cm^{-1} e no complexo de Cu(II) para 1612 cm^{-1} (figura 44) e a segunda no Fe(III) para 1355 cm^{-1} , no Cu(II) para 1316 cm^{-1} . O valor do Δ para essas bandas no complexo de Fe(III) foi de 290 cm^{-1} e no complexo de Cu(II) foi de 286 cm^{-1} . Esses valores de Δ do complexo maiores que o do ligante são característicos de grupo carboxilato coordenado de forma monodentada (NAKAMOTO, K. et al., 1997) ou seja, apenas um átomo de oxigênio do grupo carboxilato está coordenado ao átomo do metal como mostrado nas figura 45 (a) e (b). Esta mudança acontece devido à localização da dupla ligação na carbonila na coordenação monodentada, enquanto no ligante livre a dupla ligação encontra-se deslocalizada, e portanto a ligação C=O é mais fraca. As atribuições das principais bandas estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Principais bandas do espectro de Infravermelho do ligante *PBMPA* e dos complexos $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ e $[\text{Cu}(\text{PBMPA})](\text{ClO}_4)$.

Grupo Funcional	PBMPA $\bar{\nu}$ (cm⁻¹)	$[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ $\bar{\nu}$ (cm⁻¹)	$[\text{Cu}(\text{PBMPA})](\text{ClO}_4)$ $\bar{\nu}$ (cm⁻¹)
Deformação axial de OH de H ₂ O ou MeOH;	3430	3436	3430
Deformação axial de C-H aromático;	3061	4075	3088
Deformação axial de C-H alifático;	2831	2870	2923
Deformação axial assimétrica de C=O.	1599	1645	1612
Deformação axial de C--C e C--N do anel aromático;	1599; 1474; 1435	1612; 1481; 1435	1612; 1572; 1500; 1441
Deformação axial simétrica de C=O.	1384	1355	1316
Deformação angular simétrica fora do plano de C-H do anel aromático.	762	769	762
Deformação axial de Cl-O do grupo perclorato	-	-	1092

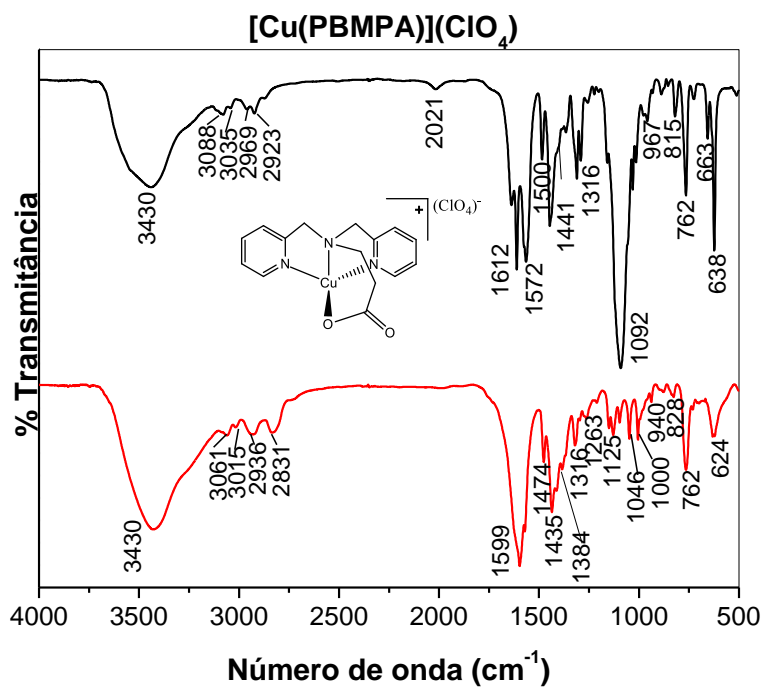
Fonte: o autor, 2020.

Figura 43: Espectro no Infravermelho do ligante *PBMPA* (vermelho) e do complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$. (preto)



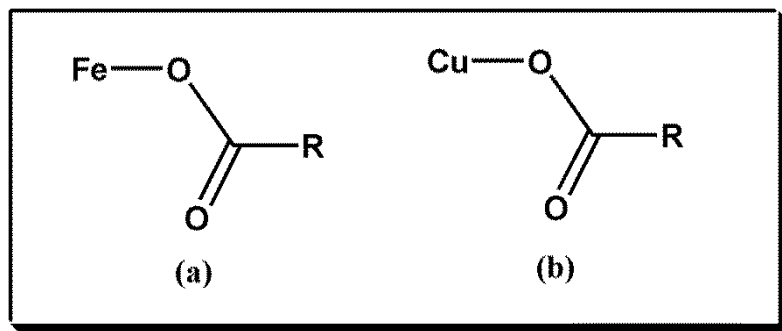
Fonte: O autor, 2018.

Figura 44: Espectro no Infravermelho do ligante *PBMPA* (vermelho) e do complexo [Cu(PBMPA)](ClO₄) (preto)



Fonte: O autor, 2018.

Figura 45: Forma de ligação monodentada do íon carboxilato ao átomo de Ferro(III) e Cobre(II) respectivamente



Fonte: O autor, 2019.

4.2.1.4. Complexos de Fe(III) e Cu(II) com *PABMPA*

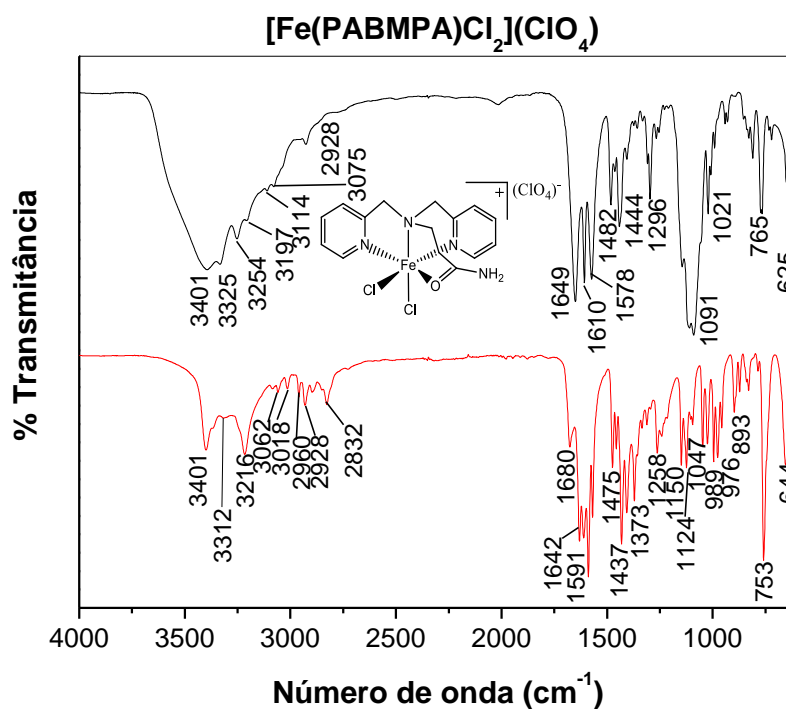
No espectro de infravermelho destes complexos (figuras 46 e 47) observa-se a banda de deformação axial de C=O da amida no complexo de Fe(III) em 1649 cm^{-1} e no complexo de Cu(II) em 1655 cm^{-1} , enquanto no ligante aparece em 1680 cm^{-1} . Esta variação pode ser atribuída à coordenação do oxigênio do grupo amida ao metal. As duas bandas de deformação axial do N-H que no ligante aparecem em 3401 cm^{-1} e 3316 cm^{-1} , no complexo de Ferro podem ser observadas como dois pares de bandas em $3401, 3325\text{ cm}^{-1}$ e $3254, 3197\text{ cm}^{-1}$. Isto indica que nem todos os grupos N-H da amida são equivalentes neste complexo, isso se dá pela ligação hidrogênio formada entre o NH e o íon ClO_4^- como mostrado na estrutura de Raio-x deste complexo (CARVALHO, et al., 2006a). O mesmo não acontece no complexo de Cobre que apresenta apenas 2 bandas de NH de amida por não possuir íon ClO_4^- em sua estrutura. As amidas podem se coordenar pelo oxigênio ou pelo nitrogênio. Apesar de serem coordenantes fracos, a mudança no número de onda da ligação C=O é grande, o que indica a coordenação por este átomo (NAKAMOTO, K. et al., 1997). É possível observar também a presença do grupo perclorato através na banda em 1091 cm^{-1} . A presença de mais de uma banda nesta região indica que o íon perclorato apresenta uma simetria menor que a tetraédrica (T_d), o que se justifica novamente pelas ligações de hidrogênio formadas entre a amida e o perclorato. As principais bandas do espectro estão apresentadas na tabela 5.

Tabela 5: Principais bandas no espectro de Infravermelho do ligante *PABMPA* e dos complexos $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ e $[\text{Cu}(\text{PABMPA})\text{Cl}]\text{Cl}$.

Grupo Funcional	PABMPA $\bar{\nu}$ (cm⁻¹)	$[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ $\bar{\nu}$ (cm⁻¹)	$[\text{Cu}(\text{PABMPA})\text{Cl}]\text{Cl}$ $\bar{\nu}$ (cm⁻¹)
Deformação axial assimétrica de N-H de amidas primárias;	3401	3401; 3325	3440
Deformação axial simétrica de N-H de amidas primárias;	3216	3254; 3197	3274
Deformação axial de C-H aromático;	3062; 3018	3114; 3075	3075; 3037
Deformação axial de C-H alifático;	2928; 2832	2928	2922
Deformação axial de C=O de amidas	1680	1649	1655
Deformação axial de C--C e C--N do anel aromático;	1591; 1475; 1437	1610; 1578; 1482; 1444	1610; 1437
Deformação axial de Cl-O do grupo perclorato	-	1091	-
Deformação angular simétrica fora do plano de C-H do anel aromático.	753	765	765
Deformação angular fora do plano de N-H	644	625	644

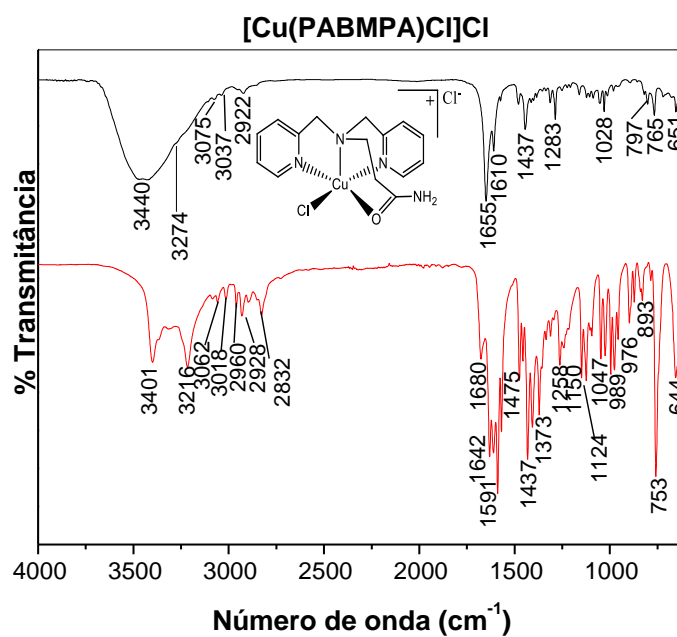
Fonte: O autor, 2020.

Figura 46: Espectro no Infravermelho do ligante *PABMPA* (vermelho) e do complexo $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ (preto).



Fonte: O autor, 2018.

Figura 47: Espectro no Infravermelho do ligante *PABMPA* (vermelho) e do complexo $[\text{Cu}(\text{PABMPA})\text{Cl}]\text{Cl}$ (preto).



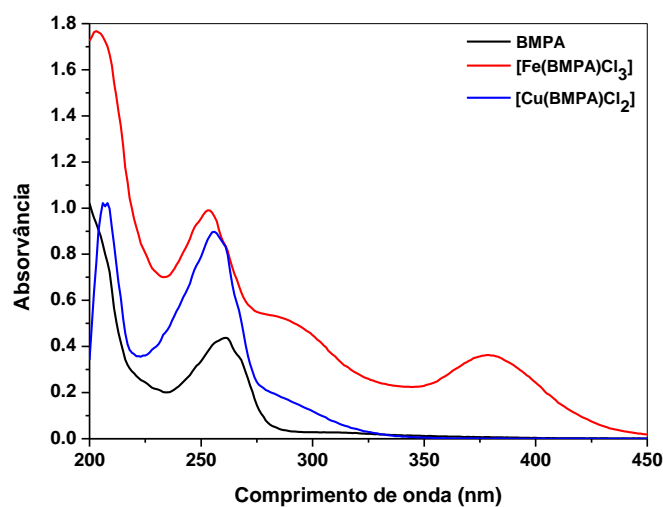
Fonte: O autor, 2018.

4.2.2. Espectroscopia eletrônica na região Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

A espectroscopia eletrônica foi feita na região do ultravioleta e do visível, na faixa de 200 a 900 nm. Esta técnica nos forneceu informações sobre os estados eletrônicos dos complexos. Uma análise do comprimento de onda e do coeficiente de absorvidade molar da banda nos indica que tipo de transição está ocorrendo.

Os espectros eletrônicos de todos os complexos de Fe(III) (figuras 48, 49, 50 e 51) são muito semelhantes, apresentando três bandas cada um na mesma região. A banda em λ_{\max} em torno de 250 nm está presente tanto nos ligantes quanto nos complexos e pode ser atribuída ao processo de transferência de carga intraligante (TCIL) $\pi \rightarrow \pi^*$, da piridina (SILVERSTEIN, R. M., 1991). O valor alto de ϵ (em torno de $1 \times 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) é característico deste tipo de transição (LAWRENCE QUE, JR., 2000). A banda em torno de 300 nm (ϵ em torno de $6 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), que aparece como um ombro nos complexos, é atribuída a transferência de carga metal-ligante (TCML) do ferro(III)- d^5 ou do cobre(II)- d^9 para o orbital vazio π^* da piridina (RODRIGUEZ, M. C, 1997) e a banda em λ_{\max} em torno de 360 nm (ϵ em torno de $4 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) que aparece apenas nos complexos de ferro(III) é devido à transferência de carga ligante-metal (TCLM) do ligante cloreto para o ferro (RODRIGUEZ, M. C., 1996). Os valores ϵ para as bandas estão na faixa deste tipo de transição (HUHEEY, J. E., 1993).

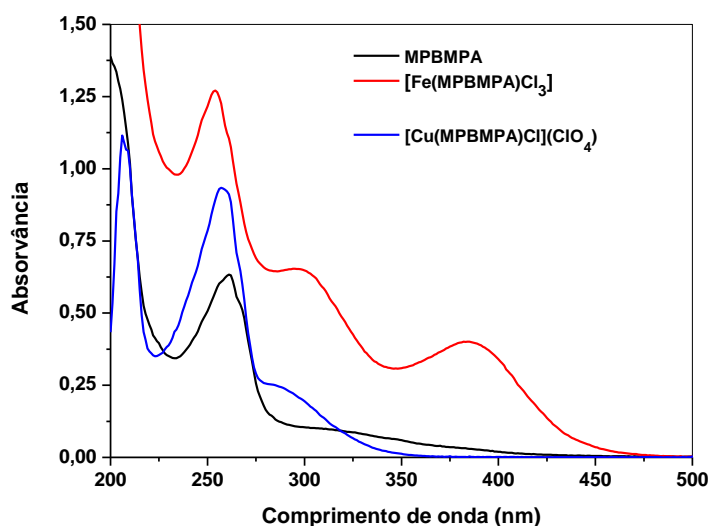
Figura 48: Espectro eletrônico no UV-VIS do ligante *BMPA* (preto) e dos complexos $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ (vermelho) e $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ (azul).



Legenda: Concentração do ligante e dos complexos $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, solvente utilizado: metanol.

Fonte: O autor, 2018.

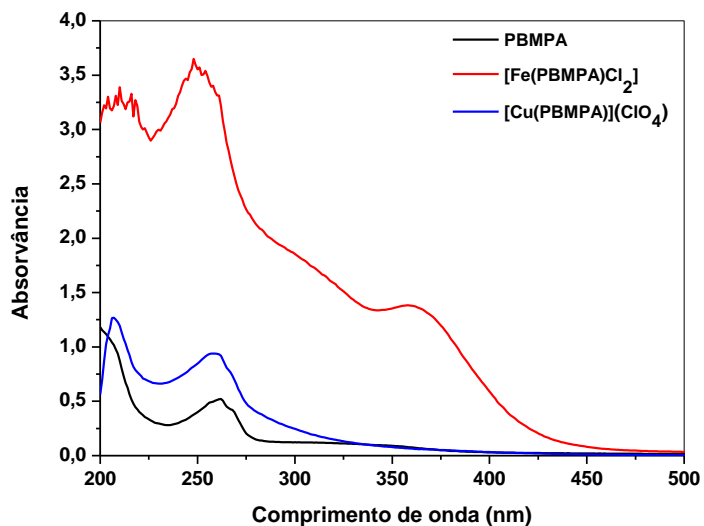
Figura 49: Espectro eletrônico no UV-VIS do ligante *MPBMPA* (preto) e dos complexos $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ (vermelho) e $[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ (azul).



Legenda: Concentração do ligante e dos complexos $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, solvente utilizado: metanol.

Fonte: O autor, 2018.

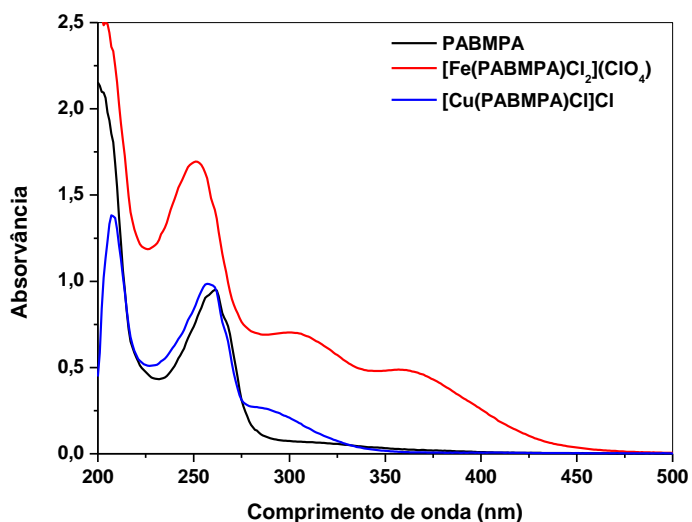
Figura 50: Espectro eletrônico no UV-VIS do ligante *PBMPA* (preto) e dos complexos $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ (vermelho) e $[\text{Cu}(\text{PBMPA})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ (azul).



Legenda: Concentração do ligante e dos complexos $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, solvente utilizado: metanol.

Fonte: O autor, 2018.

Figura 51: Espectro eletrônico no UV-VIS do ligante *PABMPA* (preto) e dos complexos $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ (vermelho) e $[\text{Cu}(\text{PABMPA})\text{Cl}]\text{Cl}$ (azul).

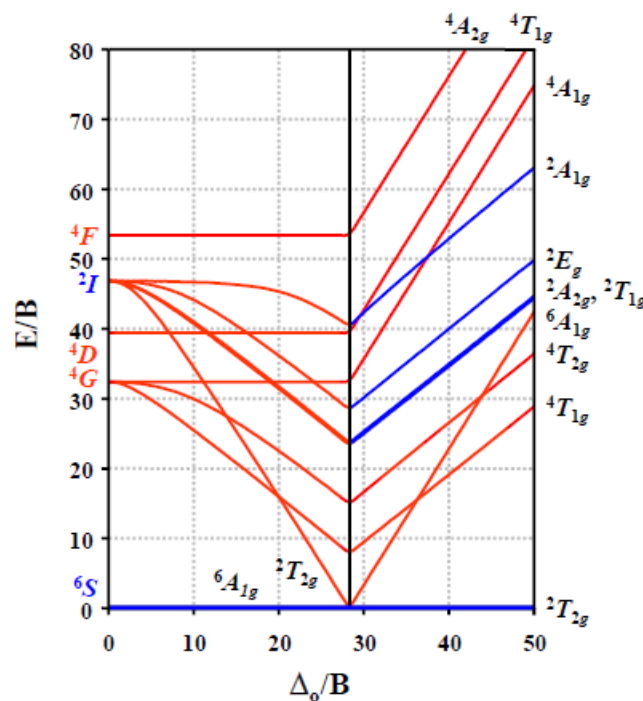


Legenda: Concentração do ligante e dos complexos $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, solvente utilizado: metanol

Fonte: O autor, 2018.

Nos espectros dos complexos de ferro(III) não foi observada nenhuma transição d-d, como era de se esperar. Uma vez que os ligantes oxigenados e cloreto são considerados de alto-spin e, portanto, campo fraco. Caracterização por espectroscopia Mössbauer também confirma a configuração eletrônica Fe(III) alto-spin para estes complexos (Carvalho, 2006b). De acordo com o diagrama de Tanabe-Sugano para íons $d^5 - \text{Fe}^{3+}$ em geometria octaédrica, não há nenhuma transição permitida por spin a partir do estado fundamental ${}^6A_{1g}$ (figura 52).

Figura 52: Diagrama de Tanabe-Sugano (d^5).



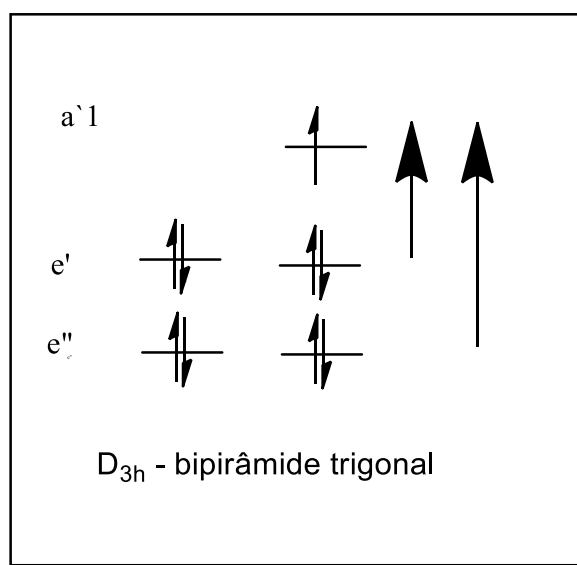
Fonte: SHRIVER, D. F., et al., 2003.

Já nos complexos de cobre(II) se observa a banda em torno de 250 nm atribuída ao processo de transferência de carga intraligante (TCIL) $\pi \rightarrow \pi^*$, da piridina, com valor de \mathcal{E} aproximadamente de $1 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, típico deste tipo de transição. Um ombro em torno de 300 nm é observado, possivelmente TCML ($d \rightarrow \pi^*_{py}$).

Diferentemente dos complexos de ferro(III), uma transição d-d é observada para os complexos de cobre(II) em torno de 680 nm. Como a geometria do complexo contendo o Cu^{+2} é do tipo bipirâmide trigonal, o

diagrama de energia fica como o representado abaixo (figura 53). É observada uma banda larga ($\lambda_{\text{máx}}$ em 695 nm) que pode ser atribuída à excitação do elétron $e'' \rightarrow a_1'$ e $e' \rightarrow a_1'$. Esta largura com o λ indo desde 550 nm a 1000 nm pode ser atribuída ao fato de duas bandas estarem sobrepostas.

Figura 53: Diagrama de energia representando a excitação do elétron $e'' \rightarrow a_1'$ e $e' \rightarrow a_1'$.

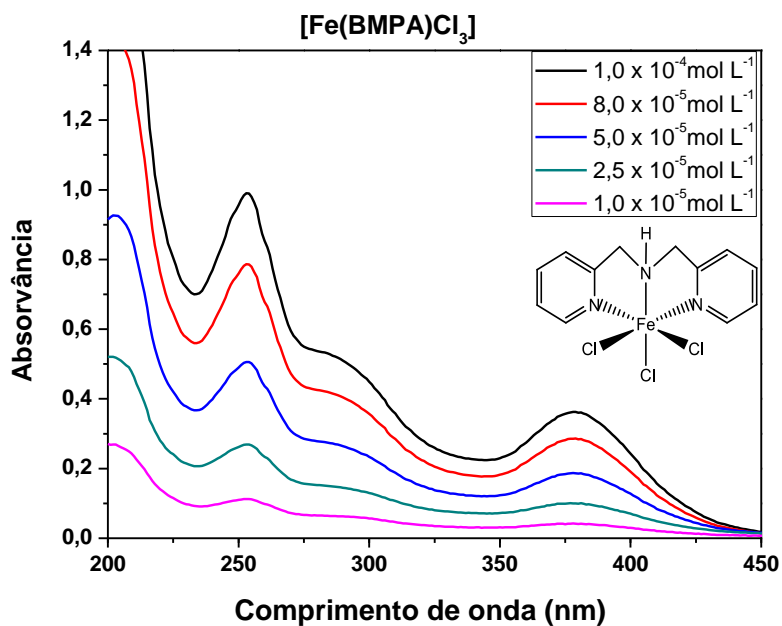


Fonte: O autor, 2018.

4.2.2.1. Complexo de $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$

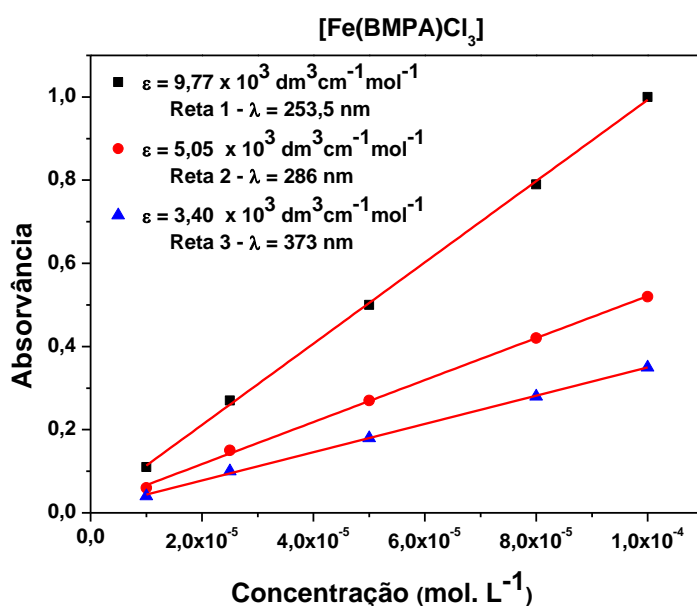
Estão apresentados na figura 54 os espectros de UV-VIS do complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ em diferentes concentrações no solvente acetonitrila. A figura 55 mostra o gráfico de absorvância versus concentração para o cálculo dos valores do coeficiente de absorvidade molar (ϵ) de acordo com a lei de Lambert-Beer ($A = \epsilon b C$). As leis de Lambert-Beer são o fundamento da espectrofotometria. Elas são tratadas simultaneamente, processo no qual a quantidade de luz absorvida ou transmitida por uma determinada solução depende da concentração do soluto e da espessura da solução (SKOOG, D. et al., 2006). Os valores de ϵ são obtidos do coeficiente linear da reta. Os dados obtidos estão representados na tabela 6.

Figura 54: Espectro eletrônico do complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ em acetonitrila.



Fonte: O autor, 2018.

Figura 55: Gráfico de absorvância versus concentração nos diferentes comprimentos de onda do complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ em acetonitrila.



Fonte: O autor, 2018.

Tabela 6: Coeficiente de absorvância molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$.

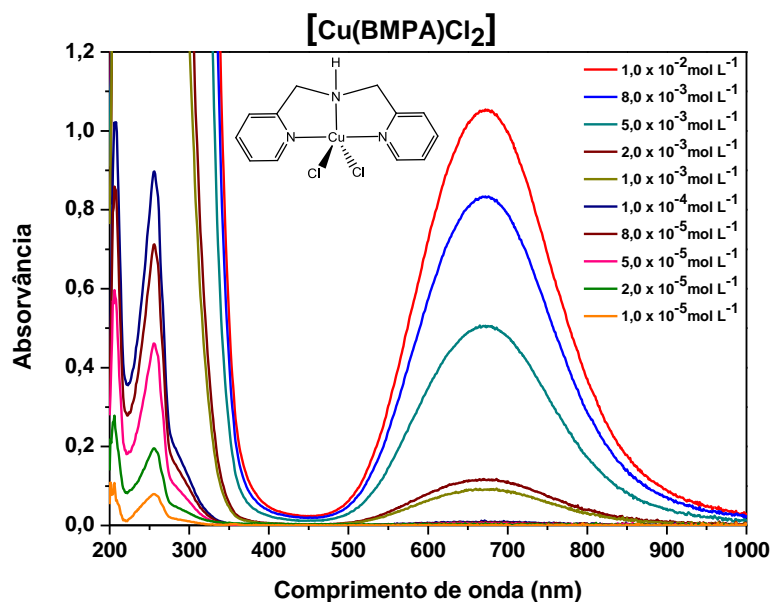
Complexo	λ (nm)	ϵ (dm ³ cm ⁻¹ mol ⁻¹)	Atribuição
[Fe(BMPA)Cl ₃]	253,5	9,77 x 10 ³	TCIL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	286	5,05 x 10 ³	TCML ($d \rightarrow \pi^*_{py}$)
	373	3,40 x 10 ³	TCLM ($p_{Cl^-} \rightarrow d$)

Fonte: O autor, 2020.

4.2.2.2. Complexo [Cu(BMPA)Cl₂]

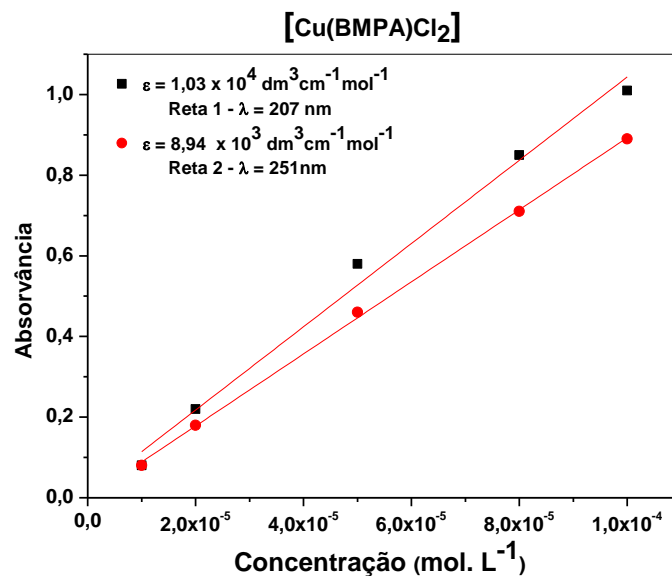
Estão apresentados na figura 56 os espectros de UV-VIS do complexo [Cu(BMPA)Cl₂] em diferentes concentrações. As figuras 57 e 58 mostram os gráficos de absorvância versus concentração para o cálculo dos valores do coeficiente de absorvidade molar de acordo com a lei de Lambert-Beer. Os dados obtidos estão representados na tabela 7.

Figura 56: Espectro eletrônico do complexo [Cu(BMPA)Cl₂] em metanol.



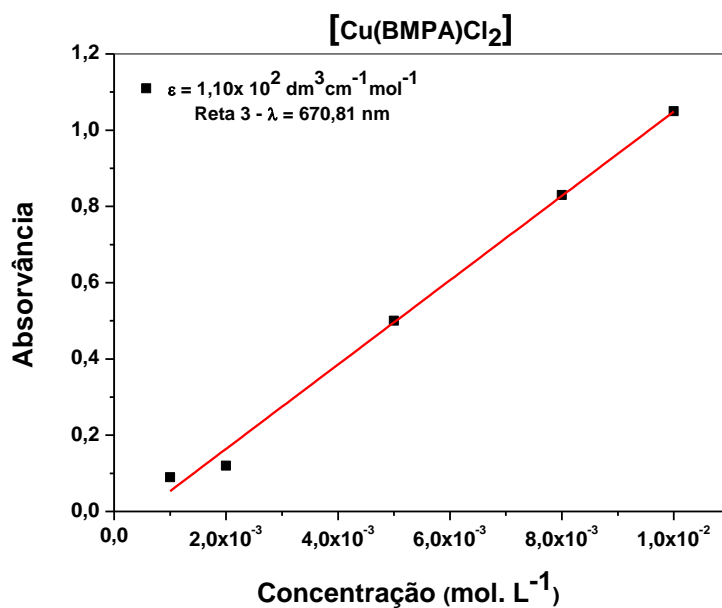
Fonte: O autor, 2018.

Figura 57: Gráfico de absorvância versus concentração nos diferentes comprimentos de onda do complexo [Cu(BMPA)Cl₂] em acetonitrila.



Fonte: O autor, 2018.

Figura 58: Gráfico de absorvância versus concentração nos diferentes comprimentos de onda do complexo [Cu(BMPA)Cl₂] em metanol.



Fonte: O autor, 2018.

Tabela 7: Coeficiente de absorvância molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo [Cu(BMPA)Cl₂].

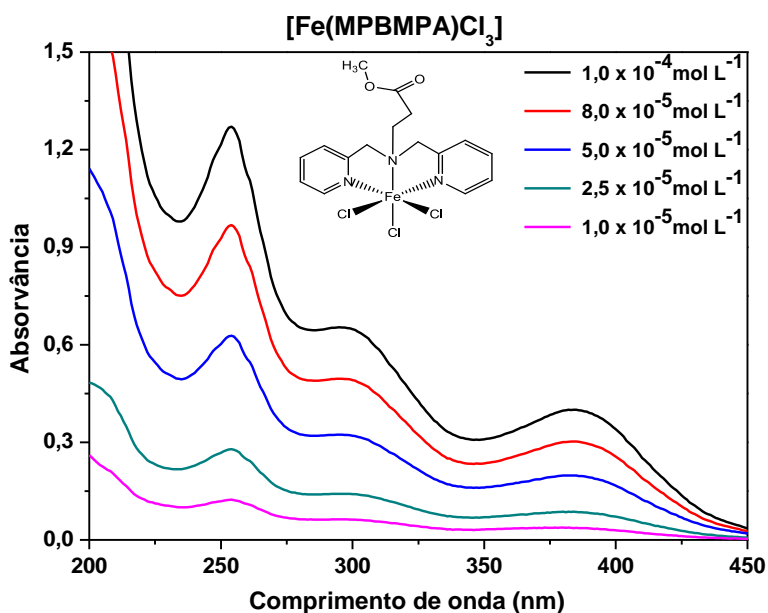
Complexo	λ (nm)	ϵ (dm ³ cm ⁻¹ mol ⁻¹)	Atribuição
[Cu(BMPA)Cl ₂]	251	1,83 x 10 ⁴	TCIL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	671	1,10 x 10 ²	d-d

Fonte: O autor, 2020.

4.2.2.3. Complexo [Fe(MPBMPA)Cl₃]

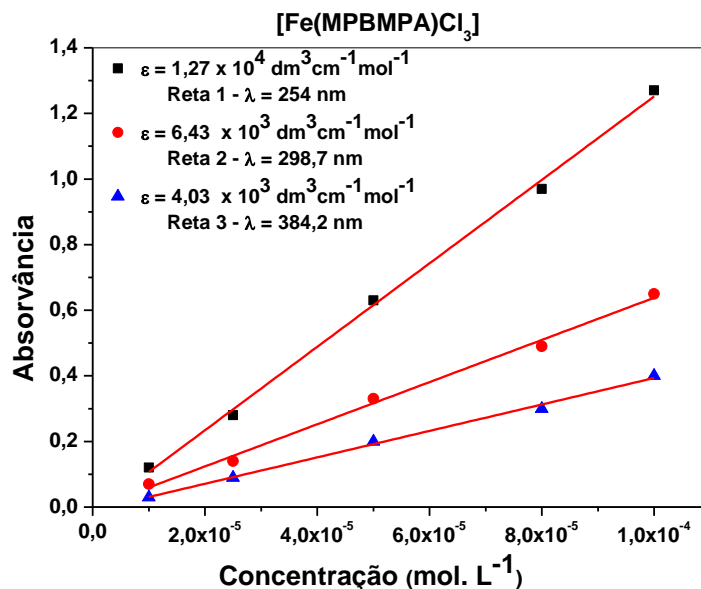
Estão apresentados na figura 59 os espectros de UV-VIS do complexo [Fe(MPBMPA)Cl₃] em diferentes concentrações. A figura 60 mostra os gráficos de absorvância versus concentração para o cálculo dos valores do coeficiente de absorvidade molar de acordo com a lei de Lambert-Beer. Os dados obtidos estão representados na tabela 8.

Figura 59: Espectro eletrônico do complexo [Fe(MPBMPA)Cl₃] em acetonitrila.



Fonte: O autor, 2018.

Figura 60: Gráfico de absorvância versus concentração nos diferentes comprimentos de onda do complexo [Fe(MPBMPA)Cl₃] em acetonitrila.



Fonte: O autor, 2018.

Tabela 8: Coeficiente de absorvância molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo [Fe(MPBMPA)Cl₃].

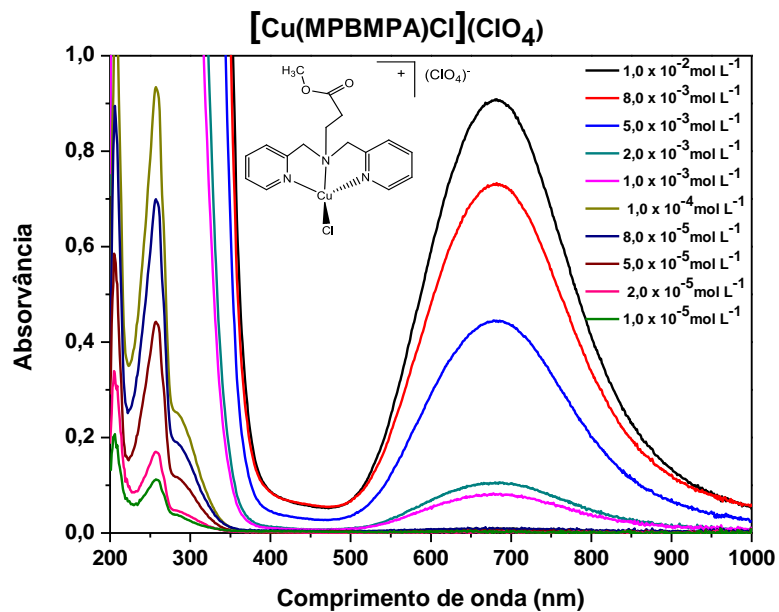
Complexo	λ (nm)	ε (dm ³ cm ⁻¹ mol ⁻¹)	Atribuição
[Fe(MPBMPA)Cl ₃]	254	1,27 x 10 ⁴	TCIL (π→π*)
	299	6,43 x 10 ³	TCML (d→π* _{py})
	384	4,03 x 10 ³	TCLM (p _{Cl} →d)

Fonte: O autor, 2020.

4.2.2.4. Complexo [Cu(MPBMPA)Cl](ClO₄)

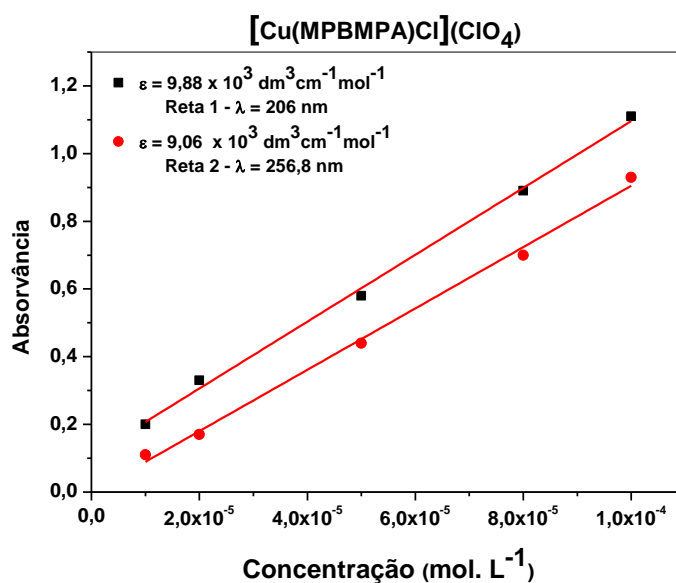
Estão apresentados na figura 61 os espectros de UV-VIS do complexo [Cu(MPBMPA)Cl](ClO₄) em diferentes concentrações. A figura 62 e 63 mostram os gráficos de absorvância versus concentração para o cálculo dos valores do coeficiente de absorvância molar de acordo com a lei de Lambert-Beer. Os dados obtidos estão representados na tabela 9.

Figura 61: Espectro eletrônico do complexo [Cu(MPBMPA)Cl](ClO₄) em metanol.

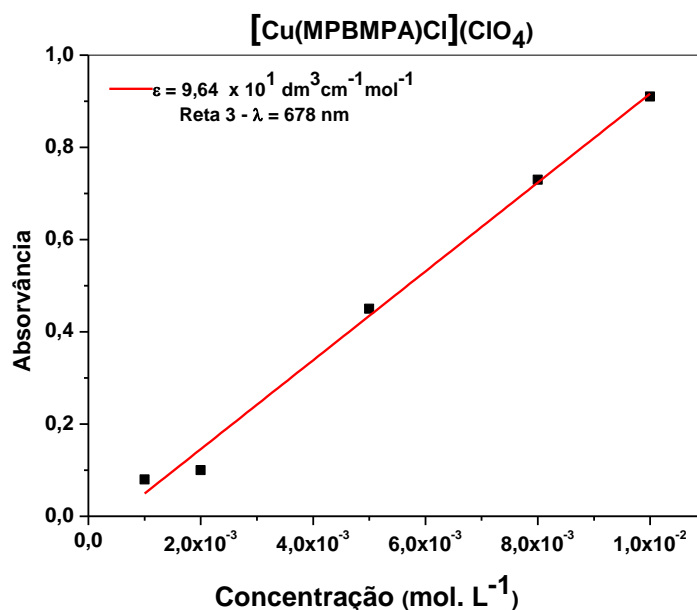


Fonte: O autor, 2018.

Figura 62 e 63: Coeficiente de absorvidade molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo [Cu(MPBMPA)Cl](ClO₄).



Fonte: O autor, 2018.



Fonte: O autor, 2018.

Tabela 9: Coeficiente de absorvidade molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo [Cu(MPBMPA)Cl](ClO₄).

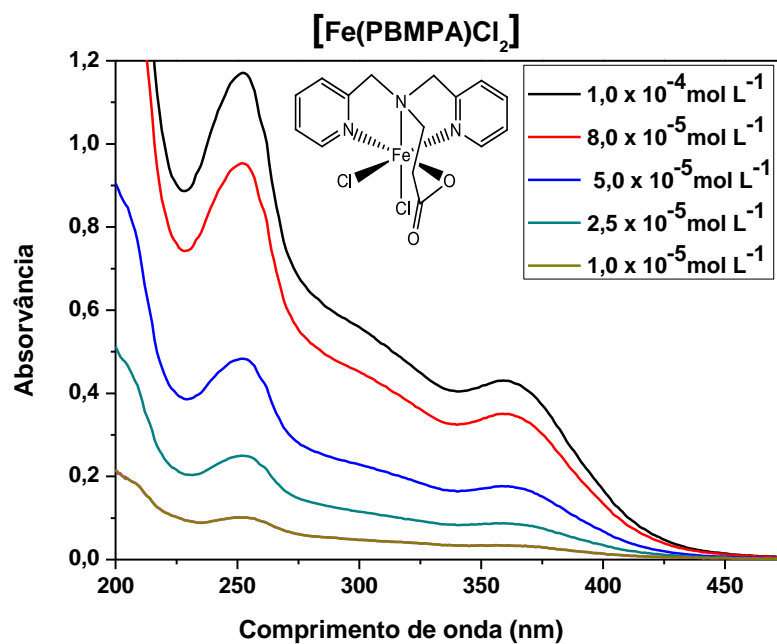
Complexo	λ (nm)	ϵ (dm ³ cm ⁻¹ mol ⁻¹)	Atribuição
[Cu(MPBMPA)Cl](ClO ₄)	257	$9,06 \times 10^3$	TCML ($d \rightarrow \pi^*_{py}$)
	678	$9,64 \times 10^1$	d-d

Fonte: O autor, 2020.

4.2.2.5. Complexo [Fe(PBMPA)Cl₂]

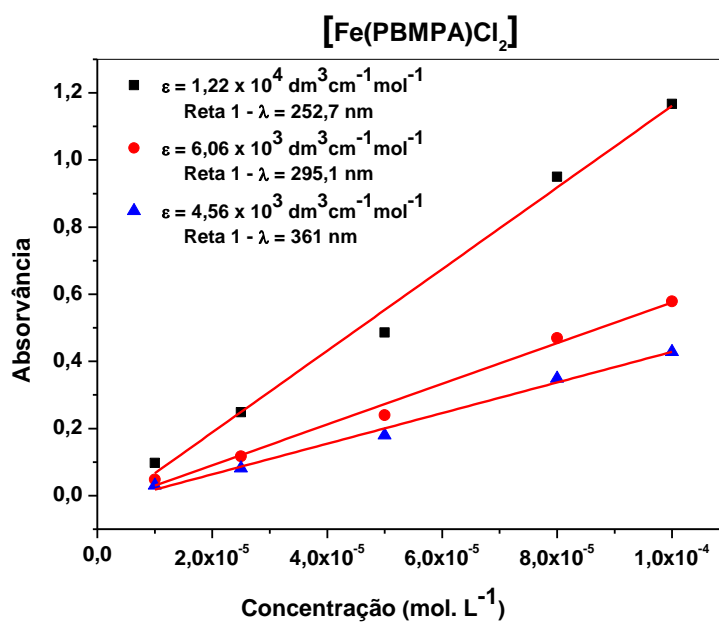
Estão apresentados na figura 64 os espectros de UV-VIS do complexo [Fe(PBMPA)Cl₂] em diferentes concentrações. A figura 65 mostra o gráfico de absorvância versus concentração para o cálculo dos valores do coeficiente de absorvidade molar de acordo com a lei de Lambert-Beer. Os dados obtidos estão representados na tabela 10.

Figura 64: Espectro eletrônico do complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ em acetonitrila.



Fonte: O autor, 2018.

Figura 65: Coeficiente de absorvidade molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$.



Fonte: O autor, 2018.

Tabela 10: Coeficiente de absorvidade molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$.

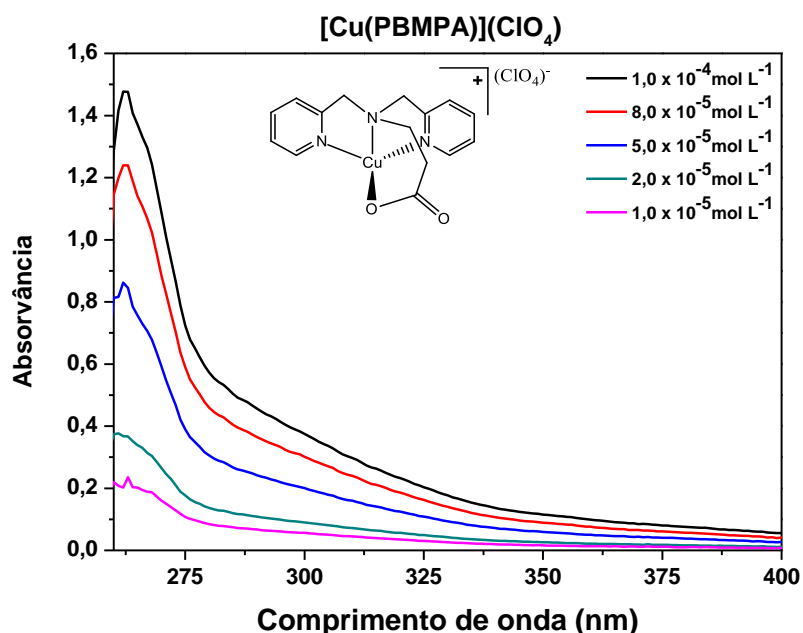
Complexo	λ (nm)	ϵ ($\text{dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)	Atribuição
$[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$	253	$1,22 \times 10^4$	TCIL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	295	$6,06 \times 10^3$	TCML ($d \rightarrow \pi^*_{py}$)
	361	$4,56 \times 10^3$	TCLM ($p_{\text{Cl}} \rightarrow d$)

Fonte: O autor, 2020.

4.2.2.6. Complexo $[\text{Cu}(\text{PBMPA})](\text{ClO}_4)$

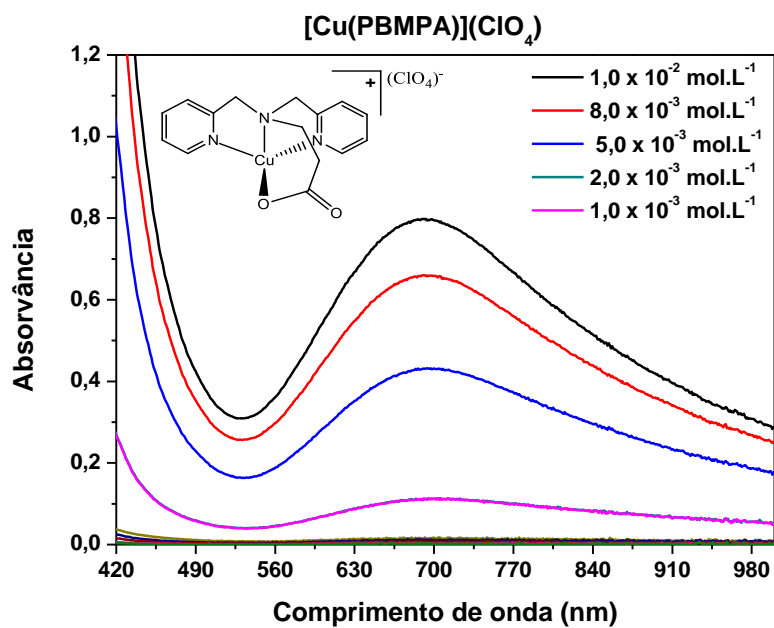
Estão apresentados na figura 66 e 67 os espectros de UV-VIS do complexo $[\text{Cu}(\text{PBMPA})](\text{ClO}_4)$ em diferentes concentrações. As figuras 68 e 69 mostram os gráficos de absorvância versus concentração para o cálculo dos valores do coeficiente de absorvidade molar de acordo com a lei de Lambert-Beer. Os dados obtidos estão representados na tabela 11.

Figura 66: Espectro eletrônico do complexo $[\text{Cu}(\text{PBMPA})](\text{ClO}_4)$ em metanol



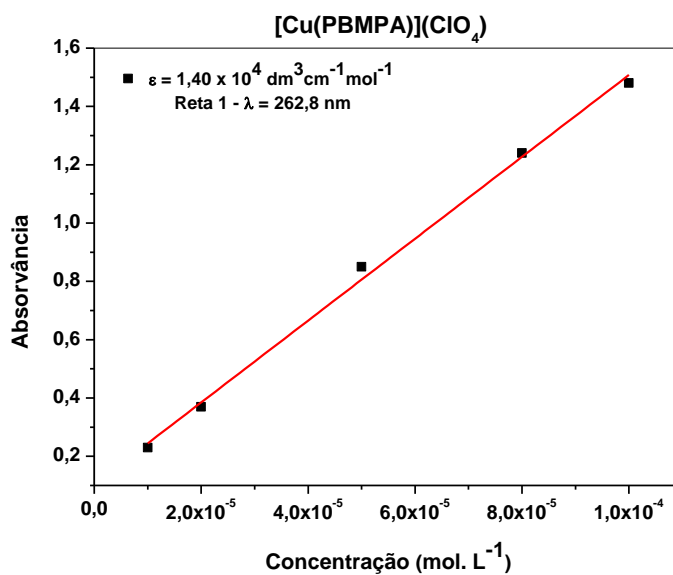
Fonte: O autor, 2018.

Figura 67: Espectro eletrônico do complexo $[\text{Cu}(\text{PBMPA})](\text{ClO}_4)$ em DMSO.

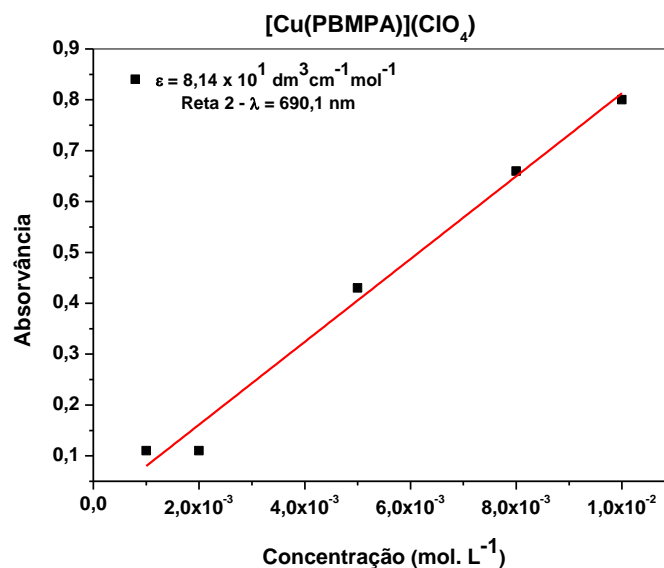


Fonte: O autor, 2018.

Figura 68 e 69: Coeficiente de absorvidade molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo $[\text{Cu}(\text{PBMPA})](\text{ClO}_4)$.



Fonte: O autor, 2018.



Fonte: O autor, 2018.

Tabela 11: Coeficiente de absorvância molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo [Cu(PBMPA)](ClO₄).

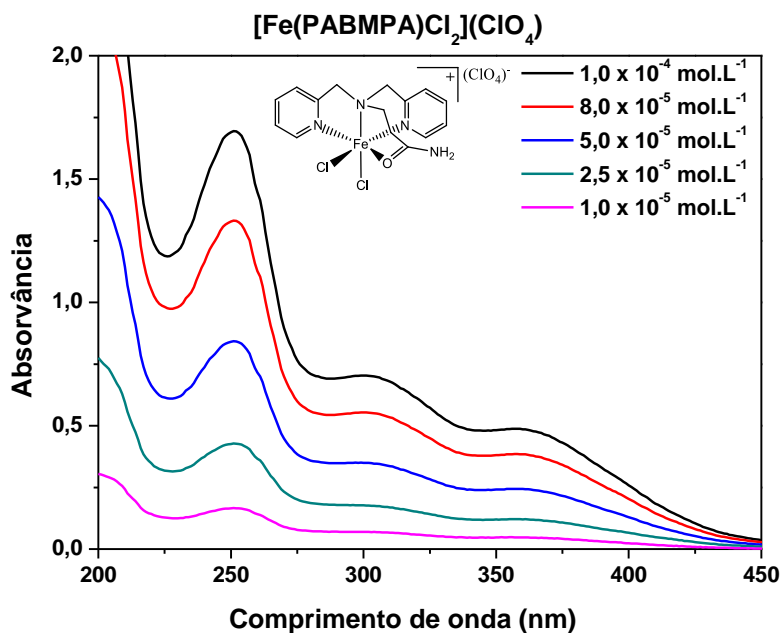
Complexo	λ (nm)	ϵ (dm ³ cm ⁻¹ mol ⁻¹)	Atribuição
[Cu(PBMPA)](ClO ₄)	263	$1,40 \times 10^4$	TCML (d → π^*_{py})
	690	$8,14 \times 10^1$	d-d

Fonte: O autor, 2020.

4.2.2.7. Complexo [Fe(PABMPA)Cl₂](ClO₄)

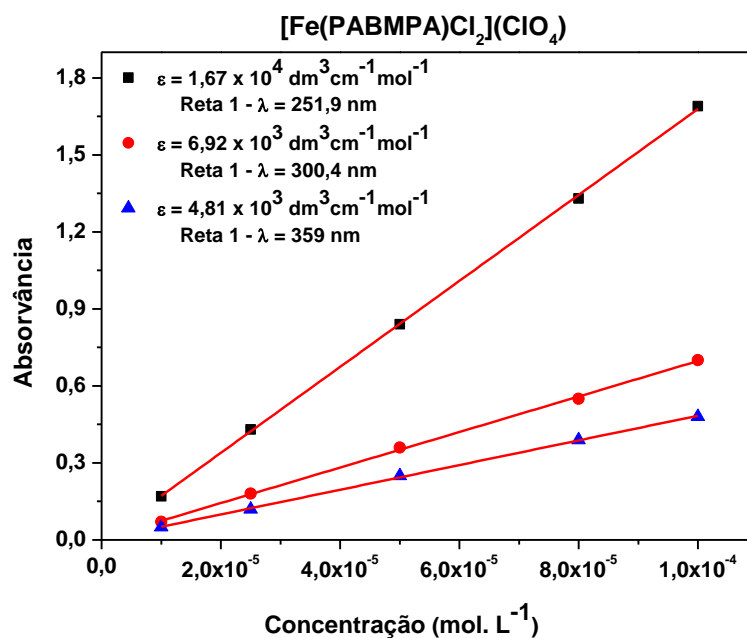
Estão apresentados na figura 70 os espectros de UV-VIS do complexo [Fe(PABMPA)Cl₂](ClO₄) em diferentes concentrações. A figura 71 mostra os gráficos de absorvância versus concentração para o cálculo dos valores do coeficiente de absorvância molar de acordo com a lei de Lambert-Beer. Os dados obtidos estão representados na tabela 12.

Figura 70: Espectro eletrônico do complexo $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ em acetona nitrila.



Fonte: O autor, 2018.

Figura 71: Coeficiente de absorvidade molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$.



Fonte: O autor, 2018.

Tabela 12: Coeficiente de absorvidade molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$.

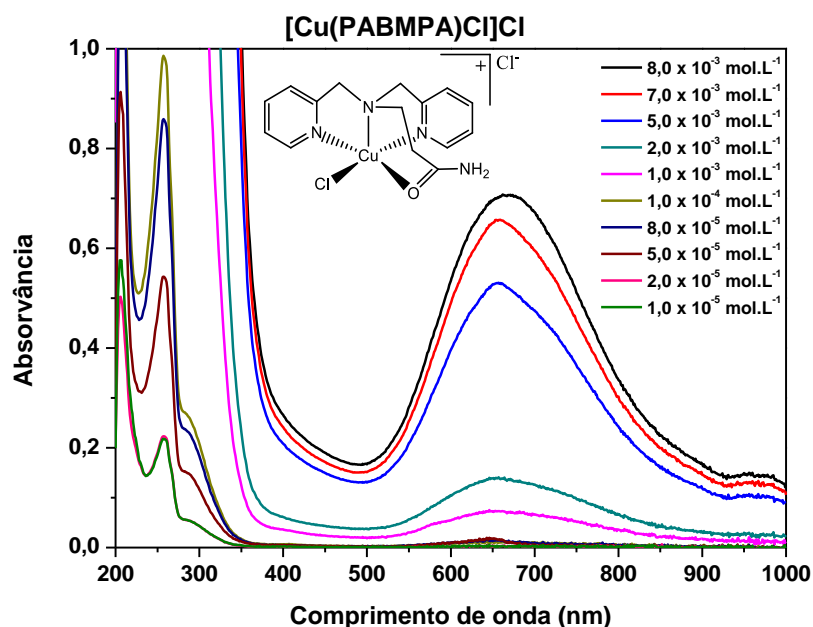
Complexo	λ (nm)	ϵ ($\text{dm}^3 \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	Atribuição
$[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$	252	$1,67 \times 10^4$	TCIL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	300	$6,92 \times 10^3$	TCML ($d \rightarrow \pi^*_{py}$)
	359	$4,81 \times 10^3$	TCLM ($p_{\text{Cl}^-} \rightarrow d$)

Fonte: O autor, 2020.

4.2.2.8. Complexo $[\text{Cu}(\text{PABMPA})\text{Cl}]\text{Cl}$

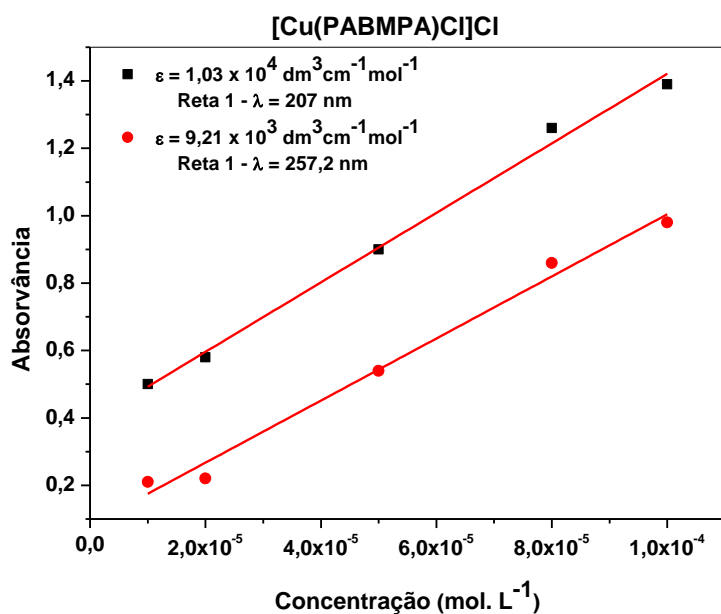
Estão apresentados na figura 72 os espectros de UV-VIS do complexo $[\text{Cu}(\text{PABMPA})\text{Cl}]\text{Cl}$ em diferentes concentrações. As figuras 73 e 74 mostram os gráficos de absorvância versus concentração para o cálculo dos valores do coeficiente de absorvidade molar de acordo com a lei de Lambert-Beer. Os dados obtidos estão representados na tabela 13.

Figura 72: Espectro eletrônico do complexo $[\text{Cu}(\text{PABMPA})\text{Cl}]\text{Cl}$ em metanol.

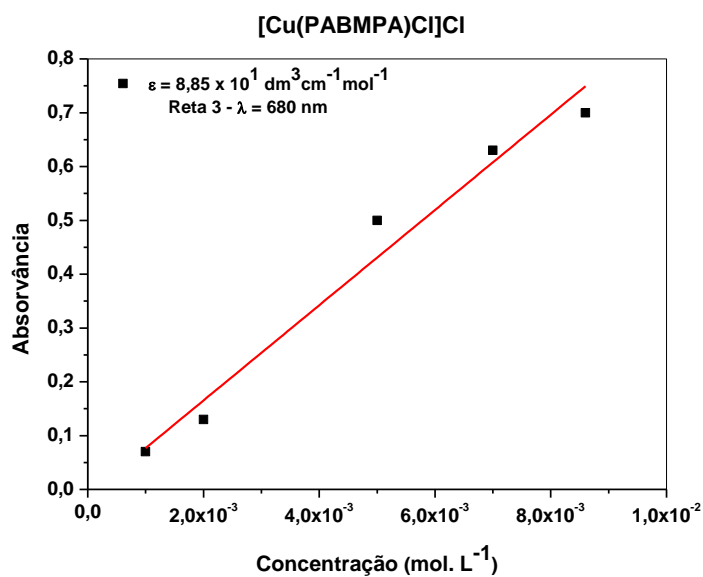


Fonte: O autor, 2018.

Figura 73 e 74: Coeficiente de absorvidade molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo [Cu(PABMPA)Cl]Cl



Fonte: O autor, 2018.



Fonte: O autor, 2018.

Tabela 13: Coeficiente de absorvidade molar e atribuição das transições eletrônicas do complexo [Cu(PABMPA)Cl]Cl.

Complexo	λ (nm)	ϵ (dm ³ cm ⁻¹ mol ⁻¹)	Atribuição
[Cu(PABMPA)Cl]Cl	257	$9,21 \times 10^3$	TCML ($d \rightarrow \pi^*_{py}$)
	680	$8,85 \times 10^1$	d-d

Fonte: O autor, 2020.

4.2.3. Espectrometria de massas de alta resolução por spray de elétrons e analisador quadrupolo-tempo de voo (ESI-MS-Q-TOF)

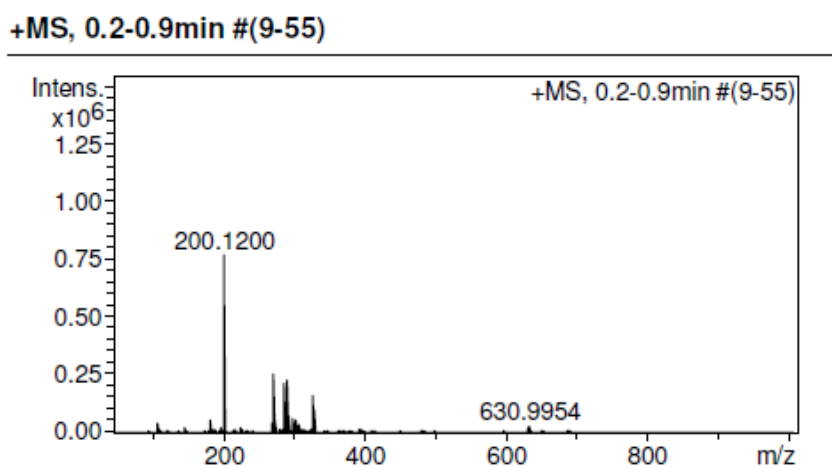
Os complexos foram analisados por espectrometria de massas por spray de elétrons com a finalidade de verificar as espécies presentes em solução. As análises foram feitas em solução 1:1 (MeOH:H₂O) a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e todos os picos relatados estão de acordo com as estruturas propostas para os complexos.

Em todos os espectros foi possível observar espécies mononucleares, onde perde-se um íon cloreto formando um complexo de carga +1. Além disso, também foram observados dímeros formados a partir de 2 unidades do complexo.

4.2.3.1. Complexo de [Fe(BMPA)Cl₃]

Está apresentado na figura 75 o espectro de massas (+)ESI-MS-Q-TOF do complexo [Fe(BMPA)Cl₃] em 1:1 (MeOH:H₂O) a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

Figura 75: Espectro de massas (+)ESI-MS-Q-TOF do complexo [Fe(BMPA)Cl₃].

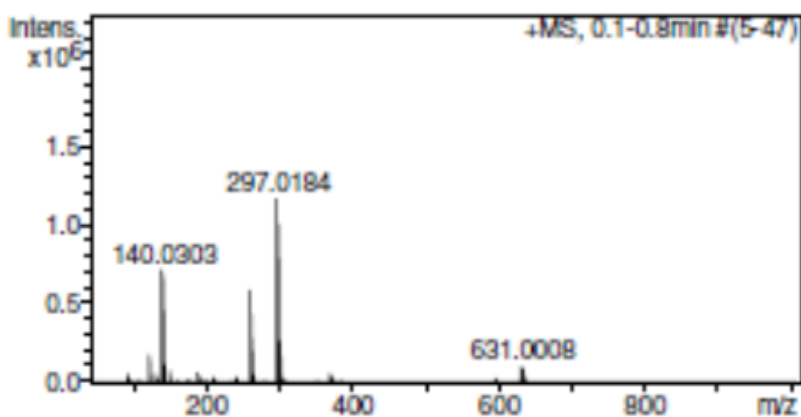


(+)ESI-MS-Q-TOF: *m/z.* 324,9861: [Fe^{III}(BMPA)Cl₂]⁺; *m/z.* 630,9954: [Fe^{III}₂(BMPA)₂Cl₃O].

4.2.3.2. Complexo de [Cu(BMPA)Cl₂]

Estão apresentados na figura 76 o espectro de massas (+)ESI-MS-Q-TOF do complexo [Cu(BMPA)Cl₂] em 1:1 (MeOH:H₂O) a 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹.

Figura 76: Espectro de massas (+)ESI-MS-Q-TOF do complexo [Cu(BMPA)Cl₂]

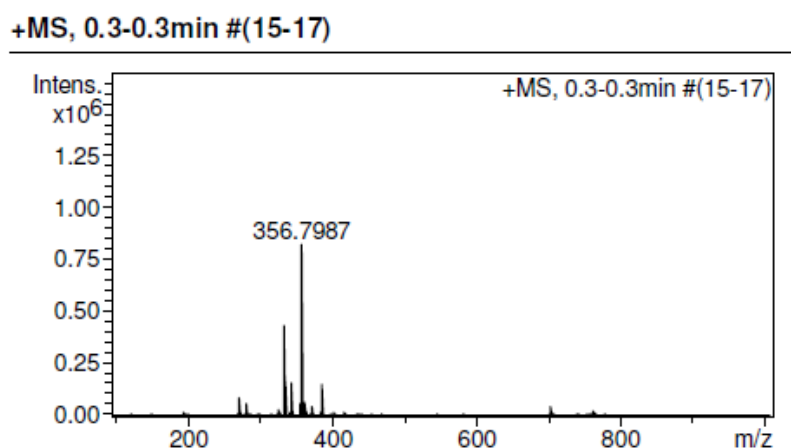


(+)ESI-MS-Q-TOF: *m/z.* 631,0008 [Cu₂(BMPA)₂Cl₃]⁺; *m/z.* 297,0184 [Cu(BMPA)Cl]⁺; 261,0393 [Cu(BMPA)]⁺.

4.2.3.3. Complexo [Fe(MPBMPA)Cl₃]

Estão apresentados na figura 77 o espectro de massas (+)ESI-MS-Q-TOF do complexo [Fe(MPBMPA)Cl₃] em 1:1 (MeOH:H₂O) a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

Figura 77: Espectro de massas (+)ESI-MS-Q-TOF do complexo [Fe(MPBMPA)Cl₃]

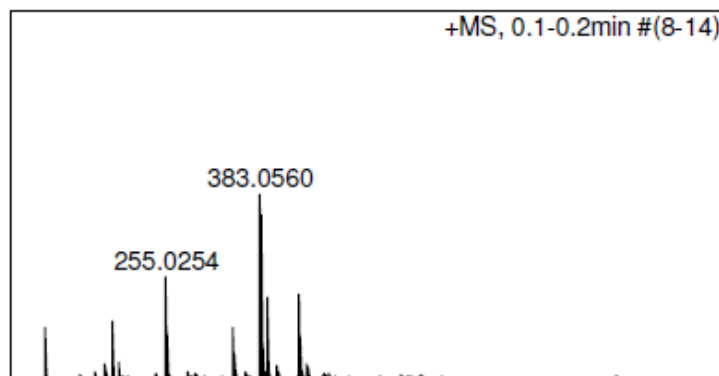


(+)ESI-MS-Q-TOF:: *m/z*: 356,7987 [Fe(MPBMPA)O]; *m/z*: 415,2027 [Fe(MPBMPA)Cl₂]⁺

4.2.3.4. Complexo [Cu(MPBMPA)Cl](ClO₄)

Estão apresentados na figura 78 o espectro de massas (+)ESI-MS-Q-TOF do complexo [Cu(MPBMPA)Cl](ClO₄) em 1:1 (MeOH:H₂O) a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

Figura 78: Espectro de massas (+)ESI-MS-Q-TOF do complexo [Cu(MPBMPA)Cl](ClO₄).

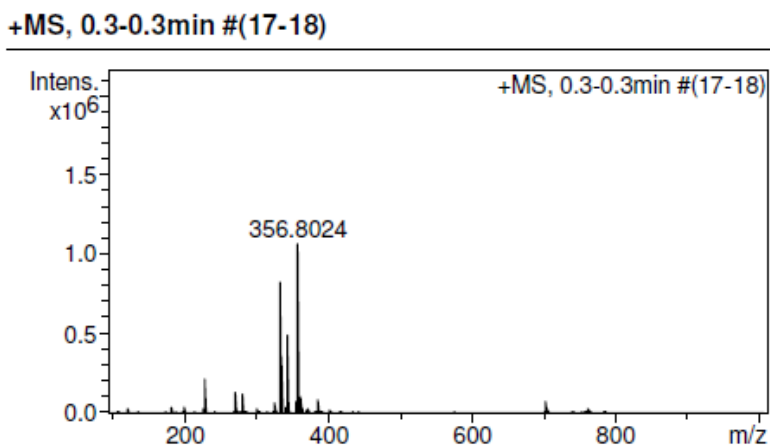


(+)ESI-MS-Q-TOF: m/z : 383,046 [Cu(MPBMPA)Cl]⁺, m/z : 348,0849 [Cu(MPBMPA)]⁺

4.2.3.5. Complexo [Fe(PBMPA)Cl₂]

Estão apresentados na figura 79 o espectro de massas (+)ESI-MS-Q-TOF do complexo [Fe(PBMPA)Cl₂] em 1:1 (MeOH:H₂O) a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

Figura 79: Espectro de massas (+)ESI-MS-Q-TOF do complexo [Fe(PBMPA)Cl₂].

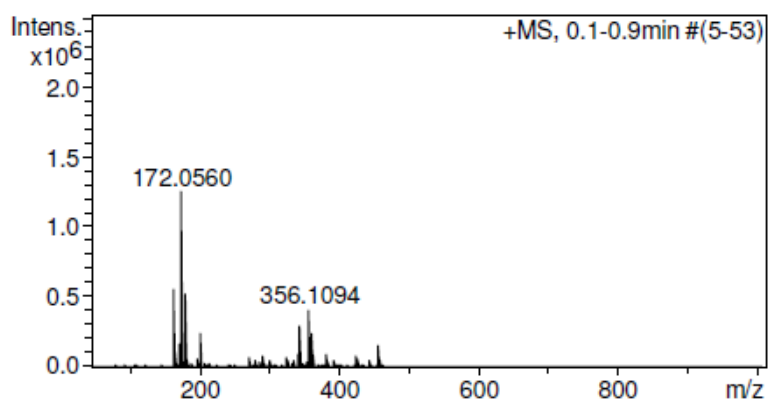


(+)ESI-MS-Q-TOF: m/z : 334,2913 [Fe₂(PBMPA)₂O]⁺², m/z : 360,7497 [Fe(PBMPA)Cl]⁺.

4.2.3.6. Complexo [Fe(PABMPA)Cl₂](ClO₄)

Estão apresentados na figura 80 o espectro de massas (+)ESI-MS-Q-TOF do complexo [Fe(PABMPA)Cl₂](ClO₄) em 1:1 (MeOH:H₂O) a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

Figura 80: Espectro de massas (+)ESI-MS-Q-TOF do complexo [Fe(PABMPA)Cl₂](ClO₄)

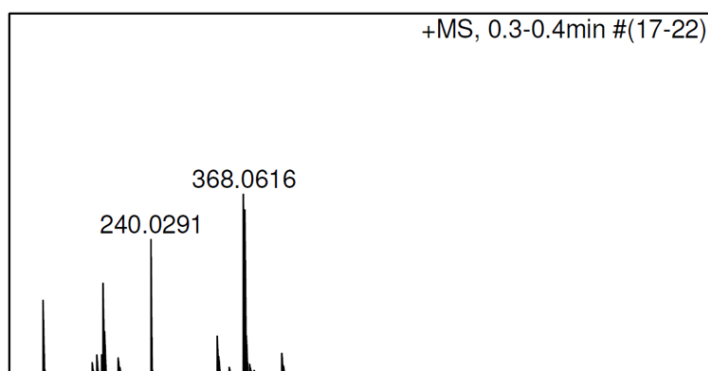
+MS, 0.1-0.9min #(5-53)

ESI-MS-Q-TOF(+): m/z : 456,0697 $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{ClO}_4]^+$; m/z : 356,1094 $[\text{Fe}(\text{PABMPA})]^+$.

4.2.3.7. Complexo $[\text{Cu}(\text{PABMPA})\text{Cl}]\text{Cl}$

Estão apresentados na figura 81 o espectro de massas (+)ESI-MS-Q-TOF do complexo $[\text{Cu}(\text{PABMPA})\text{Cl}]\text{Cl}$ em 1:1 (MeOH:H₂O) a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

Figura 81: Espectro de massas (+)ESI-MS-Q-TOF do complexo $[\text{Cu}(\text{PABMPA})\text{Cl}]\text{Cl}$.

+MS, 0.3-0.4min #(17-22)

ESI-MS-Q-TOF(+): m/z : 368.0616 $[\text{Cu}(\text{PABMPA})\text{Cl}]^+$; m/z : 356,1094 $[\text{Fe}(\text{PABMPA})]^+$.

4.2.4. Condutivimetria

As análises de condutivimetria dos complexos de ferro(III) foram realizadas no solvente acetonitrila, enquanto dos complexos de cobre(II) foram realizados em metanol, isso ocorreu devido à baixa solubilidade dos complexos

de Cu em acetonitrila. Ambas as soluções foram preparadas na concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Os valores encontrados permitiram determinar a que tipo de eletrólito pertence cada complexo, segundo dados da literatura (tabela 14). De acordo com os valores de condutividade apresentados na tabela abaixo, os complexos **1**, **2** e **3** são compostos neutros, os complexos **4**, **5**, **6** e **7** são eletrólitos 1:1 e o **8** é eletrólito 2:1.

Tabela 14: Resumo das faixas esperadas para complexos com tipos de eletrólitos diferentes a $10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ nos solventes orgânicos mais comuns ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{ mols}^{-1}$).

Tipo de eletrólito	1:1	2:1	3:1	4:1
Acetonitrila	120-160	220-300	340-420	500
Metanol	80-115	160-220	290-350	450

Fonte: GEARY, W. J., 1971.

O alto valor de condutividade obtido para os complexos **5** e **8** pode estar relacionado ao fato do íon cloreto (Cl^-) ser lábil, e possivelmente se dissociar mais facilmente nos complexos de Cu do que nos de Fe. De acordo com a estrutura proposta, o complexo **5** por apresentar a geometria bipirâmide de base quadrada, apresenta cinco ligantes coordenados, com uma ligação Cu-Cl alongada, de acordo com a estrutura de raios-X de monocristal publicada (NIKLAS, N. et al., 2004). A condutividade elétrica relativamente alta (Tabela 15) para um complexo neutro confirma a labilidade e a coordenação fraca do ligante cloreto (GEARY, W.J., 1971). Isso também é visualizado no complexo **8**, em que deveria ser eletrólito 1:1, mas foi encontrado 2:1 (CARVALHO, S.S.F. et al., 2020).

Tabela 15: Valores de Condutividade para os complexos estudados.

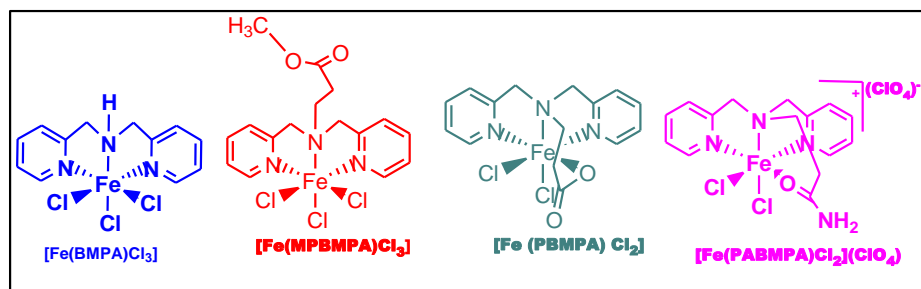
Nº	Complexo	Condutividade ($\mu\text{S. cm}^{-1}$)	Tipo de Eletrólito	Solvente
1	[Fe(BMPA)Cl ₃]	22,5	Neutro	Acetonitrila
2	[Fe(MPBMPA)Cl ₃]	32,1	Neutro	Acetonitrila
3	[Fe(PBMPA)Cl ₂]	25,5	Neutro	Acetonitrila
4	[Fe(PABMPA)Cl ₂](ClO ₄)	180,7	Eletrólito 1:1	Acetonitrila
5	[Cu(BMPA)Cl ₂]	88,4	Eletrólito 1:1	Metanol
6	[Cu(MPBMPA)Cl](ClO ₄)	116,4	Eletrólito 1:1	Metanol
7	[Cu(PBMPA)](ClO ₄)	88,9	Eletrólito 1:1	Metanol
8	[Cu(PABMPA)Cl]Cl	174,4	Eletrólito 2:1	Metanol

Fonte: O autor, 2020.

4.3. Degradação de Corantes pelo sistema Fenton catalisada pelos complexos de Ferro(III)

Após o preparo e caracterização dos catalisadores, os mesmos foram aplicados na degradação dos corantes (figura 82) alaranjado de metila, azul de metileno, vermelho do Congo, violeta cristal e Rodamina B, pelo sistema Fenton homogêneo.

Figura 82: Estrutura dos complexos de Ferro(III) estudados.



Fonte: O autor, 2019.

4.3.1. Degradação e Estudo Cinético do Corante Alaranjado de Metila (ALM)

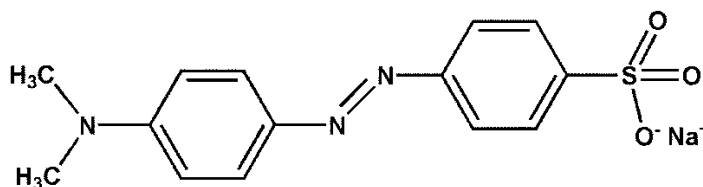
A partir do espectro eletrônico na região UV-VIS (Figura 84 – curva preta pontilhada) do Alaranjado de metila (figura 83) é possível observar duas bandas principais em $\lambda_{\max} = 272 \text{ nm}$ e $\lambda_{\max} = 464 \text{ nm}$ e dois ombros em torno de 320 e 220 nm. A forte banda de absorção em 464 nm é originada de uma estrutura conjugada formada pela ligação azo sob forte influência do grupo elétron doador dimetilamino e a banda em 270 nm é atribuída a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ proveniente de anéis aromáticos (Fan et al., 2009). A banda em $\lambda_{\max} = 464 \text{ nm}$ apresenta valor de ϵ de $2,30 \times 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (TROTTE., N.S.F.et al., 2016). A ordem de grandeza do ϵ é compatível com transição por transferência de carga. Esta banda é a usualmente escolhida para os estudos de acompanhamento da descoloração do corante.

Fixou-se a concentração de corante em $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ para os estudos posteriores de degradação, pois nessa concentração a absorvância em 464 nm está em torno de 1,6. Desta forma é possível observar de forma satisfatória a degradação do corante ao longo do tempo pelo decaimento gradativo da banda, dentro do limite de linearidade da lei de Lambert-Beer (eq.20)

$$A = \epsilon \cdot c \cdot b$$

(20)

Figura 83: Estrutura química do corante Alaranjado de Metila.

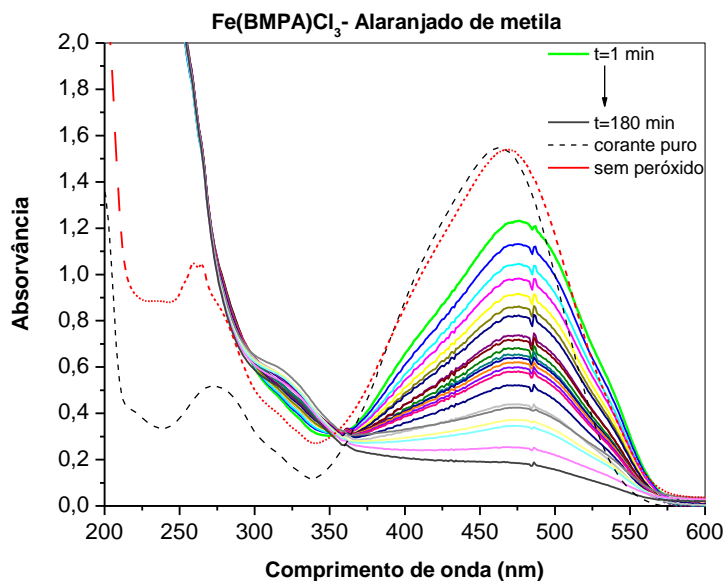


Fonte: O autor, 2019.

A Figura 54 mostra a reação de degradação do corante alaranjado de metila catalisada pelo complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ em presença de peróxido de hidrogênio. O espectro UV-VIS mostra a diminuição da banda de absorção em 475 nm. Logo após o início da reação, a coloração da solução de alaranjado de metila diminui gradativamente de intensidade com o tempo, o que se atribui a destruição do grupo cromóforo pela ruptura da ligação azo, levando a produtos oxidados incolores (N.CHAHBANE, D.L. et al., 2007).

Pequenas alterações nos espectros dos corantes foram observadas após a adição dos complexos, indicando fraca coordenação com o centro de ferro(III). Entretanto, após a adição de H_2O_2 , observou-se um deslocamento considerável na banda azo, sugerindo mudanças estruturais sutis no corante alaranjado de metila.

Figura 84: Espectro de absorção na região UV-Vis utilizando o complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ como catalisador na degradação do corante alaranjado de metila em 180 minutos de reação



Fonte: O Autor, 2020.

Os quatro complexos sintetizados foram utilizados como catalisadores na degradação oxidativa do corante alaranjado de metila por 180 minutos (tabela 1). A figura 85 mostra o decaimento da banda azo dos quatro complexos utilizados, percebe-se que dentre eles, o complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ foi o que possibilitou uma maior descoloração do corante atingindo um percentual de 91,6%, seguido do $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ com 88,9%, depois o $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ com 79,3% e por fim o $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ apresentando 58,4% de descoloração. O controle com $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ levou a menos de 15% de degradação do corante. Com isso, pode-se afirmar que após 180 minutos de reação, todos os catalisadores possibilitaram uma descoloração do corante superior a 50%, comprovando a eficiência dos mesmos (tabela 16).

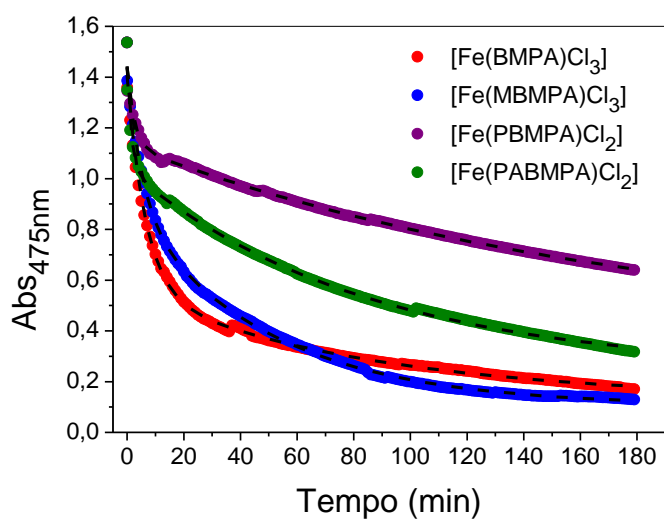
Tabela 16: Degradação em 180 min e tempo necessário para atingir degradação total do corante Alaranjado de Metila utilizando os complexos $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$, $[\text{Fe}(\text{MBMPA})\text{Cl}_3]$, $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ e $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ como catalisadores.

Complexos	Descoloração (%) em 180 min	Tempo (h)

[Fe(BMPA)Cl ₃]	88,9	4
[Fe(MPBMPA)Cl ₃]	91,6	9
[Fe(PBMPA)Cl ₂]	58,4	24
[Fe(PABMPA)Cl ₂](ClO ₄)	79,3	24

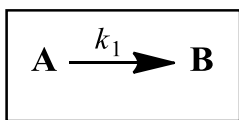
Fonte: O autor, 2020.

Figura 85: Decaimento da banda azo para os quatro complexos de Fe(III).



Fonte: O autor, 2020.

Com o intuito de investigar melhor a reação, foi realizado um estudo cinético da degradação dos corantes. De acordo com Atkins e Jones (2006) para determinar o comportamento de um reagente A em uma reação de 1ª ordem em qualquer instante após o começo da reação, temos de escrever a lei da velocidade para o consumo de A na reação, onde k é a constante de velocidade:

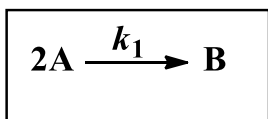


A lei de velocidade para uma reação de 1ª ordem fica:

$$v = k_1 [\text{A}]^1$$

(21)

Para equação de 2ª ordem em relação ao reagente A tem-se:



Onde a Equação 22 apresenta a Lei de velocidade:

$$v = k_1 [\text{A}]^2$$

(22)

Como a velocidade instantânea é a derivada da concentração em relação ao tempo, pode-se usar técnicas do cálculo integral para encontrar a variação de [A] em função do tempo.

Para saber como a concentração de um reagente ou produto varia com o tempo, usam-se as Leis integradas de 1ª e 2ª ordens. A Lei de velocidade integrada de 1ª ordem tem como objetivo encontrar uma expressão para a concentração de um reagente A no instante t , levando em consideração que a concentração molar inicial de A é $[\text{A}]_0$.

Com isso, chega-se a lei integrada de 1ª ordem:

$$[A]_t = [A_0] e^{-kt} \quad (23)$$

Cujo decaimento do reagente segue uma função exponencial. A respectiva equação linear da cinética de 1ª ordem é dada pela equação abaixo. O coeficiente angular do gráfico $\ln([A]_t/[A]_0)$ versus tempo fornece a constante de velocidade de 1ª ordem.

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad (24)$$

A equação 25 representa a Lei de velocidade integrada de 2ª ordem:

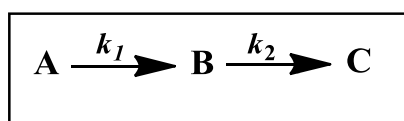
$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad (25)$$

Onde o decaimento do reagente segue uma função polinomial de ordem -1.

Equação da reta de 2ª ordem: gráfico $1/[A]_t$ versus tempo.

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k.t \quad (26)$$

Algumas reações apresentam uma cinética mais complicada, por exemplo aquelas que seguem o mecanismo de duas etapas elementares paralelas. Sendo a 1ª etapa considerada rápida e a 2ª lenta. Estas reações seguem uma cinética denominada de 1ª ordem dupla como mostrado abaixo:



Onde a equação corresponde a lei da velocidade:

$$v = k_1 [A]^1 + k_2 [B]^1 \quad (27)$$

A equação 28 representa a lei de velocidade integrada de 1ª ordem dupla:

$$[A]_t = [A]_0 e^{-k_1 t} + [A]_0 e^{-k_2 t} \quad (28)$$

A cinética de degradação do alaranjado de metila foi investigada pelo ajuste do traço da banda azo em 470 nm para os complexos [Fe(BMPA)Cl₃], [Fe(MPBMPA)Cl₃], [Fe(PBMPA)Cl₂] e [Fe(PABMPA)Cl₂](ClO₄). Três equações cinéticas foram utilizadas para ajustar os dados experimentais: 1ª ordem (eq. 21), 2ª ordem (eq. 22) e 1ª ordem dupla (eq. 27), usando para isto o software Origin. Verificou-se que as equações de 1ª e de 2ª ordem não se ajustaram bem aos dados, a julgar pelo baixo valor de R^2 . Outra evidência que a reação não era de 1ª e nem 2ª ordem, foi que os gráficos das respectivas equações lineares (eq. 24 e eq. 26) $\ln(\text{Abs}(t)/\text{Abs}(0))$ versus tempo e $1/C(t)$ versus tempo, não formaram retas (Figura 88).

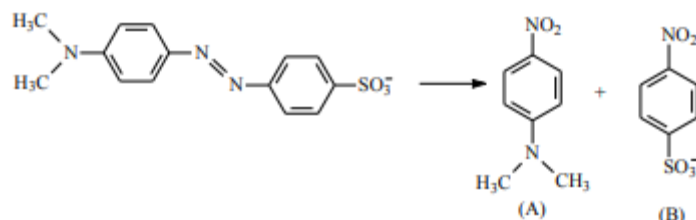
A equação que melhor se ajustou aos dados foi a de primeira ordem dupla, com os maiores valores de R^2 obtidos. Reações de cinética de primeira ordem dupla são típicas de duas reações ocorrendo em paralelo.

Na literatura é descrita a formação de intermediário Fe(III)-OOH a partir do complexo [Fe(BMPA)Cl₃] e peróxido de hidrogênio, que por sua vez atua como a espécie cataliticamente ativa na oxidação de hidrocarbonetos (SILVA, G.C. et al., 2017).

Desta forma, associa-se a primeira constante de velocidade, k_1 , à degradação do alaranjado de metila pelo intermediário Fe(III)-OOH, sendo esta a etapa rápida da reação. Por conseguinte, o corante é então oxidado por uma

via paralela através do radical hidroxila após o consumo deste intermediário, sendo esta a segunda constante de velocidade da reação, k_2 .

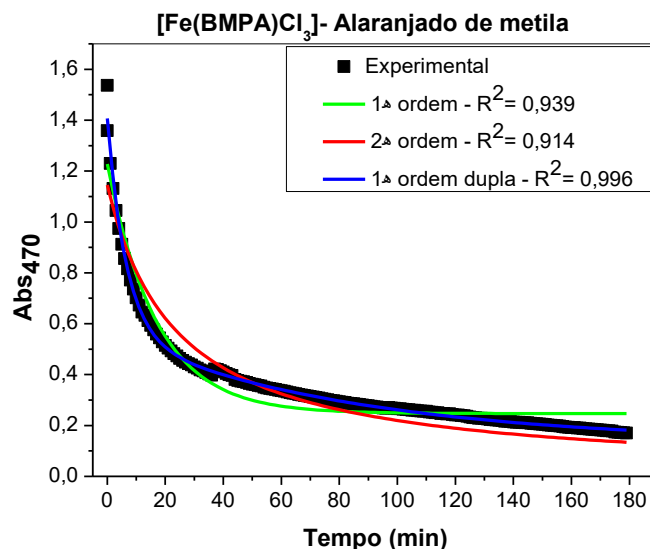
Figura 86: Intermediários de degradação formados pelo rompimento da ligação azo: *N,N* dimetil-4-nitroanilina (a) e 4- nitrobenzenosulfonato (b).



Fonte: MOUSSA,D. et al., 2007.

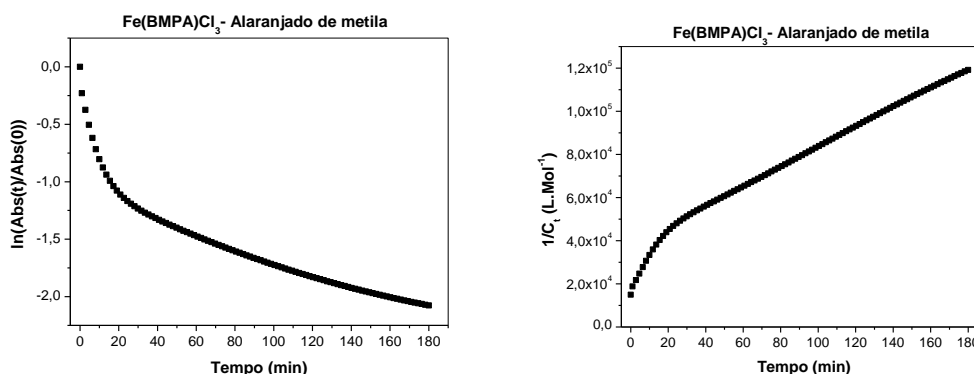
A Figura 87 apresenta o gráfico de absorvância versus tempo (traço) para o complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$, bem como os gráficos das equações lineares de primeira e segunda ordem (Figura 88), como comportamento cinético típico para a reação estudada. Os gráficos da cinética realizada com os outros complexos são apresentados no Apêndice C1.

Figura 87: Traço da banda em 470 nm em função do tempo da descoloração do alaranjado de metila pelo complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ e ajustes cinéticos.



Fonte: O autor, 2020.

Figura 88: Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do alaranjado de metila pelo complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$.



Fonte: O autor, 2020.

Na Tabela 17 estão apresentadas as constantes de velocidade para a equação de primeira ordem dupla, onde pode-se observar que o complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ foi o mais ativo para degradação do alaranjado de metila, apresentando também o maior k_2 . Isso está de acordo com os dados publicados anteriormente para a oxidação do cicloexano com esses catalisadores, intitulados como os de maior rendimento em produtos oxidados (CARVALHO, N. et al., 2006c). De acordo com os resultados da voltametria cíclica no DMSO para os complexos estudados (CARVALHO, N. et 2007), o

ligante ligado ao Fe(III) em $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ é o ácido de Lewis mais forte, o que favorece o ataque nucleofílico ao peróxido de hidrogênio, trocando-se com um ligante lábil na esfera de coordenação, como proposto no passo inicial do mecanismo na química do tipo Fenton (ENSING, B. et al., 2003). É perceptível que a porcentagem de degradação pode ser correlacionada com o k_2 , assumida no esquema 3. A degradação completa do corante foi obtida em no máximo dois dias de reação.

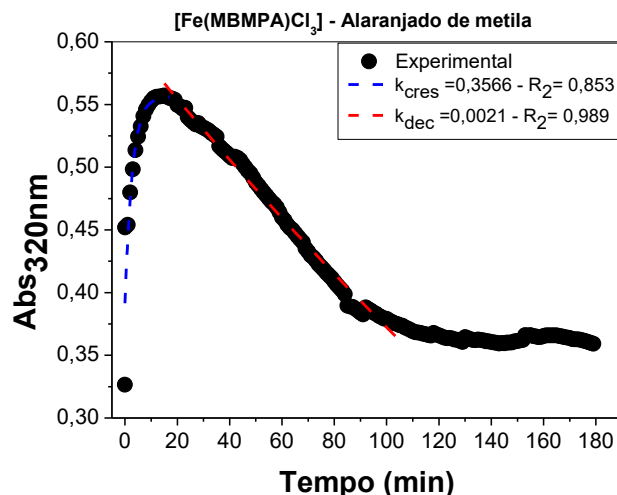
Tabela 17: Parâmetros cinéticos para descoloração do corante Alaranjado de Metila, catalisada pelos complexos de Ferro(III) a partir do ajuste da equação de 1ª ordem dupla.

Complexo	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	R^2
$[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$	0,154	0,012	0,996
$[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$	0,189	0,020	0,998
$[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$	0,397	0,005	0,995
$[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$	0,472	0,012	0,997

Fonte: O autor, 2020.

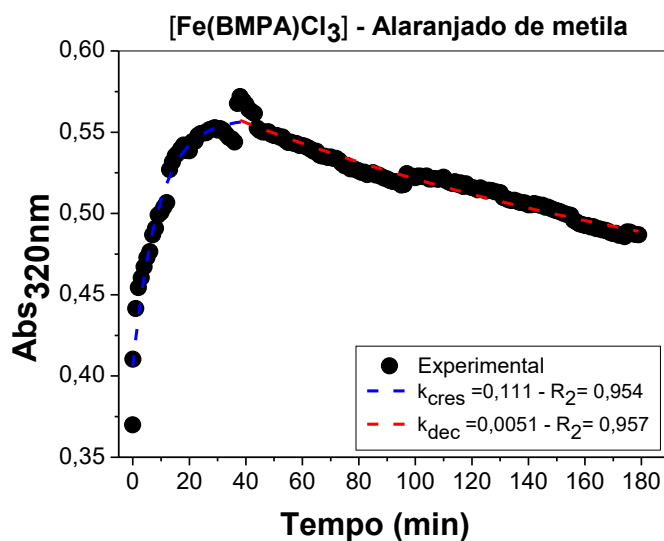
Os catalisadores $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ e $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ apresentaram também uma nova banda em 320 nm que aumentou e depois decaiu. Para o complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$, a banda alcançou o ponto máximo em cerca de 20 min, já para o complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ o máximo aconteceu em 40 min. Ambos os processos podem ser ajustados a uma exponencial de primeira ordem (Figuras 89 e 90). A reatividade de $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ com H_2O_2 foi relatada anteriormente em acetonitrila, onde uma nova banda a 312 nm e um ponto isobéstico a 370 nm também foram características importantes nos espectros eletrônicos ao longo do tempo, o que foi atribuído à formação do intermediário Fe(III)-OOH (SILVA, G.C. et al., 2017). No nosso estudo também foi possível observar um ponto isobéstico em 370 nm na Figura 84, corroborando com a proposta de formação do mesmo tipo de intermediário Fe(III)-OOH na degradação do alaranjado de metila em água.

Figura 89: Traço da banda em 320 nm da degradação do Alaranjado de Metila utilizando o complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ como catalisador.



Fonte: O autor, 2020.

Figura 90: Traço da banda em 320 nm da degradação do Alaranjado de Metila utilizando o complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ como catalisador.



Fonte: O autor, 2020.

O complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ apresentou as seguintes constantes calculadas: $k_{\text{crescimento}} = 112 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $k_{\text{decaimento}} = 5,09 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, já o complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ teve como constante $k_{\text{crescimento}} = 357 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $k_{\text{decaimento}} = 2,09 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (tabela 18). Os valores obtidos com o $k_{\text{crescimento}}$ são bem próximos aos valores encontrados para k_1 , o que corrobora a ideia de que k_1 de fato refere-se à degradação do alaranjado de metila pelo intermediário

Fe^{III}-OOH, enquanto k_2 está associado a degradação do corante pelo radical hidroxila.

Tabela 18: Valores obtidos para o $k_{\text{crescimento}}$ e $k_{\text{decaimento}}$ dos complexos [Fe(BMPA)Cl₃] e [Fe(MPBMPA)Cl₃].

Complexos	$k_{\text{crescimento}}$ (min⁻¹)	$k_{\text{decaimento}}$ (min⁻¹)
[Fe(BMPA)Cl ₃]	112×10^{-3}	$5,09 \times 10^{-3}$
[Fe(MPBMPA)Cl ₃]	357×10^{-3}	$2,09 \times 10^{-3}$

Fonte: O autor, 2020.

Um comportamento semelhante foi descrito para a degradação Fe(III)-TAML do Orange II, onde a formação do intermediário [HOO-Fe(III)-TAML] foi proposta pelo aumento e subsequente diminuição da banda em 350 nm. O complexo Fe(III)-TAML reagiu reversivelmente com H₂O₂ para formar um catalisador oxidado (k_i , k_{-i}), que oxidou o corante (k_{ii}) seguido de várias etapas rápidas. Em altas concentrações de H₂O₂, a formação do intermediário é a etapa rápida da reação e a oxidação sequencial do corante é a etapa limitante da mesma (N. CHAHBANE, D.-L. et al., 2007).

Da mesma forma, o complexo [ferro(III)(octafenilsulfonato)porfirazina]⁵⁻, Fe(III)(Pz), foi descrito na degradação de Orange II, onde a reação direta de H₂O₂ com Fe(III)(Pz) é muito rápida. Eles também propõem um pré-equilíbrio rápido em que a Orange II coordena parcialmente o complexo, competindo com a ativação de H₂O₂ (THEODORIDIS, A.J., et al. 2008).

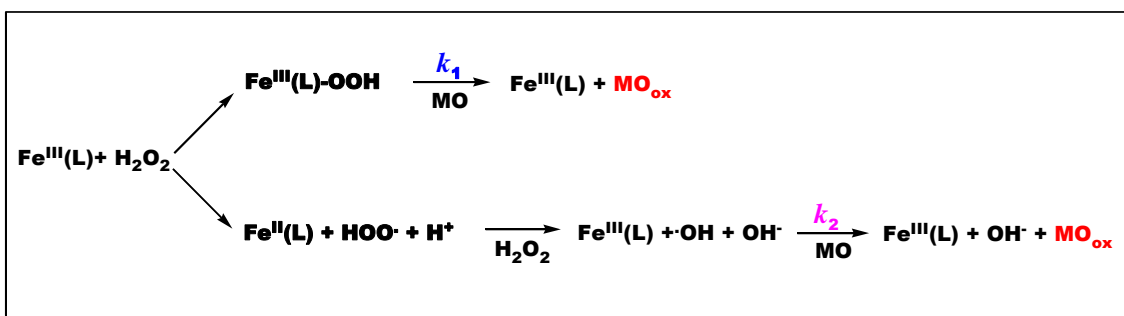
Os dados cinéticos da degradação do ácido azedo 92 foram analisados por complexos de Cd(II) e Co(II) com o etil-isônico que compõem os resultados obtidos em duas etapas da reação, atribuídos à formação das espécies de ativos químicos na etapa determinante da determinação (ETAIW, S.E.H. et al., 2017).

O mecanismo do tipo Fenton proposto na literatura por cálculos de DFT e simulações dinâmicas de moléculas mostra que essa reação de Fe(III) e H₂O₂ envolve a formação do intermediário Fe(III)-OOH na primeira etapa. Esse

intermediário pode oxidar substratos orgânicos ou se decompor em espécies reativas menores na segunda etapa, como $\text{HOO}\cdot$ ou $\text{HO}\cdot$, com todas essas etapas competindo na reação geral (ENSING,B. et al., 2003).

Em síntese, no presente estudo, a degradação do MO por Fe(III)-OOH está associada ao passo rápido no início da reação, onde o k_1 domina e apresenta a mesma magnitude do $k_{\text{crescimento}}$ do Fe(III)-OOH . Após o decaimento do intermediário, o corante é degradado por uma segunda via, mais lentamente e atribuído a k_2 . Esse segundo passo pode ser devido à oxidação do corante pelo radical hidroxila. Portanto há dois processos em competição, a degradação do alaranjado de metila pelo intermediário Fe(III)-OOH na primeira etapa e a degradação pelo radical hidroxila na segunda etapa (esquema abaixo).

Esquema 4: Mecanismo da reação para a degradação do Alaranjado de Metila pelos complexos de Fe(III) e H_2O_2 .



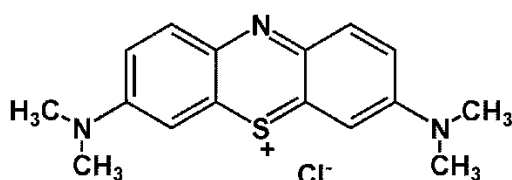
Fonte: O autor, 2020.

A cinética do sistema Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ácido preto I}$ mostra $k = 55,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (WANG,S. 2008), na faixa de k_2 medido. Além disso, os valores de k_2 correlacionam-se bem com a porcentagem de degradação do alaranjado de metila aos 180 min e resultaram na mesma ordem de atividade catalítica: $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3] > [\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3] \approx [\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4) > [\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$.

4.3.2. Cinética da degradação do corante Azul de Metileno (AZM)

O azul de metileno é um corante pertencente à classe das p-quinonimina, subgrupo 1,4- benzotiazina. A máxima absorção dessa estrutura ocorre em 664 nm (em pH 7). Ou seja, a absorção é no comprimento de onda de cor amarelo alaranjado e a emissão é a cor completar, azul. A estrutura desse corante está apresentada na Figura 91.

Figura 91: Estrutura química do corante Azul de Metileno.



Fonte: O autor, 2019.

Esse é um corante polar orgânico bem solúvel em água que mostra absorvância na região visível devido ao envolvimento das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ presentes nas moléculas. O espectro do azul de metileno (figura 92) em solução aquosa diluída exibe duas bandas principais de absorção, uma em 293 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$) e outra em 665 nm ($n \rightarrow \pi^*$), além de apresentar um ombro em 610 nm correspondendo à transição vibrônica de 0-1.

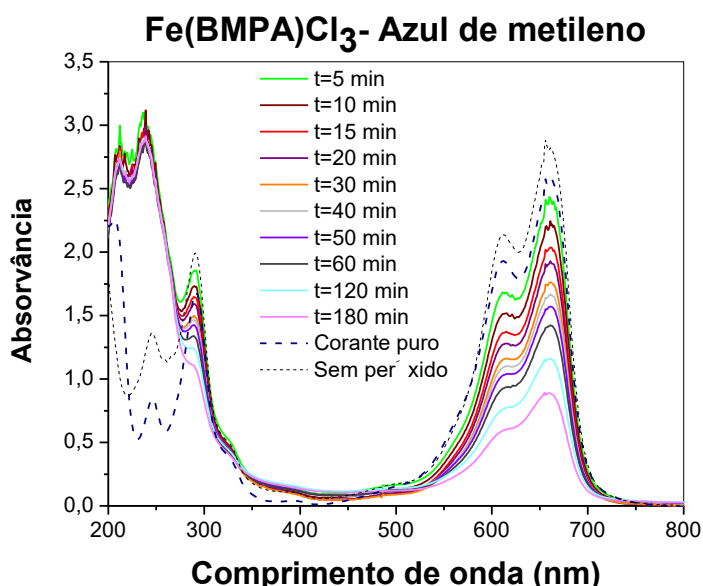
O pico localizado em 665 nm corresponde ao grupo cromóforo do corante (ligação dimetilamino), enquanto que os picos presentes em 245 e 293 nm são atribuídos aos anéis benzeno da molécula do AZM. Após aplicação da reação Fenton, é observada uma redução da amplitude dos picos identificados.

O rápido decaimento da banda de absorção a 665 nm pode ser atribuído a N-desmetilação do AZM, corroborando com a clivagem do grupo cromóforo responsável pela coloração do corante. As bandas localizadas a 245 e 293 nm diminuíram significativamente, não sendo observada a formação de novas bandas. Tal fato implica que uma decomposição oxidativa via reação Fenton de espécies fenotiazínicas ocorreu sem formação de intermediários

contendo este grupamento. Assim, reações de N-desmetilação, desaminação e degradação oxidativa possivelmente se fizeram presentes durante a reação Fenton do Azul de Metileno (LIANG et al., 2012).

A Figura 92 abaixo mostra o espectro no UV-VIS referente a reação de degradação do corante azul de metileno catalisada pelo complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ em presença de peróxido de hidrogênio. A banda característica da ligação azo desaparece com o tempo, indicando a degradação do corante.

Figura 92: Espectro de absorção na região UV-Vis utilizando o complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ como catalisador na degradação do corante Azul de Metileno em 180 minutos de reação



Fonte: O autor, 2019.

Os quatro complexos sintetizados foram utilizados como catalisadores na degradação oxidativa do corante azul de metileno, dentre eles, o complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ foi o que possibilitou uma maior descoloração do corante atingindo um percentual de 85,5%, seguido do $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ com 70,6%, depois o $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ com 69,3% e por fim o $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2]$ (ClO_4) apresentando 61,5% de descoloração.

Com isso, pode-se afirmar que após 180 minutos de reação, todos os catalisadores possibilitaram uma descoloração do corante superior a 50%

(tabela 19), além disso, foi observado que o corante azul de metileno foi o corante com menor porcentagem de descoloração para todos os catalisadores, exceto com o $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ que possibilitou uma descoloração maior, quando comparado ao alaranjado de metila.

Tabela 19: Degradação em 180 min e tempo de degradação total do corante Azul de Metileno utilizando os complexos $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$, $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$, $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ e $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ como catalisadores.

Complexos	Descoloração (%)	Tempo (h)
$[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$	69,3	24
$[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$.	85,5	24
$[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$	70,6	33
$[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$	61,5	24

Fonte: O autor, 2020.

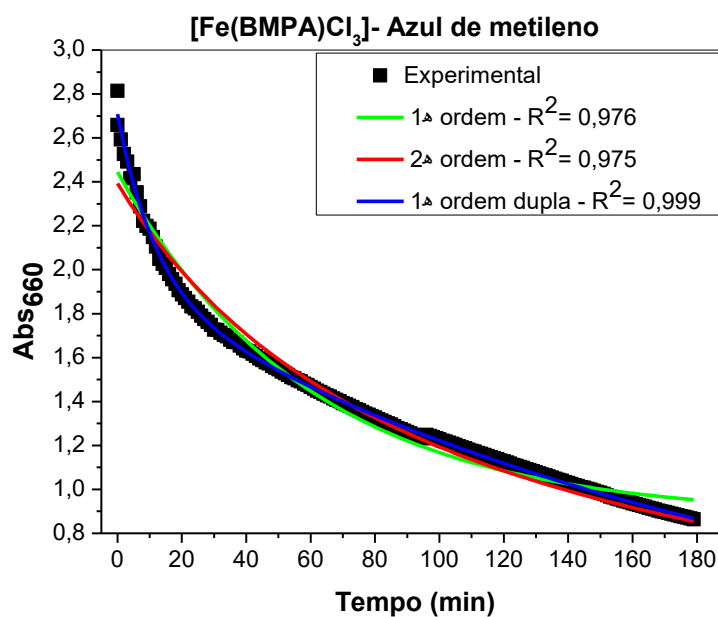
Também foram realizados estudos cinéticos (tabela 20) da degradação do azul de metileno, pelo ajuste do traço em 660 nm para os complexos $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ (figura 93 e 94), $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$, $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ e $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ (apêndice A.3.2). Neste caso, também foram usadas três equações cinéticas para ajustar os dados experimentais: 1ª ordem (eq. 21), 2ª ordem (eq. 22) e 1ª ordem dupla (eq. 27). Foi observado que a degradação do azul de metileno foi análoga a do alaranjado de metila, ou seja, os dados experimentais foram mais bem ajustados com a equação de 1ª ordem dupla.

Tabela 20: Parâmetros cinéticos para descoloração do corante Azul de Metileno, catalisada pelos complexos de Ferro(III) a partir do ajuste da equação de 1ª ordem dupla

Complexos	$k_1(\text{min}^{-1})$	$k_2(\text{min})^{-1}$	R^2
[Fe(BMPA)Cl ₃]	0,0868	0,00508	0,999
[Fe(MPBMPA)Cl ₃]	0,280	0,0126	0,999
[Fe(PBMPA)Cl ₂]	0,196	0,00813	0,998
[Fe(PABMPA)Cl ₂](ClO ₄)	0,806	0,00879	0,997

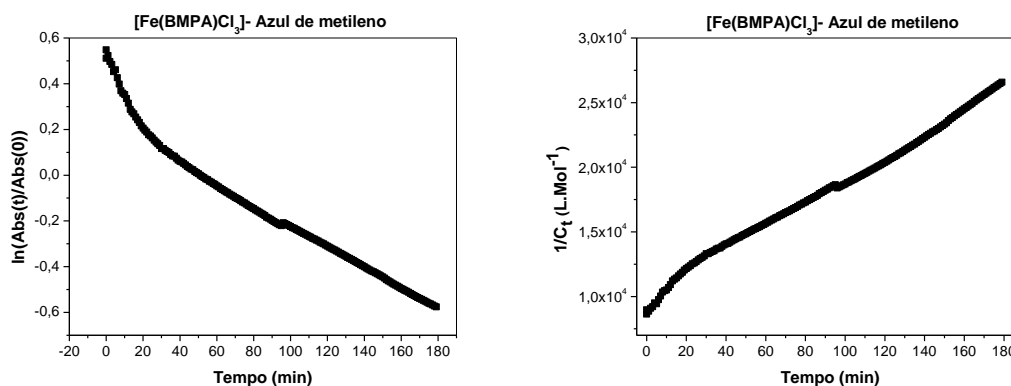
Fonte: O autor, 2020.

Figura 93: Traço da banda em 660 nm em função do tempo da descoloração do Azul de Metileno pelo complexo [Fe(BMPA)Cl₃] e ajustes cinéticos.



Fonte: O autor, 2019.

Figura 94: Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do azul de metileno pelo complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$.

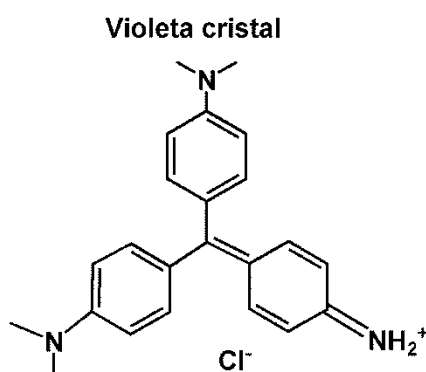


Fonte: O autor, 2019.

4.3.3. Cinética da degradação do corante Violeta Cristal (VLC)

O violeta cristal (VLC) também conhecido como cloreto de hexametilpararosanilina, violeta genciana ou metil violeta 10B (Figura 95), é um corante roxo que foi sintetizado por um químico francês Charles Lauth em 1861 sob o nome de "Violeta Paris" e foi popularizado por George Grubler, um farmacêutico alemão, em 1880 (MALEY; RBISER, 2013).

Figura 95: Estrutura química do corante Violeta Cristal.

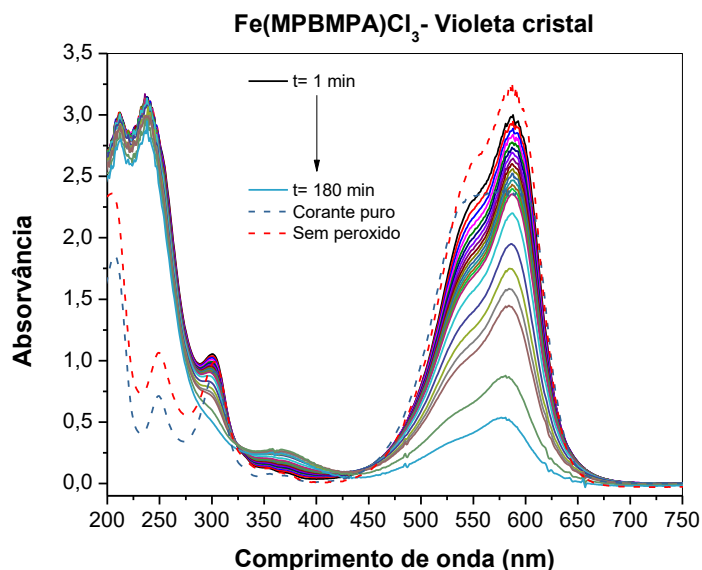


Fonte: O autor, 2019.

A Figura 96 abaixo mostra o espectro no UV-VIS referente a reação de degradação do corante violeta cristal catalisada pelo complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ em presença de peróxido de hidrogênio. A banda em $\lambda_{\text{max}} =$

583 nm atribuída a transição $\pi\text{-}\pi^*$ do sistema de ligações duplas conjugadas diminuiu com tempo, o que faz com que a banda desapareça, indicando a degradação do corante.

Figura 96: Espectro de absorção na região UV-Vis utilizando o complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ como catalisador na degradação do corante violeta cristal em 180 minutos de reação.



Fonte: O autor, 2020.

O catalisador $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ foi o mais eficiente levando o corante a 84% de degradação após 180 min, seguido por $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$, $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ e $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ sendo o último ativo com 29,6%. Testes controle com $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ levou a apenas 22% de degradação após 180 min, demonstrando a importância do complexo da catálise.

As constantes cinéticas, bem como a degradação em 180 min foram inferiores aquelas obtidos para os outros corantes (tabela 21), provavelmente devido à estrutura do hidrocarboneto triarilmetano ser menos suscetível ao ataque do radical hidroxila.

Tabela 21: Degradação em 180 min e tempo de degradação total do corante Violeta Cristal utilizando os complexos $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$, $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$, $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ e $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ como catalisadores.

Complexos	Descoloração (%)	Tempo (h)
$[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$	29,6	22
$[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$.	84,5	21
$[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$	51,9	27
$[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$	39,1	21

Fonte: O autor, 2020.

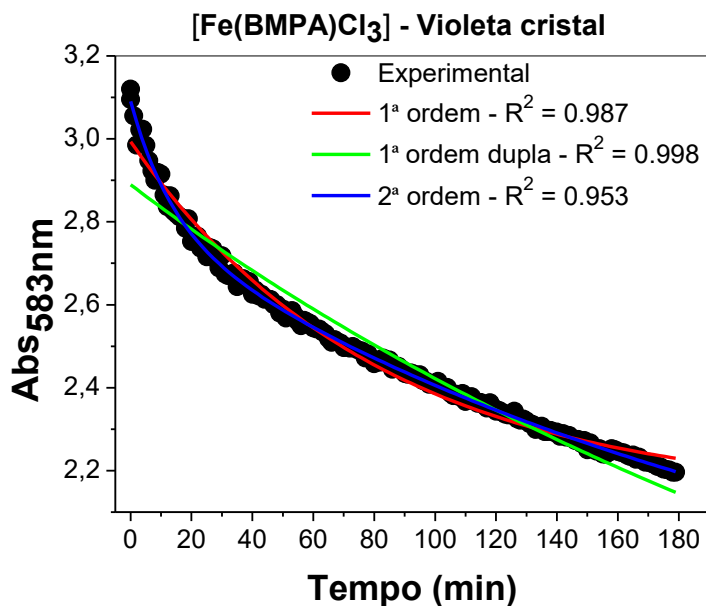
Os dados cinéticos foram ajustados pelo modelo de pseudo-primeira ordem dupla (Figura 97 e 98, e apêndice A3.3.), gerando os valores das constantes cinéticas apresentados na tabela abaixo.

Tabela 22: Parâmetros cinéticos para descoloração do corante Violeta Cristal, catalisada pelos complexos de Ferro(III) a partir do ajuste da equação de 1ª ordem dupla

Complexos	$k_1 (\text{min}^{-1})$	$k_2 (\text{min})^{-1}$	R^2
$[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$	0,0748	0,00445	0,998
$[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$	0,0917	0,00922	0,989
$[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$	0,0223	0,000577	0,997
$[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$	0,551	0,00547	0.969

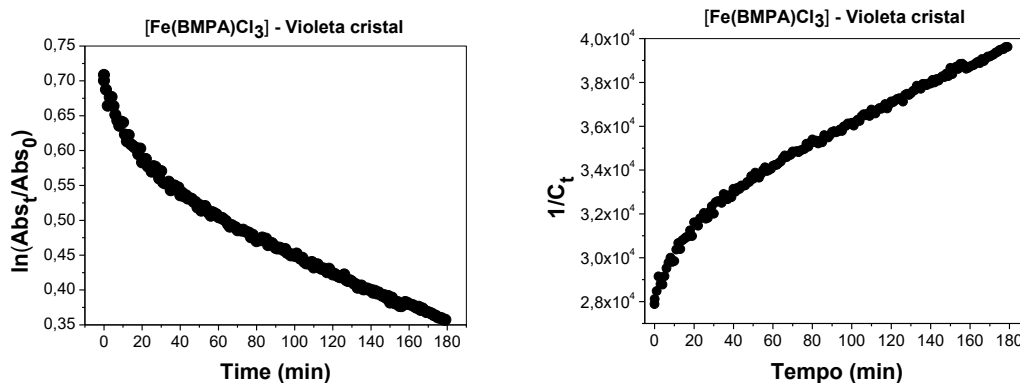
Fonte: O autor, 2020.

Figura 97: Traço da banda em $\lambda_{\max} = 583 \text{ nm}$ em função do tempo da descoloração do Violeta cristal pelo Complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ e ajustes cinéticos.



Fonte: O autor, 2020.

Figura 98: Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do corante Violeta Cristal pelo complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$.

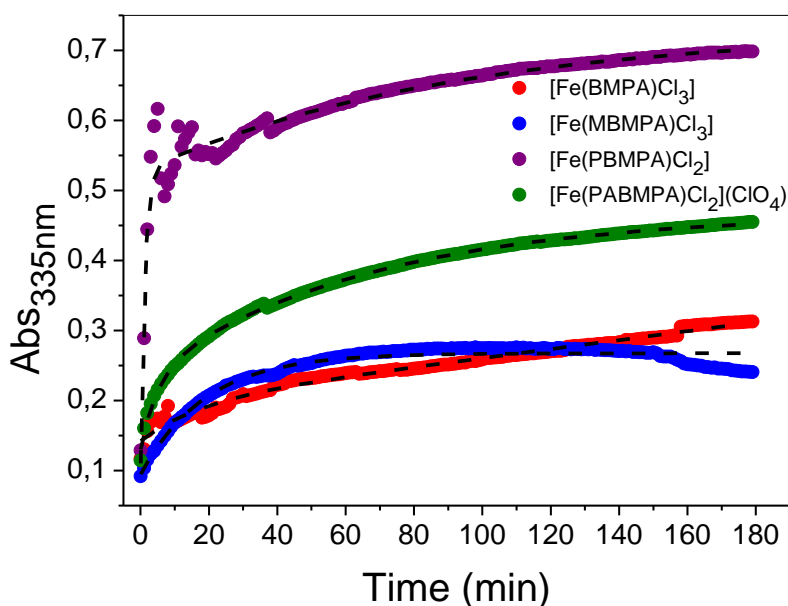


Fonte: O autor, 2020.

Para o corante VLC também é observado o crescimento da banda em $\lambda_{\max} = 335 \text{ nm}$ (Figura 99) até 180 min, caracterizado por um k_2 muito pequeno.

O decaimento da banda foi observado apenas para o complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$, após 150 min.

Figura 99: Ajuste cinético do traço da banda UV-VIS em $\lambda_{\text{max}} = 335 \text{ nm}$, a partir da degradação do corante Violeta Cristal pelos complexos e H_2O_2 .

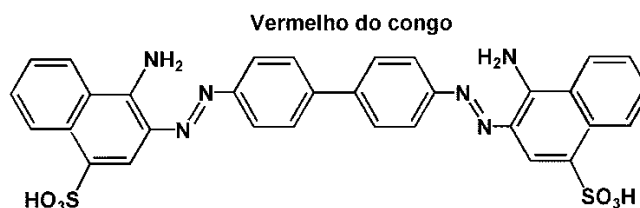


Fonte: O autor, 2020.

4.3.4. Cinética da degradação do corante Vermelho do Congo (VC)

O corante vermelho do congo, 3,3'-(4,4'-bifenildiil-bisazo)bis-(4-amino-1-naftalin)-sulfonato dissódico (figura 100), de fórmula $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$ - 696.66 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ é um sólido de cor vermelha, com T.F. acima dos 360 °C. Na estrutura da molécula desse corante é possível verificar a presença do grupamento diazo que favorece a deslocalização dos elétrons na molécula e anéis aromáticos (2) com os substituintes amino (3) e sulfonato sódico (4) (AXELSON et al., 2008 e TAPALAD et al., 2008).

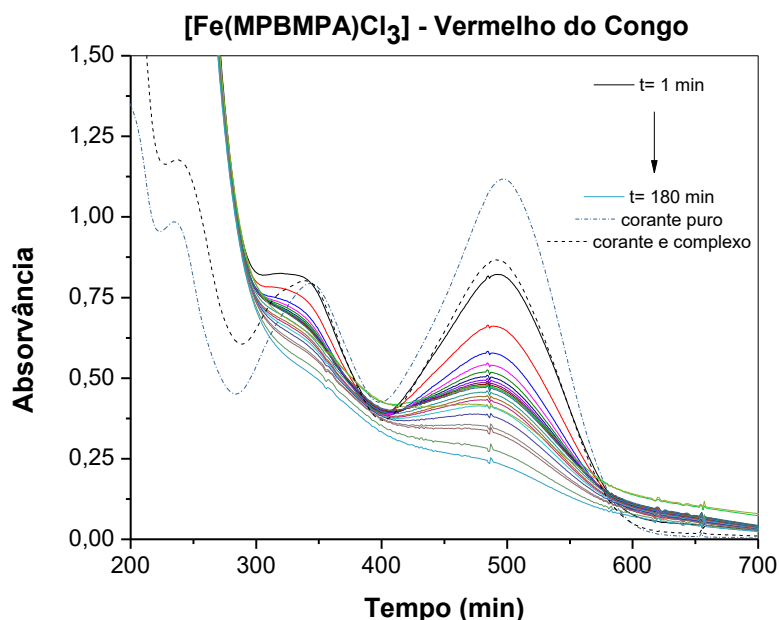
Figura 100: Estrutura do corante Vermelho do Congo.



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 101 mostra o espectro no UV-VIS referente à reação de degradação do corante vermelho do Congo catalisada pelo complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ em presença de peróxido de hidrogênio. A banda em $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$ atribuída à ligação azo diminuiu com tempo, indicando a degradação do corante.

Figura 101: Espectro de absorção na região UV-Vis utilizando o complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ como catalisador na degradação do corante Vermelho do Congo em 180 minutos de reação.



Fonte: O autor, 2020.

O catalisador $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ foi o mais ativo levando o corante a 85,8% de degradação, seguido do $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ com 80,2%, depois o

[Fe(MPBMPA)Cl₃] com 77,3% e por fim o [Fe(BMPA)Cl₃] com 72,3%. O teste controle com FeCl₃·6H₂O degradou apenas 17,5% após 180 minutos (tabela 23).

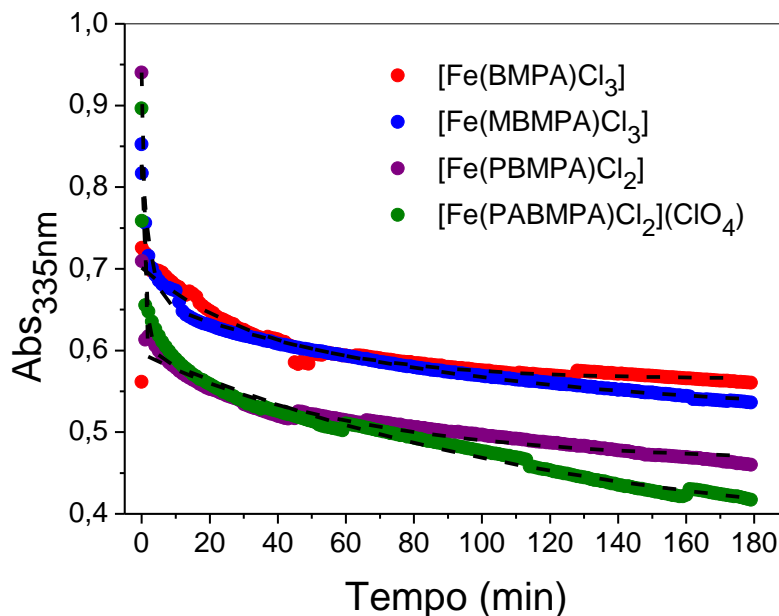
Tabela 23: Degradação em 180 min e tempo de degradação total do corante Vermelho do Congo utilizando os complexos [Fe(BMPA)Cl₃], [Fe(MPBMPA)Cl₃], [Fe(PBMPA)Cl₂] e [Fe(PABMPA)Cl₂](ClO₄) como catalisadores.

Complexos	Descoloração (%)	Tempo (h)
[Fe(BMPA)Cl ₃]	72,3	28
[Fe(MPBMPA)Cl ₃].	77,3	28
[Fe(PBMPA)Cl ₂]	80,2	28
[Fe(PABMPA)Cl ₂](ClO ₄)	85,8	28

Fonte: O autor, 2020.

O vermelho do congo apresentou um comportamento similar ao do corante alaranjado de metila, a banda em 500 nm mostra o decaimento na região até 180 min, porém sem a formação de intermediário (figura 102).

Figura 102: Decaimento da banda azo para os quatro complexos de Ferro(III).



Fonte: O autor, 2020.

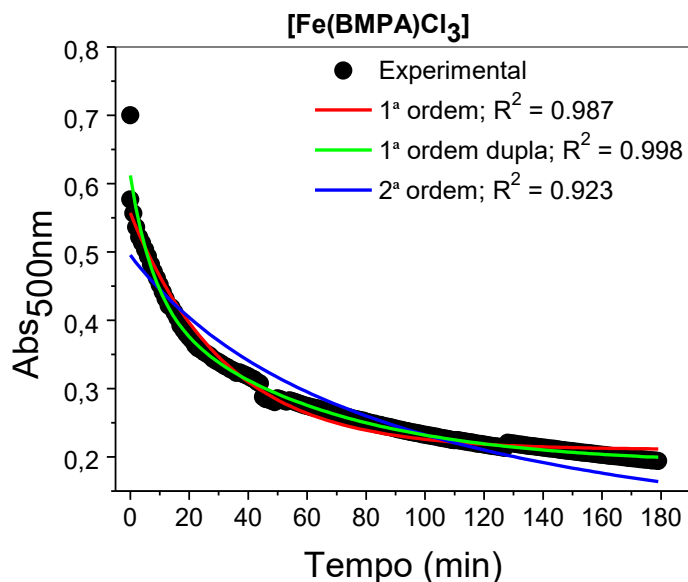
Os dados cinéticos (Figura 103 e 104, e apêndice A3.4.) também foram ajustados pelo modelo de pseudo-primeira ordem dupla obtendo os valores das constantes cinéticas apresentadas na tabela abaixo.

Tabela 24: Parâmetros cinéticos para descoloração do corante Vermelho do Congo, catalisada pelos complexos de Ferro(III) a partir do ajuste da equação de 1ª ordem dupla.

Complexos	$k_1(\text{min}^{-1})$	$k_2(\text{min})^{-1}$	R^2
[Fe(BMPA)Cl ₃]	0,128	0,0173	0,998
[Fe(MPBMPA)Cl ₃]	0,694	0,0161	0,985
[Fe(PBMPA)Cl ₂]	0,709	0,0155	0,982
[Fe(PABMPA)Cl ₂](ClO ₄)	0,816	0,0165	0,986

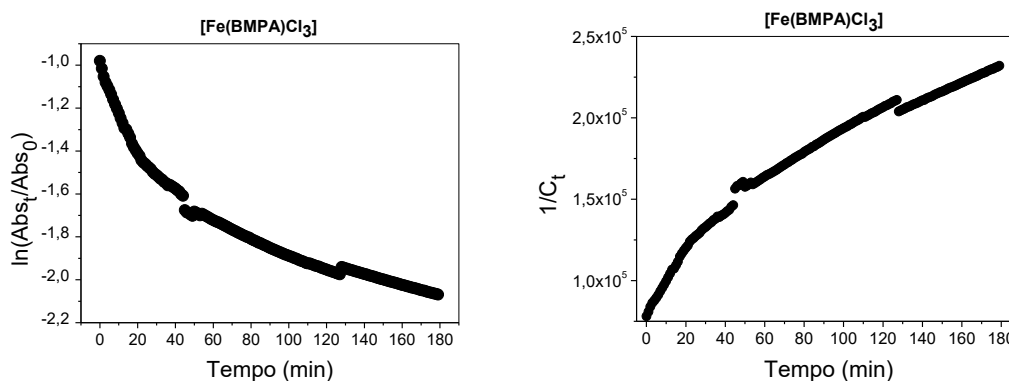
Fonte: O autor, 2020.

Figura 103: Traço da banda em 500 nm em função do tempo da descoloração do Vermelho do Congo pelo complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ e ajustes cinéticos.



Fonte: O autor, 2020.

Figura 104: Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do corante Vermelho do Congo pelo complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$.



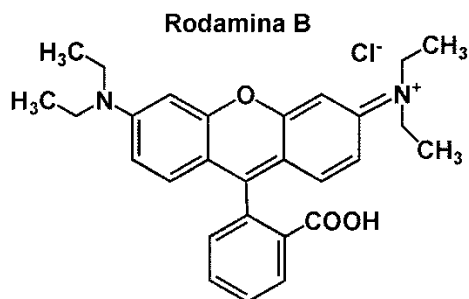
Fonte: O autor, 2020.

4.3.5. Cinética da degradação do corante Rodamina B (RB)

A Rodamina B é um dos derivados dos xantenos, na sua estrutura molecular está presente o anel xanteno ao qual estão ligados outros radicais

orgânicos (MAEDA et al., 1984). A sua estrutura pode ser observada na representação exibida na figura 105.

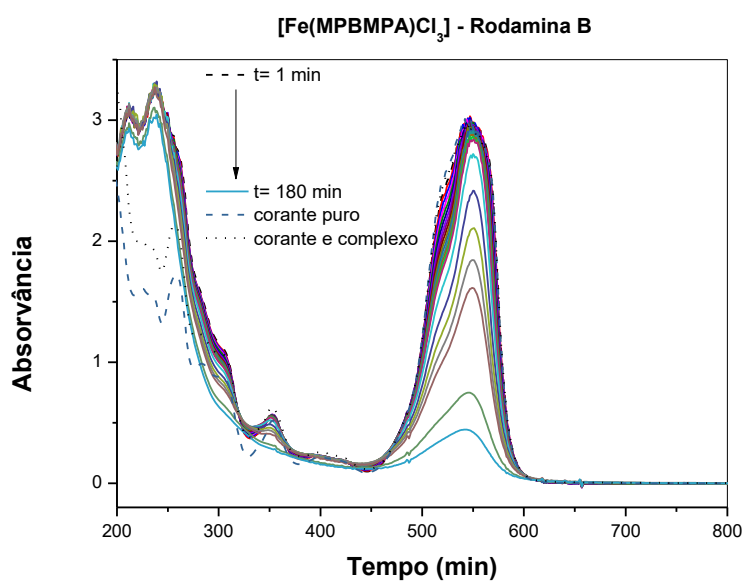
Figura 105: Estrutura do corante Rodamina B.



Fonte: O autor, 2020.

O corante Rodamina B foi degradado com sucesso, a Figura 106 mostra o espectro no UV-VIS referente à degradação do mesmo sendo catalisada pelo complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ em presença de peróxido de hidrogênio. A banda em $\lambda_{\text{max}} = 553 \text{ nm}$ atribuída a transição $\pi\text{-}\pi^*$ do sistema conjugado diminuiu com o tempo. O que faz com que a banda desapareça, indicando a degradação do corante.

Figura 106: Espectro de absorção na região UV-Vis utilizando o complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ como catalisador na degradação do corante Rodamina B em 180 minutos de reação



Fonte: O autor, 2020.

O catalisador $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ degradou cerca de 85,3% do corante, seguido pelo $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ com 76,1%, depois o $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ com 61,5% e o $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ com 46,1%. Já o teste controle com $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ não foi capaz de degradar o corante após 180 minutos. Estes dados podem ser mais bem analisados a partir da tabela 25.

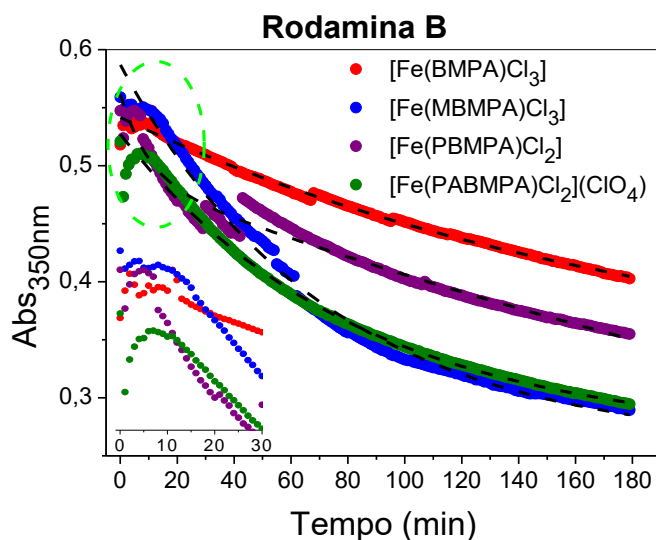
Tabela 25: Degradação em 180 min e tempo de degradação total do corante Rodamina B utilizando os complexos $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$, $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$, $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ e $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ como catalisadores.

Complexos	Descoloração (%)	Tempo (h)
$[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$	46,1	53
$[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$.	85,3	53
$[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$	61,5	53
$[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$	76,1	53

Fonte: O autor, 2020.

A banda em 350 nm (Figura 107) aumentou ligeiramente até 10 min e então diminuiu para os complexos $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ e $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$, que também se ajustou melhor a partir da equação exponencial dupla. Diferente dos complexos $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ e $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ em que os dados foram melhores ajustados com a equação de pseudo-primeira ordem (Figuras 107).

Figura 107: Ajuste cinético do traço da banda UV-VIS em $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$, a partir da degradação da Rodamina B pelos complexos e H_2O_2 .



Fonte: O autor, 2020.

Os dados cinéticos referentes a banda principal em 553 nm (Figura 108 e 109, e apêndice A3.5.) também foram ajustados pelo modelo de pseudo-primeira ordem dupla obtendo os valores das constantes cinéticas apresentadas na tabela abaixo.

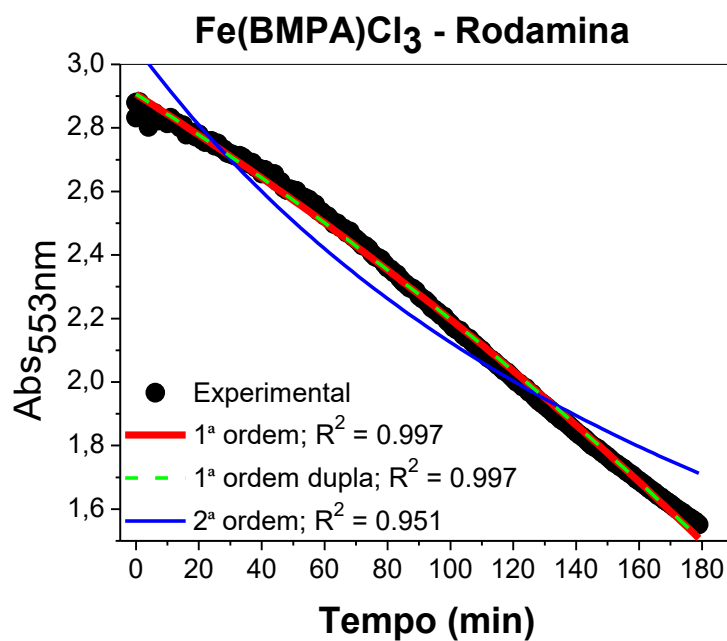
Tabela 26: Parâmetros cinéticos para descoloração do corante Vermelho do Congo, catalisada pelos complexos de Ferro(III) a partir do ajuste da equação de 1ª ordem dupla.

Complexos	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$k_2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
[Fe(BMPA)Cl ₃]	0,0023 ^a	0,0023 ^a	0,997
[Fe(MPBMPA)Cl ₃]	0,075	0,0176	0,999
[Fe(PBMPA)Cl ₂]	0,00373 ^a	0,00373 ^a	0,997
[Fe(PABMPA)Cl ₂](ClO ₄)	0,0877	0,0126	0,999

a = pseudo 1ª ordem.

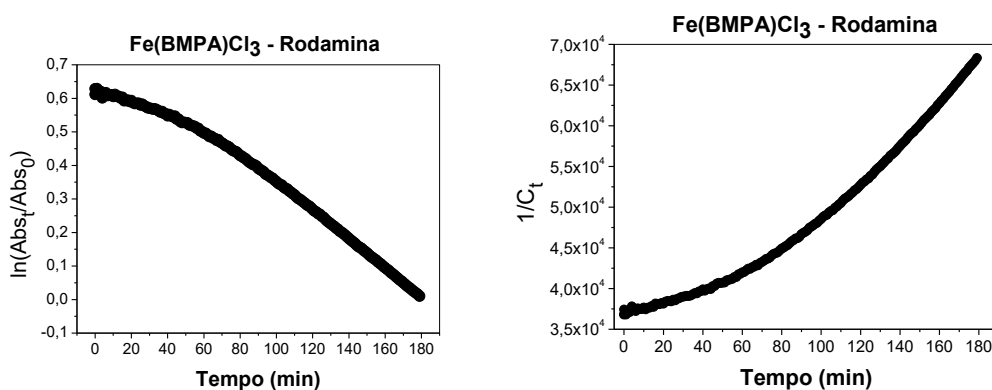
Fonte: O autor, 2020.

Figura 108: Traço da banda em $\lambda_{\max} = 553 \text{ nm}$ em função do tempo da descoloração da Rodamina B pelo complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ e ajustes cinéticos.



Fonte: O autor, 2020.

Figura 109: Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do corante Rodamina B pelo complexo $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$.



Fonte: O autor, 2020.

4.3.6. Degradação dos corantes Alaranjado de Metila e Azul de Metileno com os complexos de Cobre

Os complexos de cobre não foram tão eficientes quanto os de Ferro na descoloração dos corantes alaranjado de metila e azul de metileno. Credita-se isso ao fato deles não formarem intermediários de reação, como ocorre no sistema Fenton com os complexos de Ferro. Foram feitos testes no UV-VIS e conforme mostra a tabela abaixo, a descoloração no corante alaranjado de metila se deu um pouco melhor, quando comparado ao azul de metileno, em que praticamente não houve descoloração.

Ao se comparar os catalisadores, nota-se que os complexos de $[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ e $[\text{Cu}(\text{PBMPA})](\text{ClO}_4)$ foram os que tiveram um melhor desempenho na descoloração do alaranjado de metila (22,9%), seguido do $[\text{Cu}(\text{PABMPA})\text{Cl}]\text{Cl}$ (16,4%) e por último o $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ (7,11%) (tabela 27).

Tabela 27: Degradação dos corantes Alaranjado de Metila e Azul de Metileno utilizando os complexos $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$, $[\text{Cu}(\text{PBMPA})](\text{ClO}_4)$ e $[\text{Cu}(\text{PABMPA})\text{Cl}]\text{Cl}$ como catalisadores na degradação oxidativa.

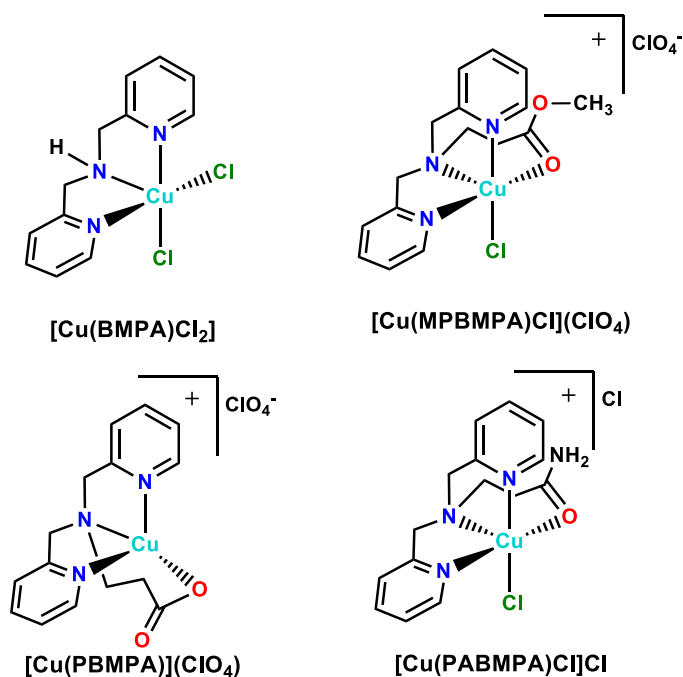
Complexos	Descoloração do Alaranjado de metila	Descoloração do Azul de metileno
$[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$	7,1%	4,8%
$[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$	22,9%	0,0%
$[\text{Cu}(\text{PBMPA})](\text{ClO}_4)$	22,9%	0,0%
$[\text{Cu}(\text{PABMPA})\text{Cl}]\text{Cl}$	16,4%	0,0%

Fonte: O autor, 2020.

4.4. Degradação de Corantes pelo sistema Foto-Fenton catalisada pelos complexos de Cobre(II)

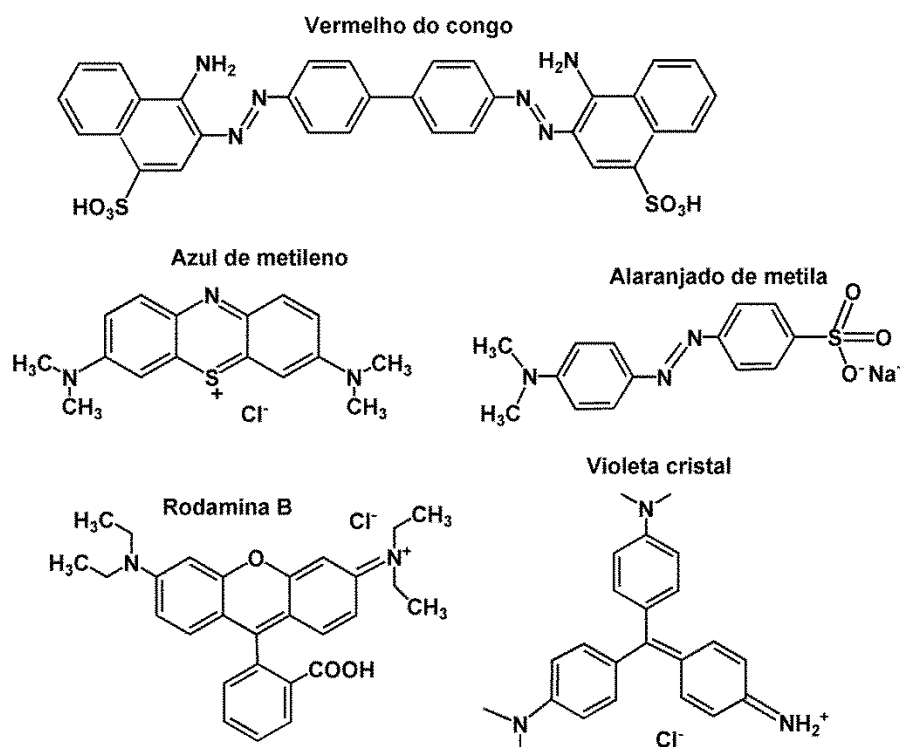
Os complexos mononucleares de Cu(II) preparados (figura 110) foram investigados como catalisadores na fotodegradação de cinco corantes de diferentes estruturas: alaranjado de metila (ALM), azul de metileno (AZM), violeta cristal (VLC), vermelho do Congo (VC) e Rodamina B (RB) (figura 111).

Figura 110: Estrutura dos complexos de Cobre estudados neste trabalho.



Fonte: CARVALHO, S.S.F. et al., 2020.

Figura 111: Estrutura dos diferentes corantes estudados.



Fonte: O autor, 2020.

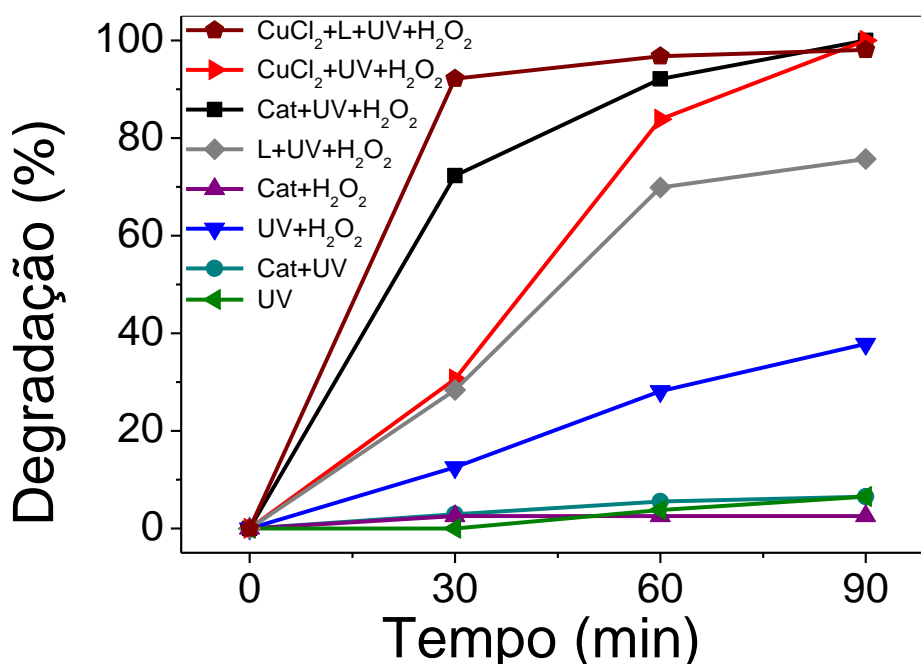
4.4.1. Fotodegradação catalítica dos corantes

De início, os testes foram realizados utilizando o complexo [Cu(MPBMPA)Cl](ClO₄) como catalisador e alaranjado de metila como corante. Avaliou-se a influência da presença de luz UV, H₂O₂ e catalisador na degradação do corante, sob a lâmpada de vapor de Mercúrio de 250 W. Além disso, o sal CuCl₂ e o ligante puro MPBMPA (L) foram testados para estudar o impacto dos íons Cu(II) livres e do ligante livre na fotocatalise.

A Figura 112 mostra que a reação de fotodegradação na presença da luz UV sem catalisador ou H₂O₂, o que não levou ao processo de degradação dentro do tempo de reação estudado. Posteriormente, o catalisador foi adicionado ao meio e nenhuma alteração foi observada. Em seguida, testes foram realizados com H₂O₂ e três novos sistemas foram avaliados.

Inicialmente, o teste de degradação foi realizado apenas na presença de catalisador e H_2O_2 no escuro e o espectro de absorvância do corante não mostrou nenhuma evidência de degradação. Também foi realizado um teste adicionando apenas H_2O_2 ao meio de reação e submetendo o sistema à radiação UV e 38% da degradação do corante foram observados após 90 min, devido à formação induzida pela luz de espécies reativas de oxigênio responsáveis pela degradação do corante. Por último, o sistema composto por catalisador, H_2O_2 e luz UV foi avaliado e o sistema permitiu uma fotodegradação total do alaranjado de metila, revelando um resultado promissor e o efeito do catalisador na fotodegradação. Os resultados estão resumidos na Tabela 28.

Figura 112: Fotodegradação do corante Alaranjado de Metila na razão molar complexo: corante: H_2O_2 de 1: 1,5: 940, à 25 °C, luz UV (250 W) em diferentes condições com $[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ como catalisador.



Fonte: O autor, 2020.

Tabela 28: Porcentagem de fotodegradação do corante Alaranjado de Metila em 90 min, utilizando $[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ como catalisador.

Condições	Degradação em 90 min (%)
UV	6,5
UV + H₂O₂	38
Catalisador + UV	6,5
Catalisador + H₂O₂	2,5
Catalisador + UV + H₂O₂	100
CuCl₂ + UV + H₂O₂	100
Ligante + UV + H₂O₂	76
CuCl₂ + Ligante + UV + H₂O₂	98

Legenda: Corante Alaranjado de metila a $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; Catalisador: $[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ a $3,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; H₂O₂ a $3,1 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹ e luz UV (250 W); Ligante: MPBMPA a $3,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

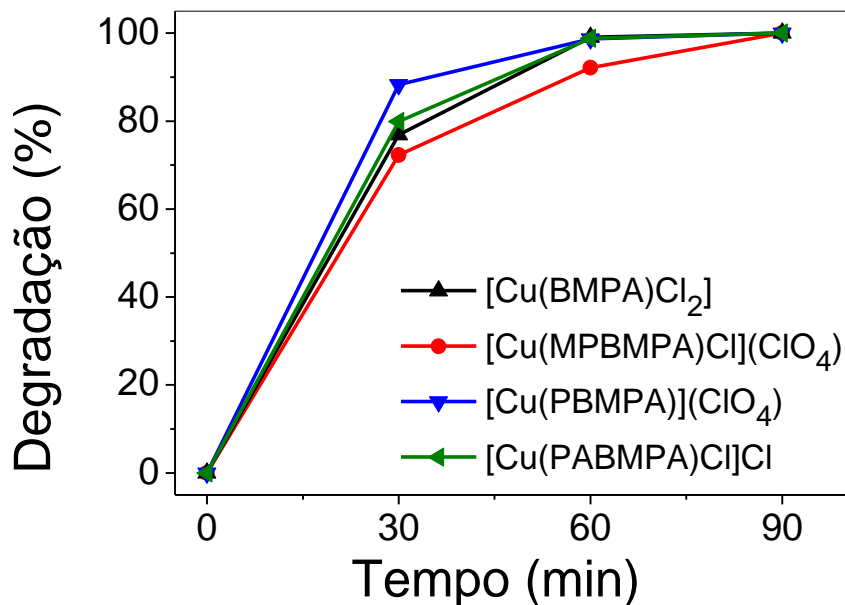
Fonte: O autor, 2020.

Para entender o efeito de íons Cu(II) puros e do ligante livre na fotocatalise homogênea relatada, o sistema anterior foi repetido substituindo $[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ por um sal Cu(II), CuCl₂, ou pelo ligante livre MPBMPA. O sistema contendo apenas ligante, H₂O₂ e UV alcançou uma degradação de 76% no corante alaranjado de metila. Considerando que o meio de reação contém espécies reativas de oxigênio, como •OH, da fotólise de H₂O₂ induzida por radiação UV, o ligante pode ser oxidado por essas espécies ou por absorção de fótons e o ligante oxidado pode interagir diretamente com o corante, melhorando a degradação do mesmo. Além disso, o sistema formado apenas por sal de Cu(II), H₂O₂ e luz UV apresentou 100% de degradação,

indicando que a fotodegradação do corante também é catalisada pelo sal de Cobre(II). Além do desempenho dos radicais gerados por $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$, os íons Cu(II) também reagem com a formação de H_2O_2 , $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2 \cdot -$ e $\cdot\text{OH}_2$ (LI et al., 2020).

O sistema formado pelo sal Cu(II) + ligante + H_2O_2 + UV também foi avaliado e foi alcançada uma degradação de 98% do corante ALM. Em comparação com o complexo isolado $[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}](\text{ClO}_4) + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$, que também mostrou 100% de degradação do ALM, quando o Cu(II) e o ligante são misturados *in situ*, eles podem interagir rapidamente e permitir que o TCLM ocorra. Esses resultados indicam que o complexo isolado ou o complexo formado *in situ* podem contribuir para a fotocatalise e atuar eficientemente na degradação dos poluentes estudados. Embora o complexo e o sal levem a 100% da fotodegradação do ALM após 90 min, a Figura 142 mostrada anteriormente indica que a fotocatalise na presença de $[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ ou $\text{CuCl}_2 + \text{MPBMPA}$ permite maior taxa de fotodegradação. Após alguns minutos, a fotodegradação de $[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ e Cu(II) + ligante foi superior a 50%, favorecida pelo TCLM. A Figura 113 mostra os resultados da degradação do ALM para todos os quatro complexos de Cu(II) relatados, todos apresentaram boa capacidade de fotodegradação, com destruição completa do corante em 90 minutos. Para $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}(\text{PBMPA})](\text{ClO}_4)$ e $[\text{Cu}(\text{PABMPA})\text{Cl}]\text{Cl}$, 100% de ALM foi decomposto em apenas 60 minutos de irradiação.

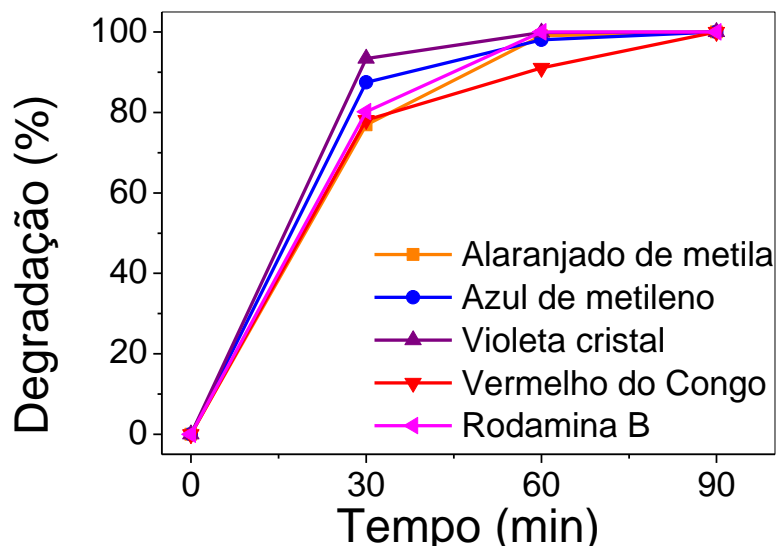
Figura 113: Fotodegradação do corante Alaranjado de Metila na razão molar complexo: corante: H₂O₂ de 1: 1,5: 940, a 25 °C, luz UV (250 W) com diferentes complexos de Cobre.



Fonte: O autor, 2020.

Para comprovar a eficiência dos complexos de cobre(II) na fotocatalise de diferentes corantes, foi empregado o catalisador [Cu(BMPA)Cl₂] (Figura 114). Os corantes ALM, AZM, VLC, VC e RB sofreram degradação total após 60 min. No entanto, para VC 90 min foram necessários para atingir a degradação total, provavelmente devido à presença de duas ligações azo e maior peso molecular. Esses resultados mostram a ampla faixa de desempenho dos complexos de Cobre(II), na degradação de corantes com diferentes estruturas e classes.

Figura 114: Fotodegradação do corante Alaranjado de Metila na razão molar complexo: corante: H_2O_2 de 1: 1,5: 940, a 25 °C, luz UV (250 W) com diferentes corantes, utilizando o complexo $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ como catalisador.



Fonte: O autor, 2020.

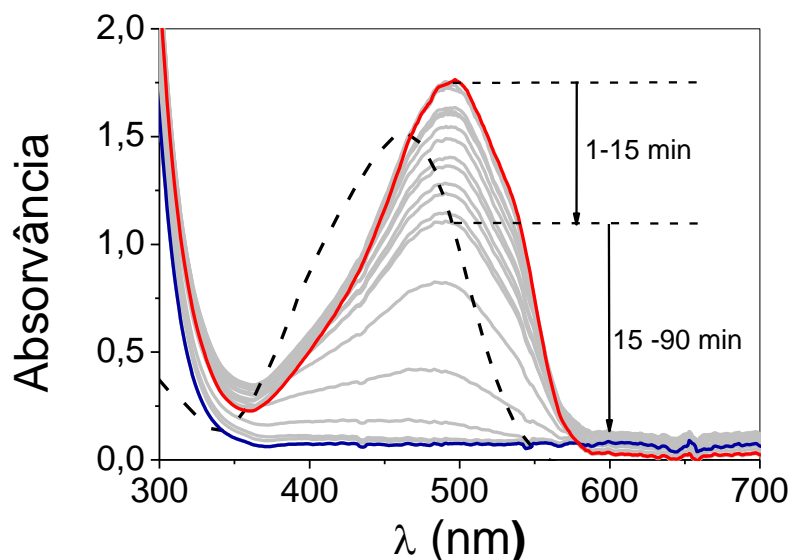
4.4.2. Estudo cinético da fotodegradação

A fim de se obter informações sobre o mecanismo de reação da fotodegradação do corante, foram realizados experimentos cinéticos em água, a 25 °C. Para configurar um experimento em que os espectros de UV-VIS fossem registrados a cada 1 min por 1h e 30 min, uma lâmpada UV de menor intensidade (24 W) foi acoplada ao espectrofotômetro, permitindo que a cubeta fosse irradiada durante todo o tempo de reação.

A Figura 115 mostra os espectros típicos de UV-VIS adquiridos durante a degradação do corante alaranjado de metila, catalisado por $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$, com H_2O_2 a $15,4 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ (1: 1,5: 45000 relação complexo: corante: H_2O_2). A banda em $\lambda_{\text{max}} = 464 \text{ nm}$ é atribuída à ligação azo. Após a adição de catalisador e H_2O_2 , foi observado um considerável desvio para $\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ nm}$, sugerindo sutis mudanças estruturais no ALM, provavelmente devido à interação com o complexo. O decaimento da banda azo ao longo do tempo indica a destruição do grupo cromóforo pela clivagem da ligação azo e

rompimento das ligações π conjugadas na molécula, levando a produtos oxidados incolores (LU et al., 2016).

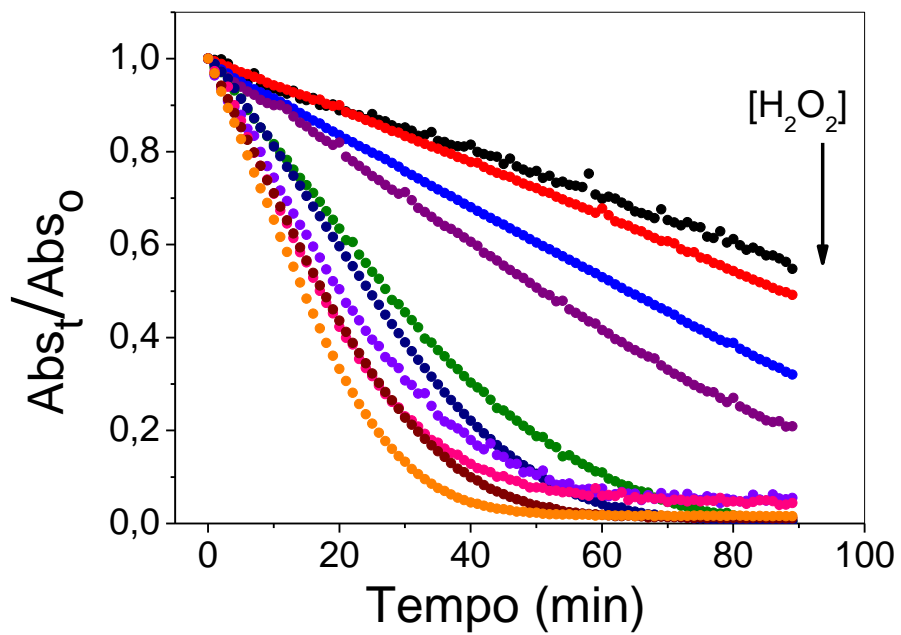
Figura 115: Espectros UV-VIS de fotodegradação do ALM por $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$, H_2O_2 e luz UV (24 W). Linha tracejada: ALM puro.



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 116 mostra o traço de tempo para o decaimento da absorvância do ALM à $\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ nm}$, para diferentes concentrações de H_2O_2 . Em um primeiro momento, experimentos com catalisador $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ foram realizados com a mesma concentração de H_2O_2 que a lâmpada de vapor de Hg ($0,031 \text{ mol L}^{-1}$); no entanto, apenas 45% da degradação foi alcançada em 90 minutos devido à menor intensidade de radiação da lâmpada de 24 W. Assim, a concentração de H_2O_2 foi aumentada até que a degradação completa fosse alcançada, conforme resumido na Tabela 29 .

Figura 116: Traço de tempo no $\lambda_{\max} = 495 \text{ nm}$ em diferentes concentrações de H_2O_2 de 0,031 a 1,54 mol L^{-1} .



Fonte: O autor, 2020.

Tabela 29: Porcentagem de degradação e dados cinéticos da fotodegradação dos corantes.

Catalisador	Corante	[H ₂ O ₂] (mol L ⁻¹)	Degradação em 90 min (%)
[Cu(BMPA)Cl ₂]	ALM	0,031	45
	ALM	0,062	51
	ALM	0,154	67
	ALM	0,31	79
	ALM	0,37	100
	ALM	0,46	100
	ALM	0,62	95
	ALM	0,92	96
	ALM	1,23	99
	ALM	1,54	98

Legenda: Catalisador a $3,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; corante a $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; Luz UV (24 W). Constante com taxa de ordem zero.

Fonte: CARVALHO, S.S.F. et al., 2020.

Quanto ao estudo cinético da fotodegradação, a eq. 29 mostra a lei de velocidade proposta para a reação.

$$-\frac{d[\text{dye}]}{dt} = v = k[\text{dye}]^a[\text{H}_2\text{O}_2]^b \quad (29)$$

Em excesso de H₂O₂, a equação pode ser simplificada e o efeito da concentração de corante na taxa de reação pode ser isolado (eq. 30 e 31).

$$-\frac{d[\text{dye}]}{dt} = v = k_{obs}[\text{dye}]^a \quad (30)$$

Onde,

$$k_{obs} = k[H_2O_2]^b \quad (31)$$

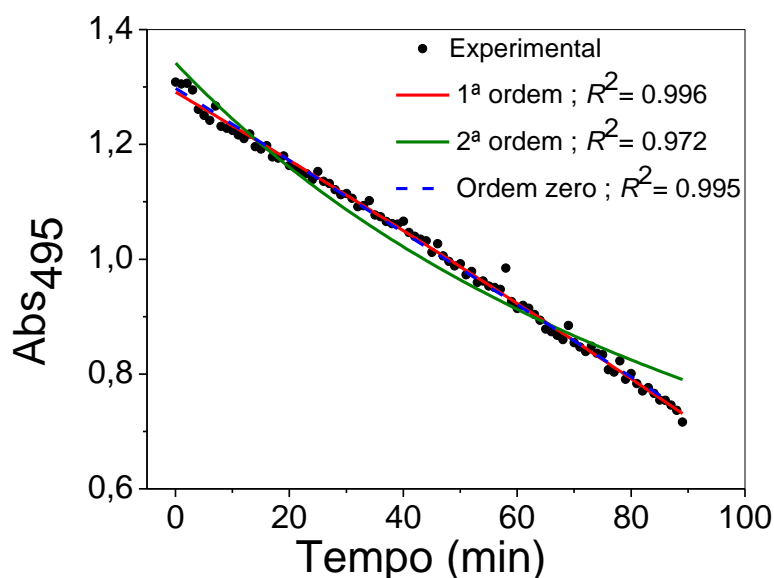
Como mostrado na Figura 116, em concentrações mais baixas de oxidante, mas ainda com excesso em relação ao corante, é claro pela forma da curva que a cinética segue a equação de pseudo-zero ordem (eq. 32 e 33), onde a concentração do corante ao longo do tempo não influencia a velocidade de reação.

$$-\frac{d[dye]_t}{dt} = k_{obs} \quad (32)$$

$$[dye]_t = -k_{obs}t \quad (33)$$

Para confirmar a ordem da reação em relação ao corante, o decaimento da absorvância do ALM com o tempo foi ajustado pelas equações integradas para as ordens de reação mais comuns: zero, primeira (eq.30) e segunda ordem (eq. 31). A Figura 117 mostra o ajuste para a menor concentração de H_2O_2 testada ($0,031 \text{ mol L}^{-1}$), em que o R^2 é alto para a ordem zero e de primeira ordem.

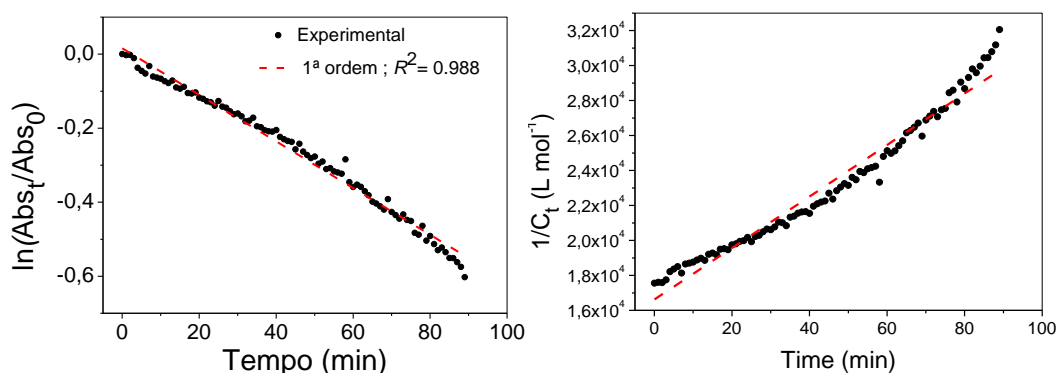
Figura 117: Ajuste cinético do traço temporal e plotagens lineares da banda UV-VIS a $\lambda_{max} = 495 \text{ nm}$, a partir da degradação do ALM por $[Cu(BMPA)Cl_2]$, H_2O_2 ($3,1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) e luz UV (24 W).



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 118 mostra o gráfico linear de primeira ordem, onde a regressão linear também apresenta um R^2 alto, embora um desvio dos dados experimentais e um gráfico residual parabólico, indicando que este não é o modelo mais apropriado para descrever o sistema.

Figura 118 Ajuste cinético do traço temporal e plotagens lineares da banda UV-VIS a $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do ALM por $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$, H_2O_2 ($3,1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) e luz UV (24 W) para equação de 1ª ordem.

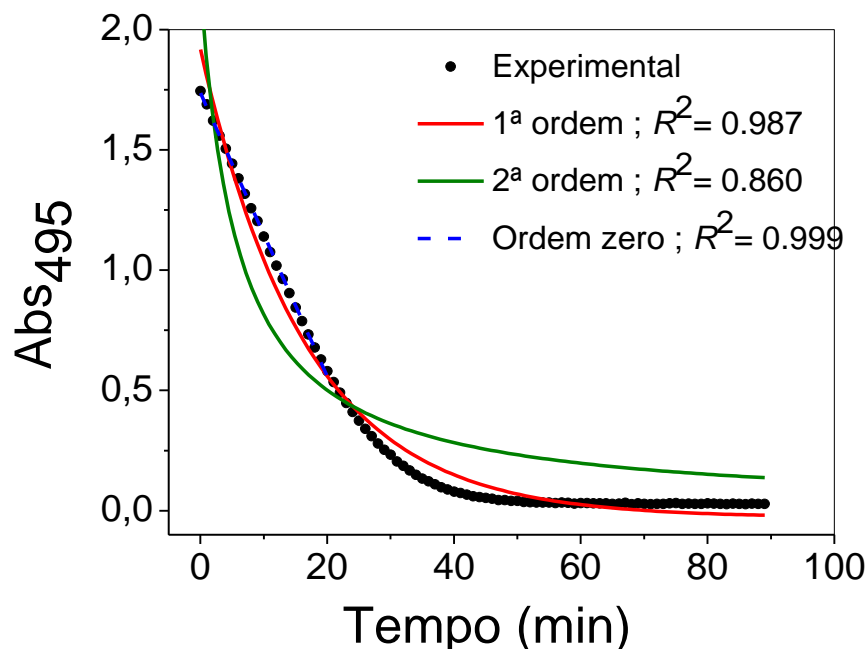


Fonte: O autor, 2020.

O mesmo comportamento foi observado para as concentrações de 0,031 a 0,31 mol L^{-1} de H_2O_2 (apêndice A4.1.).

No entanto, à medida que a concentração de H_2O_2 aumentou ainda mais, é menos evidente simplesmente pela análise visual do gráfico que os dados ainda seguem um modelo de ordem zero, como pode ser visto para a maior concentração de H_2O_2 testada na Figura abaixo.

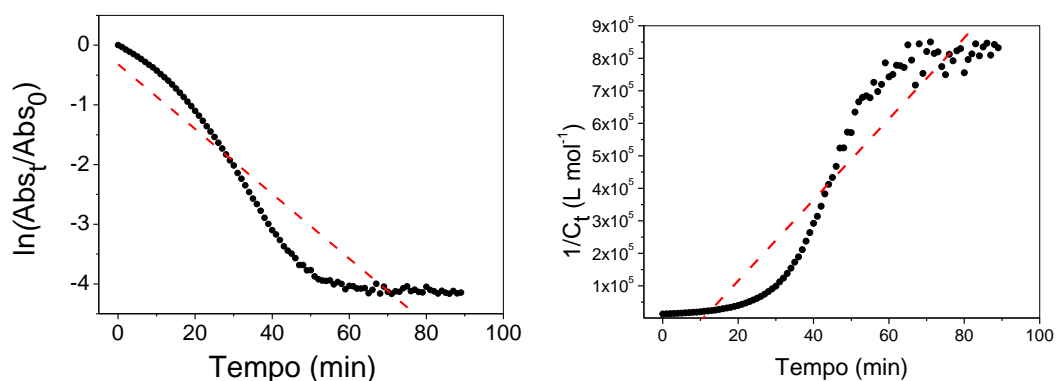
Figura 119: Ajuste cinético do traço temporal e plotagens lineares da banda UV-VIS a $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do Alaranjado de Metila por $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$, H_2O_2 ($1,54 \text{ mol L}^{-1}$) e UV luz (24 W).



Fonte: O autor, 2020.

Após 40 minutos, o corante foi completamente consumido e o formato da curva pode ser mal interpretado como um decaimento exponencial da reação de primeira ordem, mas o gráfico linear na figura 119 sem dúvida exclui o modelo de primeira ordem. Nos casos de alta concentração de H_2O_2 , para encontrar a constante de velocidade de ordem zero, os dados foram ajustados apenas no início da reação (figura 120).

Figura 120: Gráficos lineares para equação de 1ª ordem.



Fonte: O autor, 2020.

O mesmo comportamento acontece das concentrações de H_2O_2 de 0,37 a $1,23 \text{ mol L}^{-1}$ (apêndice A4.2).

A Tabela 30 resume os parâmetros cinéticos obtidos do ajuste de ordem zero variando a concentração de H_2O_2 para o complexo $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$. Pode-se observar o aumento da constante de velocidade com o aumento da concentração de oxidante.

Tabela 30: Constante de velocidade de ordem zero para a fotodegradação do Alaranjado de Metila catalisada para o complexo $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ e variando a concentração de oxidante.

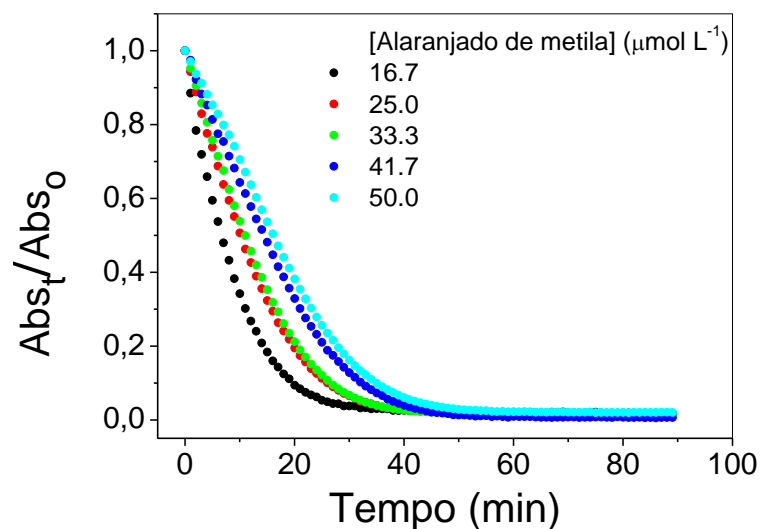
Catalisador	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol L^{-1})	k_{obs} ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
$[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$	0,031	0,274
	0,062	0,286
	0,154	0,425
	0,31	0,561
	0,37	1,106
	0,46	1,311
	0,62	1,256
	0,92	1,735
	1,23	1,894
	1,54	2,565

Fonte: O autor, 2020.

Para fornecer mais evidências da ordem da reação zero em relação ao corante, em um segundo conjunto de experiências, a concentração inicial do

alaranjado de metila foi variada, como mostrado na Figura 121 abaixo. Os ajustes cinéticos realizados estão apresentados no apêndice A4.3.

Figura 121: Traço de tempo em $\lambda_{\max} = 495 \text{ nm}$ para diferentes concentrações iniciais de Alaranjado de Metila.



Fonte: O autor, 2020.

A Tabela 31 apresenta os valores das constantes de velocidade de pseudo-zero ordem observadas e a Figura 122 apresenta o gráfico de k_{obs} versus concentração de ALM. Embora tenha sido observada uma variação nos valores devido ao erro experimental, uma linha reta horizontal com inclinação de 0,0015 confirma a pseudo-zero ordem atribuída em relação ao ALM.

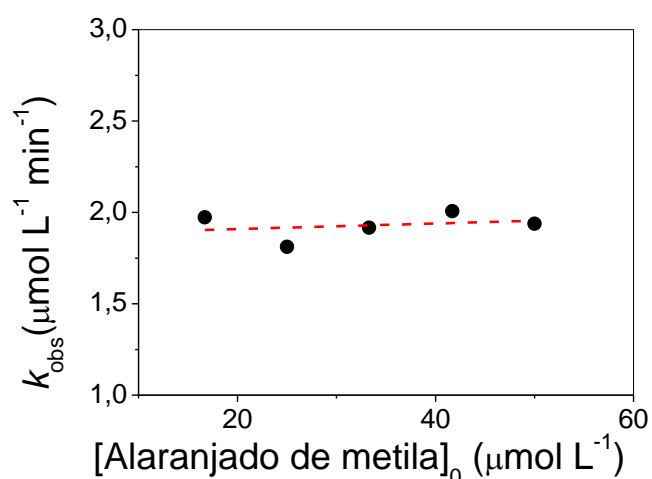
Tabela 31: Percentagem de degradação e dados cinéticos da fotodegradação do corante Alaranjado de Metila.

$[\text{ALM}]_0$ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	k_{obs} ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$)
16,7	1,973
25,0	1,812
33,3	1,916
41,7	2,007
50,0	1,938

Legenda: Catalisador a $3,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; corante a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; Luz UV (24 W). Constante de velocidade na ordem zero (k_{obs}).

Fonte: O autor, 2020.

Figura 122: Gráfico de k_{obs} versus concentração de ALM (eq. 5), a partir da fotodegradação do Alaranjado de Metila por $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ ($3,3 \pm 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), H_2O_2 ($15,4 \pm 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) e luz UV (24 W).



Fonte: O autor, 2020.

OLLIS, 2018 estabeleceu, com base em dados cinéticos experimentais, que para fotocatalise heterogênea o modelo de reação mais adequado em relação ao reagente é a ordem zero. No entanto, a interpretação incorreta dos dados levou muitos autores a atribuí-los como de primeira ordem, porque o gráfico de semi-log de $C(t)$ versus tempo é geralmente linear. No entanto, geralmente exibem constantes de velocidade aparentes de primeira ordem que diminuem com o aumento da concentração de reagentes, o que é uma evidência da atribuição incorreta. OLLIS mostrou que esses estudos são o resultado de dados intrínsecos de ordem zero plotados em um gráfico semi-log e envolvem limitação de taxa de ordem zero por saturação de reagente, transferência de elétrons para O_2 , transferência de massa de oxigênio ou suprimento de luz. Além disso, a competição pelo oxidante entre o corante e seus intermediários oxidados exibia um aparente comportamento de primeira ordem ao longo do tempo, mesmo enquanto a taxa inicial é de ordem zero dentro da faixa de concentração estudada.

Nos resultados apresentados de catálise homogênea (tabela 32), um comportamento semelhante está ocorrendo. As constantes aparentes da taxa de primeira ordem calculadas a partir do ajuste exponencial dos dados experimentais também diminuem linearmente com o aumento da concentração inicial de ALM, portanto, é mais uma confirmação de que a reação não segue o mecanismo de primeira ordem, mas um comportamento disfarçado de ordem zero (OLLIS, 2018). Os complexos de Prata(I) em condições de fotodegradação heterogênea também apresentaram cinética de ordem zero (LIU et al., 2019).

Tabela 32: Porcentagem de degradação e dados cinéticos de fotodegradação de corantes.

[ALM]₀ (μmol L⁻¹)	k_{obs}(ordem-zero) (μmol L⁻¹ min⁻¹)	k_{obs}(ordem-zero) (mg L⁻¹ min⁻¹)	k_{obs} (1^a ordem) (min⁻¹)
16,7	1,973	0,646	0,116
25,0	1,812	0,593	0,0826
33,3	1,916	0,627	0,0784
41,7	2,007	0,657	0,0593
50,0	1,938	0,634	0,0542

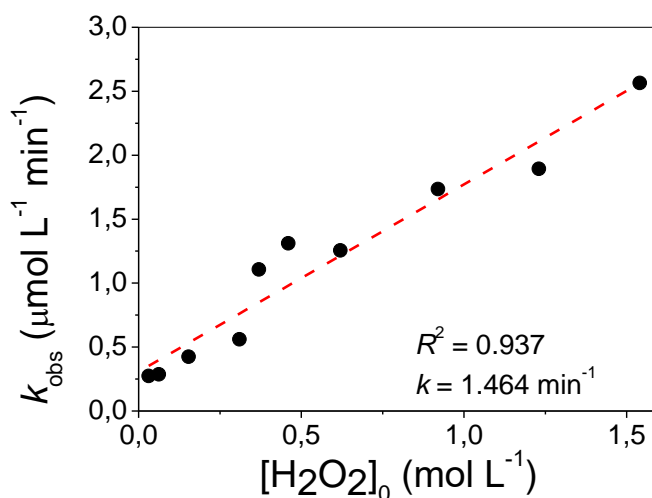
^aCatalisador em $3,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; corante a $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; Luz UV (24 W).

Fonte: O autor, 2020.

Para determinar a ordem da reação b em relação ao H_2O_2 de acordo com a eq. 31, o gráfico k_{obs} versus $[H_2O_2]$ é mostrado na Figura 123, e uma relação linear é esperada se b for 1. Um pequeno desvio para o modelo de primeira ordem foi observado, uma vez que a regressão linear fornece um valor R^2 relativamente baixo de 0,937. A constante intrínseca média calculada da taxa de primeira ordem k é $1,464 \text{ min}^{-1}$. Para confirmar a ordem da reação em relação ao H_2O_2 , o logaritmo foi aplicado nos dois lados da eq. 33, levando à relação representada na eq. 6.

$$\log(k_{obs}) = \log(k) + b \cdot \log([H_2O_2]_0) \quad (34)$$

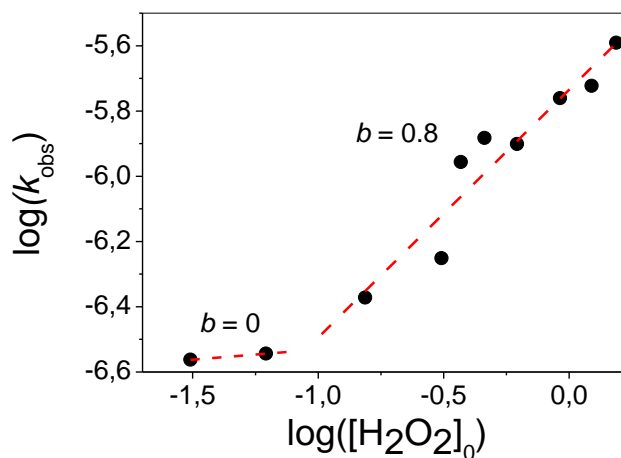
Figura 123: Constante de taxa de ordem zero versus concentração de H_2O_2 (eq. 3) da degradação do Alaranjado de Metila por $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ e luz UV (24 W)



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 123 mostra o gráfico de $\log(k_{\text{obs}})$ versus $\log([\text{H}_2\text{O}_2]_0)$, onde é claro que dois valores diferentes da ordem da reação foram observados para b : 0 em baixas concentrações de H_2O_2 e 0,8 em altas concentrações de H_2O_2 . Provavelmente, em menor concentração de oxidante, a intensidade da luz exerce papel dominante na fotodegradação do corante, mas em concentrações mais altas de oxidante, a taxa de reação é afetada por sua concentração. Isso pode ser devido à atividade de catalase exibida pelo complexo, que em baixa concentração de oxidante não forma radicais hidroxila suficientes. No entanto, em concentrações mais altas de H_2O_2 , a formação de radicais hidroxila começa a desempenhar um efeito importante na taxa de reação. Evidências de atividade catalase podem ser vistas a partir da interceptação com o eixo y na Figura 124, que tem sido associada à reação paralela da desproporção de H_2O_2 (PROCNER et al., 2018).

Figura 124: Gráfico de log (eq. 34), da degradação do ALM por [Cu(BMPA)Cl₂] e luz UV (24 W).

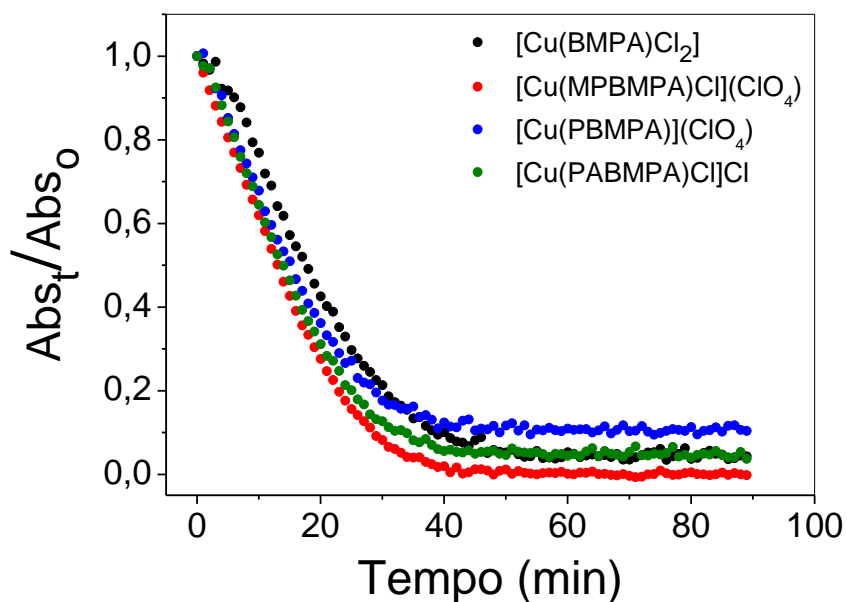


Fonte: O autor, 2020.

O efeito dos diferentes catalisadores na fotocatalise também foi avaliado cineticamente (apêndice A4.4.).

A Figura 125 compara o traço da banda azo para os diferentes complexos de cobre(II), onde [Cu(MPBMPA)Cl](ClO₄) foi o mais eficiente com 100% de degradação e $k_{\text{obs}} = 2,962 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$, seguido de perto por [Cu(PABMPA)Cl]Cl $k_{\text{obs}} = 2,835 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$. [Cu(BMPA)Cl₂] e [Cu(PBMPA)](ClO₄) apresentaram constantes de velocidade ligeiramente menores, 2,565 e 2.630 $\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$, respectivamente. As constantes de velocidade intrínsecas (Tabela 33) refletem a alta atividade catalítica dos complexos. Como todos eles apresentaram estruturas, ligantes e transferências de cargas semelhantes, é esperado um comportamento semelhante. Uma correlação com os potenciais redox medidos no DMSO para complexos relacionados de Ferro(III) com os mesmos ligantes mostrou que os complexos com os ligantes MPBMPA e PABMPA apresentaram os menores potenciais redox, o que pode favorecer o TCLM e, conseqüentemente, promover a fotocatalise. Por outro lado, os complexos de ferro(III) com BMPA e PBMPA apresentaram os potenciais redox mais negativos e mais energia será necessária para realizar o TCLM.

Figura 125: Traço de tempo a $\lambda_{\max} = 495 \text{ nm}$ para fotodegradação do Alaranjado de Metila por diferentes complexos, H_2O_2 ($15,4 \pm 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) e luz UV (24 W).



Fonte: O autor, 2020.

Tabela 33: Porcentagem de degradação e dados cinéticos da fotodegradação do ALM com os diferentes complexos.

Catalisador	Degradação em 90 min (%)	k_{obs} ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
[Cu(BMPA)Cl ₂]	98	2,565
[Cu(MPBMPA)Cl ₂]	100	2,962
[Cu(PBMPA)](ClO ₄)	90	2,630
[Cu(PABMPA)Cl]Cl	96	2,835

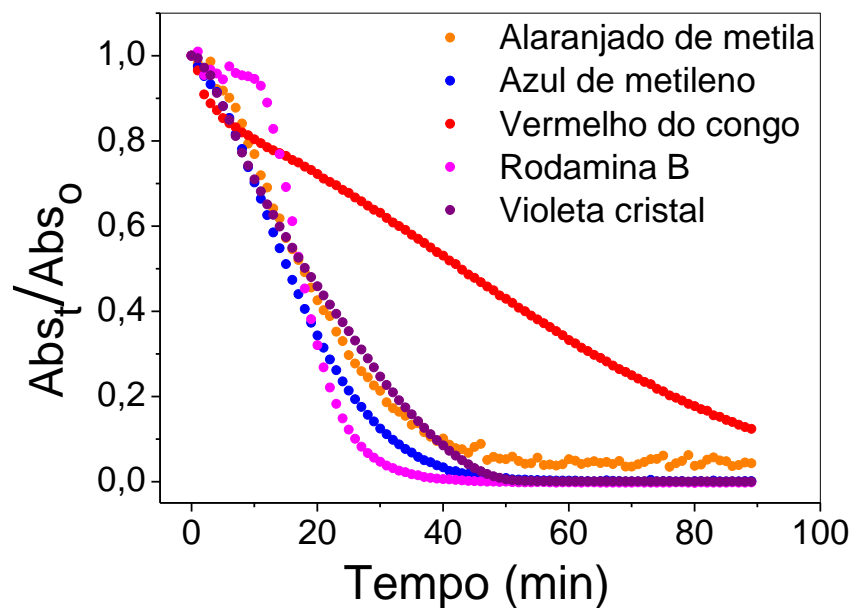
Legenda: Catalisador a $3,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; corante a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; Luz UV (24 W). Constante com taxa de ordem zero.

Fonte: O autor, 2020.

Finalmente, os diferentes corantes foram testados quanto a fotodegradação, como mostrado no apêndice A4.5.

A Figura 126 mostra a degradação dos diferentes corantes com o complexo $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$, onde é possível observar uma decomposição completa em 50 min, exceto o vermelho do Congo (VC) que atingiu 88% apenas de degradação depois de 90 min. De acordo com a literatura, a estrutura do corante não afeta consideravelmente a taxa de reação fotocatalítica, mas é afetada pelo tipo de catalisador expresso na constante de velocidade k e pela concentração de radicais hidroxila no caso de catálise homogênea em fase líquida, que depende da intensidade da luz (OLLIS, 2018). Os dados cinéticos (tabela 34) também foram bem ajustados para ordem zero para todos os corantes. Pode ser o caso dos corantes estudados, que apresentaram valores semelhantes para k_{obs} de ordem zero: ALM: $k_{\text{obs}} = 2,565$, VDC: $k_{\text{obs}} = 3,969$; AZM: $k_{\text{obs}} = 3,933 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$. No caso do VC, duas ligações azo estão presentes e o $k_{\text{obs}} = 0,201 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ é cerca de treze vezes menor que o azo-corante análogo ALM que apresenta apenas uma ligação azo. Por outro lado, o corante RB apresentou um k_{obs} maior = $7,012 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$, provavelmente devido à sua propriedade fluorescente que favorece a absorção de luz e subsequente degradação pelo catalisador. Comparando com os dados na lâmpada de vapor Hg de maior intensidade (250 W), a estrutura do corante não apresentou efeito na atividade fotocatalítica. Mas no caso da lâmpada UV de menor intensidade (24 W), provavelmente não foram formados radicais $\text{OH}\cdot$ suficientes para degradar as duas ligações azo do VC em 50 min.

Figura 126: Fotodegradação de diferentes corantes catalisados por $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$.



Fonte: O autor, 2020.

Tabela 34: Porcentagem de degradação e dados cinéticos da fotodegradação dos corantes.

Catalisador	Corante	Degradação em 90 min (%)	k_{obs} ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$)
$[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$	ALM	98	2,565
$[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$	VLC	100	3,969
$[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$	RDB	100	7,012
$[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$	VC	88	0,201
$[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$	AZM	100	3,933

Legenda: Catalisador a $3,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; corante a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; Luz UV (24 W). Constante com taxa de ordem zero.

Fonte: O autor, 2020.

CONCLUSÃO

Os ligantes *N,N*-bis(2-piridilmetil)amina (BMPA), *N*-metilpropanoato-*N,N*-bis-(2-metilpiridil)amina (MPBMPA), *N*-propanoato-*N,N*-bis-(2-piridilmetil)amina (PBMPA) e *N*-propanamida-*N,N*-bis-(2-piridilmetil)amina (PABMPA) foram sintetizados e caracterizados pelas técnicas RMN ^{13}C , RMN ^1H e FT-IR. Posteriormente os mesmos foram reagidos com os metais de transição Fe(III) e Cu(II) para a formação de complexos mononucleares, e estes também foram caracterizados por FT-IR, UV-VIS, ESI-MS e condutivimetria.

Os complexos de Fe(III) foram aplicados como catalisadores Fenton para degradar corantes de diferentes estruturas. Foi observada uma cinética de primeira ordem dupla, representada por duas etapas paralelas de primeira ordem. A primeira etapa da reação é caracterizada pela formação do intermediário Fe(III)-OOH, proposto como a espécie catalítica na degradação do corante. Após o decaimento rápido do intermediário, a degradação é dominada pelo radical hidroxila. A solubilidade em água dos complexos é outra característica positiva para aplicação na remediação de efluentes aquosos contaminados.

O catalisador de Fe(III) que gerou maior desempenho foi o complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$, em relação aos corantes alaranjado de metila, azul de metileno, violeta cristal e Rodamina B, apresentando também o maior k_2 . Isto pode ser explicado pelo fato de $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ ser o ácido de Lewis mais forte entre os complexos de Fe(III), o que favorece a adição nucleofílica de peróxido de hidrogênio ao complexo pela troca com um ligante lábil da esfera de coordenação, proposta como etapa inicial no mecanismo da química do tipo Fenton. Já para o vermelho do congo, o catalisador mais ativo foi o $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ chegando a 86% de descoloração em 180 minutos. A degradação completa de todos os corantes foi alcançada em menos de dois dias. A condição utilizada para realizar a degradação foi de relação molar complexo: corante: H_2O_2 (1: 1,5: 1000).

Em relação ao estudo fotocatalítico, foi descrito com sucesso a degradação de cinco corantes de diferentes estruturas promovida por quatro

complexos de cobre(II) solúveis em água com ligantes derivados *NNN*. Os corantes foram removidos com sucesso em menos de 90 minutos, por uma equação cinética de ordem zero em relação ao corante e por uma ordem de reação variável de 0 em baixas concentrações a 0,8 em altas concentrações de peróxido de hidrogênio. Também demonstramos que a estrutura do corante não tem efeito considerável na velocidade de reação, mas sim a intensidade da luz junto com a transferência de carga que ocorre entre o metal e os ligantes, o que desempenha o papel principal na fotodegradação do corante.

REFERÊNCIAS

ADHIKARI S.; FERNANDO S.; HARYANTO A.; A comparative thermodynamic and experimental analysis on hydrogen production by steam reforming of glycerin. **Energy Fuel**. v. 21, n.4, p. 2306, 2007.

AHMAD, N.; CHUGHTAI, A.H.; YOUNUS, H. A.; LAYPKOY, A.; VERPOORT, F. Estruturas metal-orgânicas: catalisadores heterogêneos versáteis para transformações orgânicas catalíticas eficientes. **Chem. Soc. Rev.** , v. 44, p. 6804-6849, 2015.

ALBERT, M. B. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution, **Pure Appl. Chem.**, v. 83, n. 12, p. 2213-2228, 2011.

AMARASEKARA, A.S.; GREEN, D.; MCMILLAN, E. Efficient oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran using Mn(III)–salen catalysts. **Catalysis Communications**. V.9, p.286-288, 2008.

ARDI, M.S.; AROUA, M. K.; HASHIM, N. A.; Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 42, p. 1164–1173, 2015.

ATKINS, P. E JONES, L.; **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e O Meio Ambiente**.3ª Edição. Porto Alegre: Bookman, 2006.

AXELSON, G.K.; GIORGADZE, T.; YOUNGBERG, G.A. Evaluation of the use of Congo red staining in the differential diagnosis of Candida vs. Various other yeast-form fungal organisms. **Journal of Cutaneous Pathology**. V.35, p.27-30, 2008.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4.ed. Porto Alegre/RS: bookman, 2011.

BHATTACHARYYA, KG E SHARMA, A. Adsorption of Pb (II) from Aqueous Solution by Azadirachta indica (Neem) Leaf Powder. **Journal of Hazardous Materials**, B113, p. 97-109, 2004.

BECHTOLD, T.; MUSSAK, R.; MAHMUD-ALI, A.; GANGLBERGER, E.; GEISSLER, S. Extração de corantes naturais para tingimento têxtil a partir de resíduos vegetais coloridos liberados da indústria de alimentos e bebidas. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v. 86, n.2, p. 233–242, 2005.

BENETOLI, L. O. B.; CADORIN, B. M.; BALDISSARELLI, V. Z.; GEREMIAS, R.; SOUZA, I. G.; DEBACHER, N. A.; **J. Hazard. Mater.** v.55, p. 237–238, 2012.

BERTILSON L, Lou YQ, Du YL: Pronounced differences between native Chinese and Swedish populations in the polymorphic hydroxylations of debrisoquin and S-mepheytoin. **Clin Pharmacol**. V.51(4), p.388-397, 1992.

BERTOZZO, F.; LUCAS JÚNIOR, J.; LARA, A. C. C., Glicerina: Um resíduo da produção de biodiesel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 6. Montes Claros **Anais eletrônicos**, 2009.

BIBI, ZAKIA. Role of cytochrome P450 in drug interactions. **Nutrition & Metabolism**, 2008.

CARVALHO, N., HORN, J.A., BORTOLUZZI, A.J., DRAGO, V., ANTUNES, O.A.C. Synthesis and characterization of three mononuclear Fe(III) complexes containing bipodal and tripodal ligands: X-ray molecular structure of the dichloro [N-propanamide-N,N-bis-(2-pyridylmethyl)amine]iron(III)perchlorate. **Inorganica Chimica Acta**. V.359, p.90-98, 2006a.

CARVALHO, N., HORN, J.A., FARIA, R.B., BORTOLUZZI, A.J., DRAGO, V., ANTUNES, O.A.C. Synthesis, characterization, X-ray molecular structure and catalase-like activity of a non-heme iron complex: Dichloro N-propanoate-N,N-bis-(2-pyridylmethyl)amine iron(III). **Inorganica Chimica Acta**, v. 359, n. 13, p. 4250-4258, 2006b.

CARVALHO, N., HORN, J.A., ANTUNES, O.A.C. Cyclohexane oxidation catalyzed by mononuclear iron(III) complexes. **Applied Catalysis A: General**. V.305, p. 140–145, 2006c.

CARVALHO, N., ANTUNES, O.A.C., HORN, J.A. Electrochemical behaviour of mononuclear Fe(III) complexes as models for oxygenases: reactivity of Fe(II) species electrochemically formed in situ toward dioxygen. **Dalton Transactions**. p. 1023-1027, 2007.

CARVALHO, SAMIRA S.F. ; RODRIGUES, ANA CAROLINA C. ; LIMA, JULIANA F. ; Carvalho, Nakédia M.F. . Photocatalytic degradation of dyes by mononuclear copper(II) complexes from bis-(2-pyridylmethyl)amine NNN-derivative ligands. **INORGANICA CHIMICA ACTA** JCR, v. 512, p. 119924, 2020.

CIRINO, P. C., ARNOLD, F. H. Protein engineering of oxygenases for biocatalysis. **Current Opinion in Chemical Biology**, vol. 6, p. 130-135, 2002.

CONTRERAS-ANDRADE, I.; AVELLA-MORENO, E.; SIERRA-CANTOR, J. F.; GUERRERO-FAJARDO, C. A.; SODRÉ, J. R.; Purification of glycerol from biodiesel production by sequential extraction monitored by H NMR. **Fuel Processing Technology**, v.132, p.99-104, 2015.

CORSARO, G. Experiência de cinética química colorimétrica. **Journal of Chemical Education**. v.41, n. 1, p.48, 1964.

COSTA, L.L. Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes. Tese de Doutorado. **Programa de Pós-Graduação em Química, UNB. Brasília**, 2009.

COTTIER,L., DESCOTES,G., LEWKOWSKI,J., SKOWROŃSKI,R., VIOLLET,E. **J.HETEROCYCLIC CHEM**. V.32 P.927–930, 1995.

CHRISTENSEN,C.H., RASS-HANSEN,J., MARSDEN,C.C., TAARNING,E., EGEBLAD,K. **Chem-SusChem** n.1, p. 283, 2008.

CROCKER, M., ANDREWS, R. The rationale for biofuels. **RSC Energy and Environment Series**, v.1 p.1-25, 2010.

DELIDOVICH, I.; HAUSOUL, P. J. C.; DENG, L.; PFÜTZENREUTER, R.; ROSE, M.; PALKOVITS, R. **Chem. Rev.** n.116, p.1540–1599, 2016.

DEVLIN, Thomas. Manual de Bioquímica com Correlações Clínicas, Tradução da sexta edição americana, Editora Blucher, 2002.

DEMEESTERE, K.; VISSCHER, A.D.; DEWULF, J.; VAN LEEUWEN, M.; VAN LANGENHOVE, H. A new Kinetic Model for Titanium Dioxide mediated Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in Gas-phase. **Appl. Catal., B** v. 54, p.261–274, 2004.

DETONNI, C.; CARVALHO, N.; ARANDA, D.; LOUIS, B.; ANTUNES, A. Cyclohexane and toluene oxidation catalyzed by 1,10-phenantroline Cu(II) complexes. **Applied Catalysis A: General.** v. 365, p. 281-286, 2009.

DRESSELHAUS, I.L. THOMAS, **Nature** n.414 p. 332, 2001.

DRIESSEN, W.L.; GROENEVELD, W.L.; VAN DER WEY, F. W. **Recl. Trav. Chim. Pays-Ba.** V.89, pg.353-367, 1970.

DURIGAN, M.A.B.; VAZ, S.R.; ZAMORA-PERALTA, P. Degradação de poluentes emergentes por processos fenton e foto-fenton. **Quim. Nova.** v. 35, n. 7, p. 1381-1387, 2012.

ETAIW., S.E.H.; FAYED, T.A.; EL-BENDARY, M.M.; MARIE, H. New Coordination Complexes of Cd(II) and Co(II) with Ethyl Isonicotinate Used for Catalytic Degradation of Acid Blue 92 Dye. **J Inorg Organomet Polym.** V.27, p.1391-1404, 2017.

FAN, J.; GUO, Y.; WANG, J.; FAN, M. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. **Journal of Hazardous Materials,** v.166, n.2-3, p.904-910, 2009.

FARNETTI, E., CROTTI, C. Selective oxidation of glycerol catalyzed by iron complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. Vol. 396, p. 353-359, 2015.

FARNETTI, E.; CHÁVEZ, J. E.; CROTTI, C.; ZANGRANDO, E. Iron complexes with nitrogen bidentate ligands as green catalysts for alcohol oxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v.421, p.189-195, 2016.

FOX, B. G.; SURERUS, K. K.; MÜNCK, E.; LIPSCOMB, J. D., *Evidence for a μ -Oxo-bridged Binuclear Iron Cluster in the Hydroxylase Component of Methane Monooxygenase*, **The Journal of Biological Chemistry**, 263, p.10553-10556, 1988.

GALLI, Enrique y Feijoo, Luis. Citocromo p-450 y su importancia clínica revisión actualizada, **Revista de Neuro-Psiquiatria**, 2002;

GEARY, W. J., *The Use of Conductivity Measurements in Organic Solvents for the Characterization of Coordination Compounds*, **Coordination Chemistry Reviews**, 7, 81-122 (1971).

GHOSH, D.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. **Applied Clay Science**. v. 20, p. 295-300, 2002.

GÓES, M. C. C. Palha de carnaúba como removedor de corantes azul de metileno e cristal violeta. **Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís**, p.104, 2013.

GONZALEZ-OLMOS, R.; MARTIN, M.J.; GEORGI, A.; KOPINKE, F.D.; OLLER, I.; MALATO, S. Fe-zeólitos como catalisadores heterogêneos em reações do tipo Fenton solar em pH neutro. **Catálise B aplicada: Ambiental**. v.125, p. 51-58, 2012.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Revisão: Corantes Têxteis. **Química Nova**. n.23, p.71, 2000.

GUENGERICH, Characterization of human cytochrome P450 enzyme. **FASEB Journal**. Vol. 6, n. 2, p.745-748, 1992.

H. JUNIOR, A.; PARRILHA, G.L.; FERREIRA, S.S.; FERNANDES, C.; SILVA, G.C.; CARVALHO, N.F; ANTUNES, O.A.C; DRAGO, V.; BORTOLUZZI, A. J. Properties of (m-Oxo)di-iron Complexes and Catalytic Activity Toward *Cyclohexane Oxidation*. **J. Braz. Chem. Soc.** 2010, Vol 21, No 6, p.603-613, 2010.

HERVÉ, G.; YVES, D.; AGNETA F.; Biofuels and world agricultural markets: outlook for 2020 and 2050. **INTECH Open Access Publisher**, 2011.

HOUAS, A.; LACHHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J.; **Appl. Catal.B.**, n. 31, p 145, 2001.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L., Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity, 4a ed. New York, Harper Collins College Publishers, 1993.

JÉSSICA APARECIDA SERAFIMA, RENATA AFONSOA, ADRIANA CAMPANO LUCILHAA, LUCAS AGOSTINHO DE OLIVEIRAA, PAULO ROGÉRIO CATARINI DA SILVAB, MARCELO RODRIGUES DA SILVAC, ELEN ROMÃO SARTORIA E LUIZ HENRIQUE DALL'ANTONIAA. Vanadato de bismuto sintetizado por combustão em solução na presença de diferentes combustíveis: Síntese, caracterização e estudo da atividade. **Quim. Nova**. V.37, n.7, p.1158-1164, 2014.

JONGH, P.E. de; DONOEVA, B.; MASOUD, N. Carbon Support Surface Effects in the Gold-Catalyzed Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural. **ACS Catal**, v.7, p.4581-4591, 2017.

JÓZSEF, S.P., BALÁZS, K., BORS, I., BOGÁTH, D., GIORGI, M., KAIZER, J., SPEIER, G. Transition metal complexes bearing flexible N₃ or N₃O donor

ligands: Reactivity toward superoxide radical anion and hydrogen peroxide. **Journal of Inorganic Biochemistry**. V. 117, p.60-70, 2012.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S.Y. Eficiência de vários métodos recentes de remoção de corante de águas residuais: uma revisão. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. V.6, n.4, p.4676-4697, 2018.

KIM, J. et al. Fe(TPA)-catalyzed alkane hydroxylation. Metal-based oxidation vs radical chain autoxidation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 18, p. 4373-4379, May 1996.

KOPPENOL, W. H. The Haber-Weiss cycle - 70 years later. **Redox Report**, v. 6, n. 4, p. 229-234, 2001.

LALNUNHLIMI,S.; KRISHNASWAMY, V. Descoloração de corantes azo (Direct Blue 151 e Direct Red 31) por consórcio bacteriano moderadamente alcalifílico. **Braz. J. Microbiol.** v.47, n.1, p.39-46, 2016.

LAWRENCE QUE, JR *Physical Methods in Bioinorganic Chemistry. Spectroscopy and Magnetism*. California, University Science Books, 2000.

LEISING, R. A.; NORMAN, R. E.; QUE, L. Alkane functionalization by non-porphyrin iron complexes - Mechanistic insights. **Inorganic Chemistry**, v. 29, n. 14, p. 2553-2555, Jul 1990. ISSN 0020-1669

LEISING, R. A. et. al. Models for non-heme iron oxygenases - A high-valent iron oxo intermediate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n. 10, p. 3988-3990, May 1991. ISSN 0002-7863.

LEONETI, A. B.; ARAGAO-LEONETI, V, OLIVEIRA, S. V. W. B.; Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of um refined glycerol. **Renewable Energy**, n.45, p.138–45, 2012.

LI, L-J; YANG, K.; CHEN, Z-K.; HUANG, Y-Y; FU, B.; DU, J-L. **Inorg. Chem. Comm.** v50, p.62–64, 2014.

LIANG, X.; ZHONG, Y.; ZHU, S.; MA, L.; YUAN, P.; ZHU, J.; HE, H.; JIANG, Z. The contribution of vanadium and titanium on improving methylene blue decolorization through heterogeneous UV-Fenton reaction catalyzed by their co-doped magnetite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 199-200, p. 247-254, 2012.

LIDE, D. R.; **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. Florida: Taylor and Francis, 2007.

Li, J.; Liu, J.; Liao, S.; Yan, R. Hydrogen-rich Gas Production by Air-Steam Gasification of Rice Husk using Supported Nano-NiO/ γ -Al₂O₃ Catalyst. **Int. J. Hydrogen Energy**, n.35, p.7399, 2010.

Li, J.; PHAM, A.N.; DAI, R.; WANG, Z.; WAITE, T.D. Recent advances in Cu-Fenton systems for the treatment of industrial wastewaters: Role of Cu complexes and Cu composites. **Journal of Hazardous Materials**. v.392, p. 122261, 2020.

LI, J.; PHAM, A.N.; DAI, R.; WANG, Z.; WAITE, T.D. **J. Hazard. Mater.** V.392, p.122261, 2020.

LIU, CHAO-FAN; LIU, CHUN-YU; REN, ZHI-GANG; LANG, JIAN-PING. Silver(I)-Based Complexes Used as High-Performance Photocatalysts for the Degradation of Organic Dyes in Water. **European Journal of Inorganic Chemistry**. p.2816-1824, 2019.

LIU, CHUN-BO; SUN, HE-YI; LI, XIU-YING; BAI, HONG-YE; CONG, YAO; REN, AO; CHE, GUANG-BO. New photocatalyst for the degradation of organic dyes based on [Cu(ONCP)(4,4'-BPDA)_{1/2}(H₂O)·(4,4'-H₂BPDA)]_n. **Inorganic Chemistry Communications**. V.47. p.80-83, 2014.

LIU,G.; DONG,Y.;WANG,P.;BIAN,L. Activation of Na₂S₂O₈ for dye degradation by Fe complexes fixed on polycarboxylic acids modified waste cotton. **Carbohydrate Polymers** . v.181, p.103–110, 2018.

LÓPES, F.D.; REVILLA, J. L. G.; MUNILLA, M. H.; Glicerol. In: **Manual dos derivados da cana-de-açúcar: diversificação, matérias-primas, derivados do bagaço do melaço, outros derivados, resíduos, energia**. Brasília: ABIPTI, cap. 5.4, p. 393-397, 1999.

LOUIS,B.; DETONI, C.; CARVALHO, N.M.F.; DUARTE, C.D; ANTUNES, O.A.C. Cu(II) bipyridine and phenantroline complexes: Tailor-made catalysts for the selective oxidation of tetralin. **Applied Catalysis A: General**, v.360, p.218-225, 2009.

LU, S; RUI,Z; MING, Z; LIKE; LONG, L; WUBING. A copper coordination polymer based on bis(imidazole) and thiophenedicarboxylate for photocatalytic degradation of organic dyes under visible light irradiation. **Inorganic Chemistry Communications**. V.85. p.16-20, 2017.

LU, Y-B; WANG, C-H; DU, H-J; NIU, Y-Y. Two novel cation-induced supramolecular polymers with 2-3D polymeric cuprous thiocyanate frameworks: synthesis, characterization and photocatalytic activities for the degradation of organic dye contaminants. **Inorganica Chimica Acta**. v.450, p.154-161, 2016.

MA,J.; Z. DU, J. XU, Q. CHU, Y. PANG, **ChemSusChem**. v.4, p.51–54, 2011.

MAEDA, M. Laser Dyes, Properties of Organic Compounds for Dye Laser, **Academic Press**, New York, 1984.

MALEY, A. M.; ARBISER, J. L. Gentian violet: a 19th century drug re-emerges in the 21st century. **Experimental Dermatology**. v. 22, n. 12, p. 775–780, Dec. 2013.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F.; Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. n.11, p.1300-1311, 2007.

MATYJAS, E. e RYBICKI, E. Novel reactive red dyes. **AUTEX Research Journal**. v.3, n.2, 2003.

MEUNIER,B., DE VISSER, S.P. and SHAIK,S. **Chem. Rev.**, n. 104, p.3947–3980, 2004.

MEZOHEGYI, G.; VAN DER ZEE, F.P.; FONT, J.; FORTUNY, A.; FABREGAT, A. Rumo a processos avançados de remoção de corante aquoso: uma breve revisão sobre o papel versátil do carvão ativado. *Journal of Environmental Management*. v. 102, p. 148-164, 2012.

MICROBEWIKI. Disponível em:
http://microbewiki.kenyon.edu/index.php/Methylococcus_capsulatus. Acesso em: 2 jun. 2017.

MING, T.; RICHTER, R.; LIU, W.; CAILLOL, S.; Fighting global warming by climate engineering: is the Earth radiation management and the solar radiation management any option for fighting climate change, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.31, p. 792–834, 2014.

MITTAL, A. et al. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 343, n. 2, p. 463-473, 2010.

MONTELLANO,P.R.O., **Chem. Rev.**, n.110, p. 932–948, 2010.

MORI, M.; CASSELLA, R. J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, p. 2039-2045, 2009.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C.; Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v.32, n.3, 2009.

MOUSSA, D.; DOUBLA, A.; KAMGANG-YOUBI, G.; BRISSET, J-P. Postdischarge long life reactive intermediates involved in the plasma chemical

degradation of an azoic dye. **IEEE Transactions on plasma science**. 35, 444 – 453, 2007.

MURREL, J. C.; MCDONALD, I. R.; GILBERT, B., *Regulation of expression of methane monooxygenases by copper ions*, **Trends in Microbiology**, 8, p. 221-225, 2000.

NAKAMOTO, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B*, 5a ed. New York: **John Wiley & Sons, Inc.**, 1997.

NEPPOLIAN, B.; CHOI, H.C.; SAKTHIVEL, S.; ARABINDOO, B. e MURUGESAN, V. **Chemosphere**. v.46, pg.1173, 2002.

NIKLAS, N.; HEINEMANN, F.W.; HAMPEL, F.; CLARK, T.; ALSFASSER, R., **Inorg. Chem.** v43, p.4663–4673, 2004.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quim. Nova**. v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; DA SILVA, R. A.; VILLA, R.D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Quim. Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

NUÑEZ, HUGO CHILO. El citocromo p450 y su rol en la hepatotoxicidad inducida por las drogas. **Clínica Vitarte**, Volumen 2 - Número 2, 1999.

OKTE, A. N.; YILMAZ, O. Photodecolorization of methyl orange by yttrium incorporated TiO₂ supported ZSM-5. *Applied Catalysis B: Environmental*. 85, 92 – 102, 2008.

OLLIS, DAVID F. Kinetics of Photocatalyzed Reactions: Five Lessons Learned. **Frontiers in Chemistry**. v.6, p378, 2018.

OLOO, W.N. and QUE JR, L. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, ed. K. Poepelmeier and J. Reedijk, **Elsevier**, Amsterdam, 2nd edn, ch. 6.26, pp. 763–778, 2013.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M.; Future of Glycerol, New Usages for a Versatile Raw Material, **RSC Publishing, (Green Chemistry Book Series)**, Chapter 1. Cambridge, 2008.

PAN, YING; LIU, WEICONG; LIU, DONG; DING, QIONGJIE LIU, JIANQIANG; XU, HONGJIA; TRIVEDI, MANOJ; KUMAR, ABHINAV. A 3D metal-organic framework with isophthalic acid linker for photocatalytic properties. **Inorganic Chemistry Communications**. V.100. p.92-96, 2019.

PAP, J. S.; KRIPLI, B.; BORS, I.; BOGÁTH, D.; GIORGI, M.; KAIZER, J.; SPEIER, G. J. **Inorg. Biochem**. v.117, p.60–70, 2012.

PASINI, T., PICCININI, M., BLOSI, M., BONELLI, R., ALBONETTI, S., DIMITRATOS, N., LOPEZ-SANCHEZ, J.A., SANKAR, M., HE, Q., KIELY, C. J., HUTCHINGS, G.J., CAVANI, F. **Green Chemistry**. n.13, p.2091, 2011.

PATHAK, S.; GHOSH, M. AND GHORAI, T. Luminescence, Dye Degradation and DNA Binding Properties of a Dinuclear Nona-Coordinated Y(III) Complex. **ChemistrySelect**. V.3, p.13501-13506, 2018.

PEREIRA, W. S. e FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Quim. Nova**. v. 28, n. 1, p. 130-136, 2005.

PROCNER, MAGDALENA; ORZEL, LUKASZ; STOCHEL, GRAZYNA; ELDIK, RUDI VAN. Catalytic degradation of Orange II by Mn(III)(TPPS) in basic hydrogen peroxide medium. A detailed kinetic analysis. **European Journal of Inorganic Chemistry**. p. 3462–3471, 2018.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorção de azul de metileno em adsorventes de baixo custo: uma revisão. **Journal of Hazardous Materials**. V. 177, ed 1-3, p.70-80, 2010.

RAHMAT, N; A. Z, ABDULLAH; MOHAMED, A. R.; Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel

additives: a critical review. **Renewable and Sustainable**, n.14, p.987–1000, 2010.

RAO, K.T.V. , RAO, P.S.N. ,NAGARAJU, P., SAI PRASAD,P.S., LINGAIAH, N.,*Mol, J. Catal. A Chem.* n.303. p.84–89, 2009.

RAUF, M. A.; MEETANI, M. A.; KHALEEL, A.; Ahmed, A.; **Chem. Eng. J.** n.157, p.373, 2010.

RIENER, K.,HASLINGER,S., RABA,A., HO"GERL,M.P., COKOJA,M., HERRMANN,W.A. and KU"HN, F.E. **Chem. Rev.**, n. 114, p.5215–5272, 2014.

RODRIGUEZ, M. C.; LAMBERT, F.; MORGENSTERN-BADARAU, I.; CESÁRIO, M.; GUILHEM, J.; KEITA, B.; NADJO, L., *Selective Metal-Assisted Oxidative Cleavage of a C-N Bond: Synthesis and Characterization of the Mononuclear Iron(III) [Fe(BPG)Cl₂] Complex and Its Two [Fe(BPA)Cl₃] and [Fe(BPE)Cl₃] Derivatives*, **Inorganic Chemistry**, n.36, p.3525-3531, 1997.

RODRIGUEZ, M. C.; MORGENSTERN-BADARAU, I.; CESARIO, M.; GUILHEM, J.; KEITA, B.; NADJO, L., *A New Tripodal Tetradentate Ligand and Its Iron(III) Complex, as a Model for Mononuclear Non-Heme Iron Active Sites. Reactivity Studies toward Dioxygen and Superoxide*, **Inorganic Chemistry**, n.35, p. 7804-7810, 1996.

ROSATELLA, A.A., SIMEONOV,S.P., FRADE, R.F.M. AFONSO, C.A.M. **Green Chemistry** n.13, p.754, 2011.

ROY, SUMIT; HARMS, KLAUS; BAUZÁ, ANTONIO; FRONTERA, ANTONIO; CHATTOPADHYAY, SHOUVIK. Exploration of photocatalytic activity of an end-on azide bridged one-dimensional cadmium(II) Schiff base complex for the degradation of organic dye in visible light. **Polyhedron**. v.121. p.199-205, 2017.

SALGADO, B.C.B; NOGUEIRA,M.I.C.;RODRIGUES, K.A.;SAMPAIO, G.M.M. S.; BUARQUE, H.L.B.; ARAÚJO, R.S. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo vi processos fenton e foto-assistidos (UV eUV/H₂O₂). **Eng Sanit Ambient**, v.14. n.1; janeiro-março, 2009.

SANTIAGO,L.; Miguel.A.; Metabolização no sistema do citocromo P450 e a sua importância em clínica geral. **RevPort Clin Geral** 2003.

SERAFIM,J.A.; AFONSO, R.; LUCILHA, A. C.; OLIVEIRA, L.A.; DA SILVA, P.R.C.; DA SILVA, M.R.; SARTORIA, E.R.; DALL'ANTONIA, L.H. Vanadato de bismuto sintetizado por combustão em solução na presença de diferentes combustíveis: síntese, caracterização e estudo da atividade fotocatalítica. **Química Nova**, v. 37, n.7, p. 1158-1164, 2014.

SHELDON, R.A. Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, n.422, p.3-12, 2016.

SHELDON, R.A; KOCHI, J.K. Metal catalized Oxidations of Organic compounds, **Academic Press**, New York,1981.

SHELDON, R.A. e PAPADOGIANAKIS, G., in Aqueous-Phase Organometallic Catalysis, ed. B. Cornils and W. A. Herrmann, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2nd ed, pg.473–480, 2004.

SHEN, Z.; JIN, F.; ZHANG, Y.; WU, B.; KISHITA, A.; TOHJI, K.; KISHIDA, H.; Effect of Alkaline Catalysts on Hydrothermal Conversion of Glycerin into Lactic Acid. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n.48, p.8920–8925, 2009.

SHI, L.L.; ZHENG, T.R.; ZHU, L.M.; LI, K.; LI, B.L.; WU, B. **Inorg. Chem. Commun.** v. 85, p.16–20, 2017.

SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W., Química Inorgânica, 3ª Ed. Bookman: Porto Alegre, 2003.

SHUL'PIN, G.B.; DE ARAÚJO, M.L.; MANDELLI, D.; KOZLOV, Y.N.; CARVALHO, W.A. Oxidation of hydroxyacetone (acetol) with hydrogen peroxide in acetonitrile solution catalyzed by iron(III) chloride. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. p. 422, p.103-114, 2016.

SILVA, A. C.; FERNÁNDEZ, T.L.; Carvalho, N.M.F.; HERBST, M.H.; BORDINHÃO, j.; HORN, A. Jr; WARDELL, J.L.; OESTREICHER, E.G.;

ANTUNES, O. A.C. Oxidation of cyclohexane catalyzed by bis-(2-pyridylmethyl)amine Cu(II) complexes. **Applied Catalysis A: General**. V. 317, p.154-160, 2007.

SILVA, G. C.; Carvalho, N.M.F. ; HORN, A. ; LACHTER, E. R. ; ANTUNES, O. A.C. . Oxidation of aromatic compounds by hydrogen peroxide catalyzed by mononuclear iron(III) complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 426, p. 564-571, 2017.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 5a ed., Guanabara Koogan (1991).
Riisager, A Hansen, T.S., Sadaba, I., Eduardo J., Suarez, G., Cu catalyzed oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran and 2,5 furandicarboxylic acid under benign reaction conditions. **Applied Catalysis A: General**. n.456.p.44-50, 2013.

SINGH, O.; MAJI, A.; SINGH, U.P.; GHOSH, K. Water-Soluble Copper Complex Derived from Ligand TETATA Having NNN Donors: Studies on Rapid Degradation of Organic Dyes, Catecholase and Phenoxazinone Synthase Activities. **ChemistrySelect**. V.3, p.2968-2975, 2018.

SISTLA, S. e CHINTALAPATI, S. Sonochemical degradation of Congo Red. **Int. J. Environment and Waste Management**. v. 2, n. 3, 2008.

SKOOG, D. A, WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, Editora Thomson, tradução da 8ª edição, 2006.

SKOWRONSKI, R., COTTIER, L., DESCOTES, G., LEWKOWSKI, J. **Synthesis**. n.11 p.1291–1292, 1996.

SOROKIN, A.; SJRIS, B.; MEUNIER, B. **Science**. v.268, p. 1163 – 1166, 1995.

SPINKS, J.W.T. e WOODS, R.J. An Introduction to Radiation Chemistry. **John-Wiley and Sons**, New York, Toronto, Ed. 3, 1990.

SROUR,H., LE MAUX,P., CHEVANCE, S. AND SIMONNEAUX,G.
Coord.Chem. Rev. n.257,p. 3030–3050, 2013.

SUN, D.;YAMADA, Y.; SATO, S.;UEDA, W. Glicerol as a potential renewable raw material for acrylic acid production. **Green Chemistry**. V.19, p.3186, 2017.

TAKASE, M.; ZHAO, T.; ZHANG, M.; CHEN, Y.; LIU, H.; YANG, L.; *et al.* An expatiate review of neem, jatropa, rubber and karanja as multipurpose non-edible biodiesel resources and comparison of their fuel, engine and emission properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.43, p. 495–520, 2015.

TANG, T.; SHINDELL, D.T.; SAMSET, B.H.; BOUCHER, O.; FORSTER, P.M.; HODNEBROG, O.; MYHRE, G.; SILLMANN, J.; VOULGARAKIS, A.; ANDREWS, T.; FALUVEGI, G. S. Resposta dinâmica da precipitação mediterrânea a gases de efeito estufa e aerossóis. **Atmos. Chem. Phys.** v.18, p. 8439-8452, 2018.

TAO, X.; MA, W.; ZHANG, T.; ZHAO, J. **Chem. Eur. J.** v.8, p.1321-1326, 2002.

TEIXEIRA, A. C. S. C.; MENDES, L.; STOLLAR, G.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O. Remediação de foto-fenton de águas residuárias contendo agroquímicos. **Arquivos Brasileiros de Biologia e Tecnologia**. v. 48, p. 207-218, 2005.

THOMAS, J. M., RAJA, R., Innovations in oxidation catalysis leading to a sustainable society. **Catalysis Today**, vol. 117, p. 22-31, 2006.

THOMAS, Gareth,Química Medicinal - Uma Introdução.Editora Guanabara Koogan 2002. TIRADENTES, M. D. E. Síntese e Atividade Catalítica na Oxidação do Cicloexano e Cicloexeno de Sílicas Funcionalizadas com Complexos de Ferro. 2012. 97f. **Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) – Centro de Ciência e Tecnologia**, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2012.

TIBURTIUS, E. R. L. e PERALTA-ZAMORA, P. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**. v. 27, nº 3, p. 441-446, 2004.

TONG, X., MA, Y. LI, Y. **Applied Catalysis A**. n. 385, p. 1, 2010.

TROTTE, NATÁLIA S. F.; ABEN-ATHAR, MARIANA T. G. ; **Carvalho, Nakédia M. F.** . Yerba Mate Tea Extract: a Green Approach for the Synthesis of Silica Supported Iron Nanoparticles for Dye Degradation. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 27, p. 2093-2104, 2016.

TSHUVA, E.Y. and LIPPARD, S.J. **Chem. Rev.**, n. 104, p.987–1012, 2004.

TURCHI, C.S.; OLLIS, D.F. Photocatalytic. Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms involving Hydroxyl Radical attack. **J. Catal.** v.122, p.178–192, 1990.

UTSET, B.; GARCIA, J.; CASADO, J.; DOMENECH, X. e PERAL, J. **Chemosphere**. v.41, pg.1187, 2000.

VAZ JUNIOR, S., Uso dos coprodutos de resíduos de biomassa para obtenção de produtos químicos renováveis. **EMBRAPA**, 2010. Disponível em: <HTTP://www.infoteca.cnptia.embrapa.br>.

VERMA, P.; BALDRIAN, P. e NERUD, F. **Chemosphere**. V.50, p. 975, 2003.

XU, X.; LI, H.; WANG, W.; GU, J. Degradation of dyes in aqueous solution by the Fenton process. **Chemosphere**, v.57, n.7, p.595-600, 2004.

YI, G.; TEONG, S. P.; ZHANG, Y. **Green Chem.** n.18, p.979–983, 2016.

ZHANG, Z.; DENG, K. **ACS Catal.** n.5, p.6529–6544, 2015.

ZUO, L-Q; ZHANG, TG-F; ZHANG, Z-K; HOU, J-X; LIU, G-J; DU, J-L; LI, L-J. A 3D binuclear salen-based multifunctional MOF: Degradation of MO dye and highly selective sensing of Fe³⁺. **Inorganic Chemistry Communications**. n.99, p.113-118, 2019.

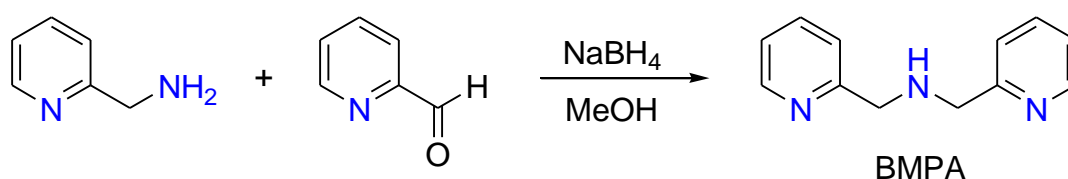
WU, WEIPING; LUO, ZHI-DONG; WANG, JUN; LIU, JIANQIANG.
Photocatalytic degradation of methyl violet and rhodamine B based on an extremely stable metal-organic framework decorated with carboxylate groups.
Inorganic Chemistry Communications. V.85. p.2-4, 2017.

APÊNDICE A - Experimental da síntese dos ligantes

A1. Síntese do Ligante N,N- bis(2-piridilmetil)amina (*BMPA*)

O ligante bis(2-piridilmetil)amina foi sintetizado utilizando-se a metodologia previamente descrita na literatura (CARVALHO, N.M.F. et al., 2006) (Figura A1).

Figura A1. Rota sintética do ligante *BMPA*



Fonte: CARVALHO, S.S.F. et al., 2020.

Em um balão de 250 ml sob banho de gelo, contendo 100 ml de metanol e 8,9 ml (0,094 mol) de 2-carboxipiridilaldeído, adicionou-se lentamente quantidade equimolar de 2-aminometilpiridina (9,7ml). A solução passou rapidamente de incolor para alaranjada. A reação foi deixada sob agitação por 1 hora. Após este período, uma quantidade equimolar de boroidreto de sódio (3,5 g) foi lentamente adicionada durante 1 hora, após o qual a reação prosseguiu durante a noite a temperatura ambiente. A reação foi novamente colocada sob banho de gelo e adicionou-se lentamente HCl concentrado até obter pH = 4. Durante o processo de acidificação verificou-se a formação de um precipitado branco (NaCl). A solução foi concentrada no evaporador rotatório a 500 °C. O produto obtido foi solubilizado em 50 ml de água destilada e submetido a sucessivas extrações com CH₂Cl₂. As extrações foram realizadas até a fase orgânica apresentar-se incolor, sendo esta descartada. A fase aquosa foi colocada em um béquer com agitação vigorosa e Na₂CO₃ foi adicionado lentamente até obter pH = 10. Esta solução foi novamente submetida a uma extração com CH₂Cl₂. O processo de extração foi realizado até a fase orgânica apresentar-se incolor. À fase orgânica foi adicionado MgSO₄ anidro e a mesma foi deixada em repouso por 30 min, sendo então filtrada e concentrada no evaporador rotatório a 500 °C até a secura. Um óleo fluido de cor castanha foi obtido. O produto isolado foi submetido a uma análise

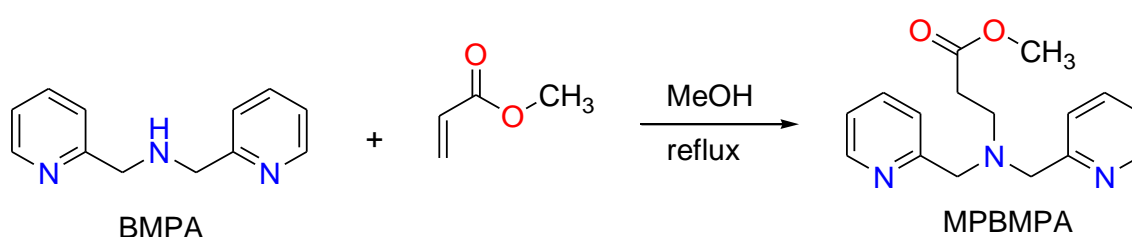
prévia de cromatografia de camada fina, a qual revelou a presença de apenas um produto, sendo este analisado por IV, RMN ^1H e RMN ^{13}C .

Rendimento: 12,4 g; 69,0%

A2. Síntese do Ligante N-metilpropanoato-N,N-bis-(2-metilpiridil)amina (MPBMMA)

O ligante N-metilpropanoato-N,N-bis-(2-metilpiridil)amina foi sintetizado utilizando-se a metodologia previamente descrita na literatura (Figura A2).

Figura A2: Rota sintética do ligante MPBMMA.



Fonte: CARVALHO, S.S.F. et al., 2020.

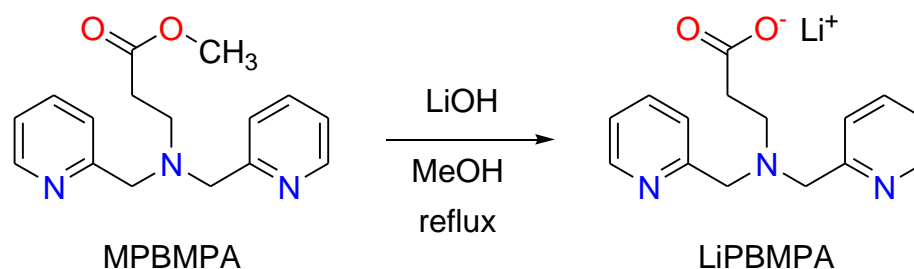
Em um balão de 50 ml preparou-se uma solução do ligante *BMPA* (0,021 mol; 4,2 g) previamente sintetizado em 30,0 ml de MeOH. Adicionou-se acrilato de metila em excesso (0,063 mol; 5,42 g) e deixou-se a solução sob refluxo por uma semana. Em seguida, foi feita uma cromatografia em camada fina, sendo observado que todo o *BMPA* havia reagido com o acrilato de metila. Levou-se a mistura reacional ao evaporador rotatório para retirar o metanol e o excesso de acrilato de metila que não reagiu, obtendo-se um óleo castanho. O ligante *MPBMMA* foi submetido à análise de infravermelho, RMN ^1H e RMN ^{13}C .

Rendimento: 6,01 g; 100 %.

A3. Síntese do Ligante N-propanoato-N,N-bis-(2-piridilmetil)amina (PBMPA)

O ligante N-propanoato-N,N-bis-(2-piridilmetil)amina foi sintetizado utilizando-se a metodologia previamente descrita na literatura (CARVALHO, N.M.F. et al., 2006) (Figura A3).

Figura A3: Rota sintética do ligante *PBMPA*



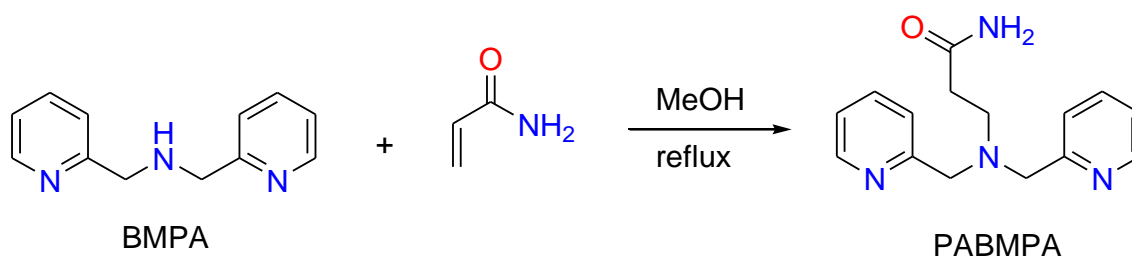
Fonte: CARVALHO, S.S.F. et al., 2020.

Para a síntese do *PBMPA* solubilizou-se 0,012 mol (3,4 g) do ligante *MPBMPA* previamente sintetizado em 5,0 ml de MeOH, adicionou-se uma solução de LiOH (0,012 mol; 0,30 g, em 15,0 ml de MeOH) e deixou-se a reação em agitação. A reação foi interrompida quando se observou a conversão completa do ligante *MPBMPA* por cromatografia em camada fina. Levou-se o meio reacional ao evaporador rotatório obtendo-se um óleo castanho bastante viscoso, o qual solidificou em seguida. Analisou-se o produto por IV, RMN ^1H e RMN ^{13}C .

Rendimento: 3,5g; 100%.

A4. Síntese do Ligante N-propanamida-N,N-bis-(2-piridilmetil)amina (*PABMPA*)

O ligante N-propanamida-N,N-bis-(2-piridilmetil)amina foi sintetizado utilizando-se a metodologia previamente descrita na literatura (CARVALHO, N.M.F. et al., 2006) (Figura A4).

Figura A4: Rota sintética do ligante *PABMPA*

Fonte: CARVALHO, S.S.F. et al., 2020.

Em um balão de 50 mL adicionou-se uma solução de 0,015 mol (1,1 g) de acrilamida em 25 mL de metanol sobre uma quantidade equimolar do ligante *BMPA* (3,0 g). A reação ficou sob agitação até observar-se a conversão completa dos reagentes em produto através de cromatografia em camada fina. Levou-se o meio reacional ao evaporador rotatório, onde se obteve um óleo castanho. O produto foi analisado por IV, RMN ¹H e RMN ¹³C.

Rendimento: 4,2 g; 96%

APÊNDICE B - Caracterização dos ligantes

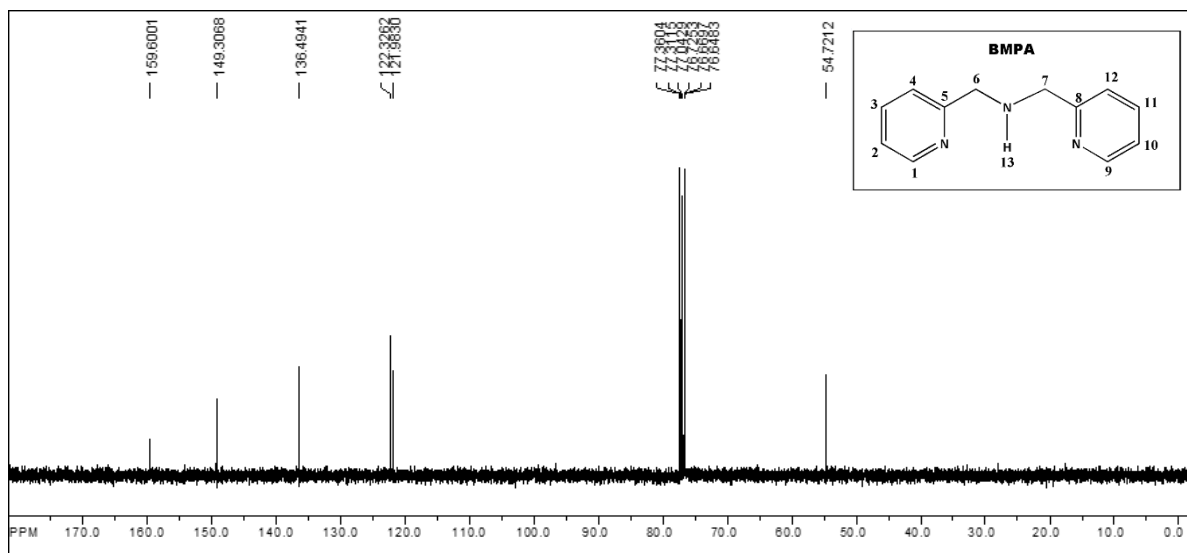
B1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C veio complementar as outras técnicas utilizadas dando informações acerca dos carbonos dos ligantes. Foi possível comprovar a estrutura proposta para os ligantes através desta análise e comparação com a literatura (CARVALHO, N.M.F. et al., 2006).

B1.1. *N,N*-Bis(2-piridilmetil)amina - *BMPA*

No espectro de ^{13}C RMN do ligante *BMPA* (figura A5) observa-se o sinal referente ao carbono terciário da piridina (C5, C8) em 159,6 ppm e os demais carbonos aromáticos na faixa de 149,3 a 122,3 ppm. O sinal referente ao carbono do grupo metileno (C6, C7) aparece em 54,7 ppm. Os deslocamentos químicos estão mais detalhadamente apresentados na Tabela B1.

Figura A5: Espectro de RMN ^{13}C do *BMPA* em CDCl_3 .



Fonte: O autor, 2020.

Tabela A1: Dados do espectro de RMN ^{13}C do *BMPA*.

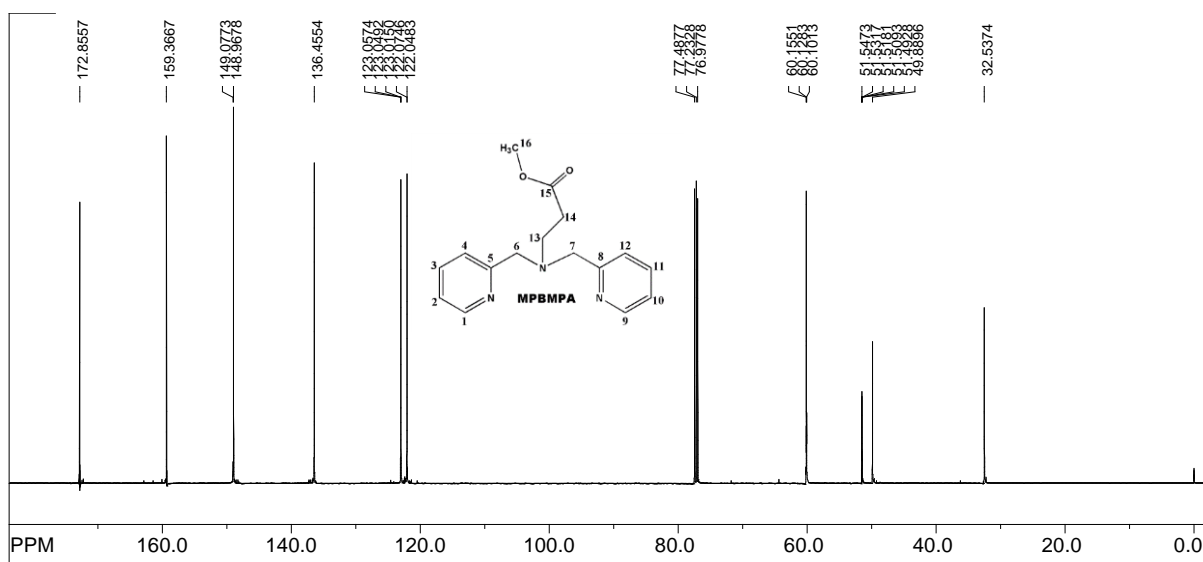
δ (ppm)	Interpretação
159,6	C5, C8
149,3	C1, C9
136,5	C3, C11
122,3	C4, C12
122,0	C2, C10
54,7	C6, C7

Fonte: O autor, 2020.

B1.2. *N*-metilpropanoato-*N,N*-bis-(2-piridilmetil)amina - *MPBMPA*.

O espectro de RMN ^{13}C do ligante *MPBMPA* está apresentado na figura A6. Os deslocamentos químicos estão apresentados na Tabela B2. Neste espectro além dos sinais do grupo piridina e dos metilenos diretamente ligados a ela, podemos observar o sinal do metileno diretamente ligado ao nitrogênio amínico (C13) que tem deslocamento químico de 32,5 ppm e o sinal do metileno ligado ao grupo éster (C14) que é observado em 51,5 ppm, bem mais desblindado. É possível observar pequenas mudanças no deslocamento químico deste ligante em relação ao *BMPA* e uma mudança maior no carbono do grupo metileno ligado a piridina (C6, C7) que aparece neste ligante mais blindado que no *BMPA*. O sinal do carbono do grupo C=O aparece em 172,8 ppm e o grupo metil do éster em 51,0 ppm.

Figura A6: Espectro de RMN ^{13}C do *MPBMPA* em CDCl_3 .



Fonte: O autor, 2020

Tabela A2: Dados do espectro de RMN ^{13}C do *MPBMPA*.

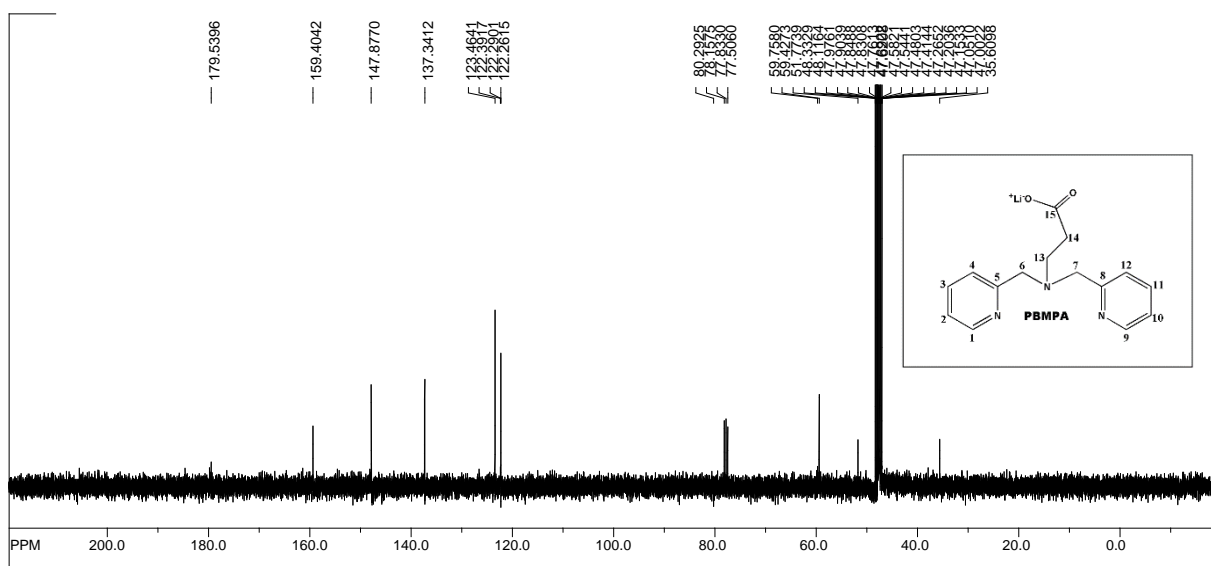
δ (ppm)	Interpretação
172,8	C15
159,4	C5, C8
149,1	C1, C9
136,4	C3,C11
123,0	C4,C12
122,0	C2,C10
77,5	C6, C7
60,1	C14
51,5	C16
51,3 - 49,9	CD_3Cl_3
32,5	C13

Fonte: O autor, 2020.

B1.3. *N*-propanoato-*N,N*-bis-(2-piridilmetil)amina - *PBMPA*

O espectro de RMN ^{13}C do ligante *PBMPA* está apresentado na Figura A7 e os deslocamentos químicos estão apresentados na Tabela B3. No espectro deste ligante observam-se os mesmos sinais que aparecem no espectro do ligante *MPBMPA* com exceção do sinal do grupo metila que aparece no *MPBMPA* em 51,5 ppm e não aparece neste caso. No entanto, observa-se também a mudança do deslocamento químico de alguns picos. O carbono da carbonila (C15) aparece bem mais desblindado neste caso, em 179,5 ppm, enquanto no *MPBMPA* ele aparece em 172,8 ppm. O carbono C13 também aparece em campo mais baixo neste caso, 35,6 contra 32,5 ppm no *MPBMPA*.

Figura A7: Espectro de RMN ^{13}C do *PBMPA* em CD_3OD .



Fonte: O autor, 2020.

Tabela A3: Dados do espectro de RMN ^{13}C do *PBMPA*.

δ (ppm)	Interpretação
179,5	C15
159,4	C5, C8
147,8	C1, C9

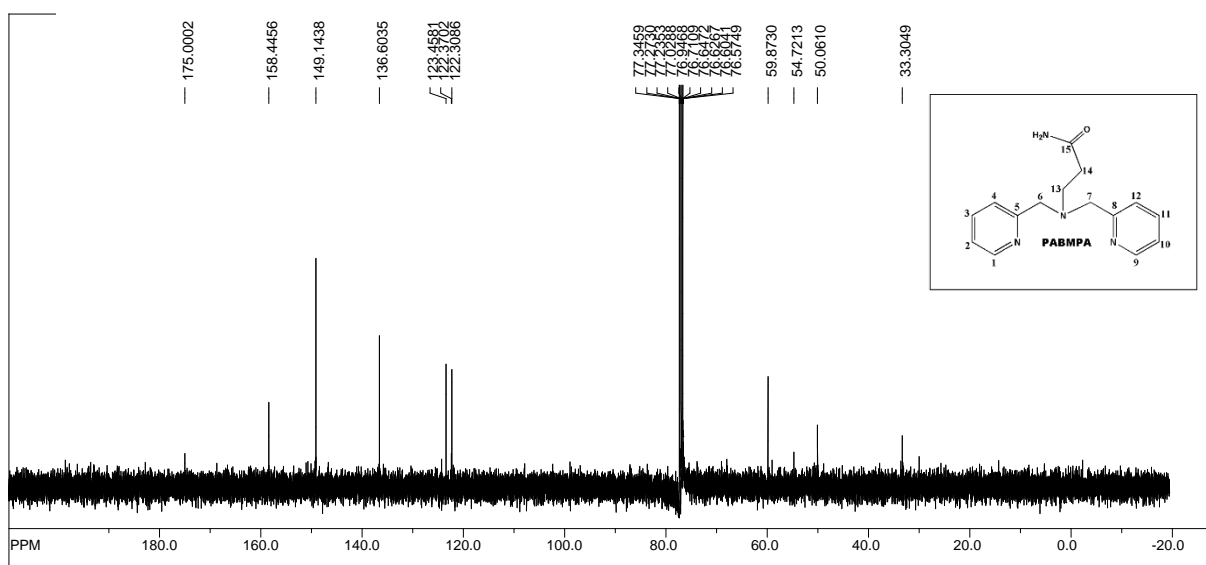
137,3	C3, C11
123,4	C4, C12
122,3	C2, C10
59,5	C6, C7
51,8	C14
35,6	C13

Fonte: O autor, 2020.

B1.4. *N*-propanamida-*N,N*-bis-(2-piridilmetil)amina - *PABMPA*

O espectro de RMN ^{13}C (Figura A8) é bem semelhante ao do ligante *PBMPA*, no entanto o carbono da carbonila (C15) aparece em campo mais alto, como no ligante *MPBMPA*. Os deslocamentos químicos estão apresentados na Tabela B4.

Figura A8: Espectro de RMN ^{13}C do *PABMPA* em CDCl_3 .



Fonte: O autor, 2020.

Tabela A4: Dados do espectro de RMN ^{13}C do *PABMPA*.

δ (ppm)	Interpretação
175,0	C15
158,4	C5, C8
149,1	C1, C9
136,6	C3, C11
123,4	C4, C12
122,4	C2, C10
77,3 - 76,6	CD_3Cl_3
59,9	C6, C7
50,1	C14
33,3	C13

Fonte: O autor, 2020.

B2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

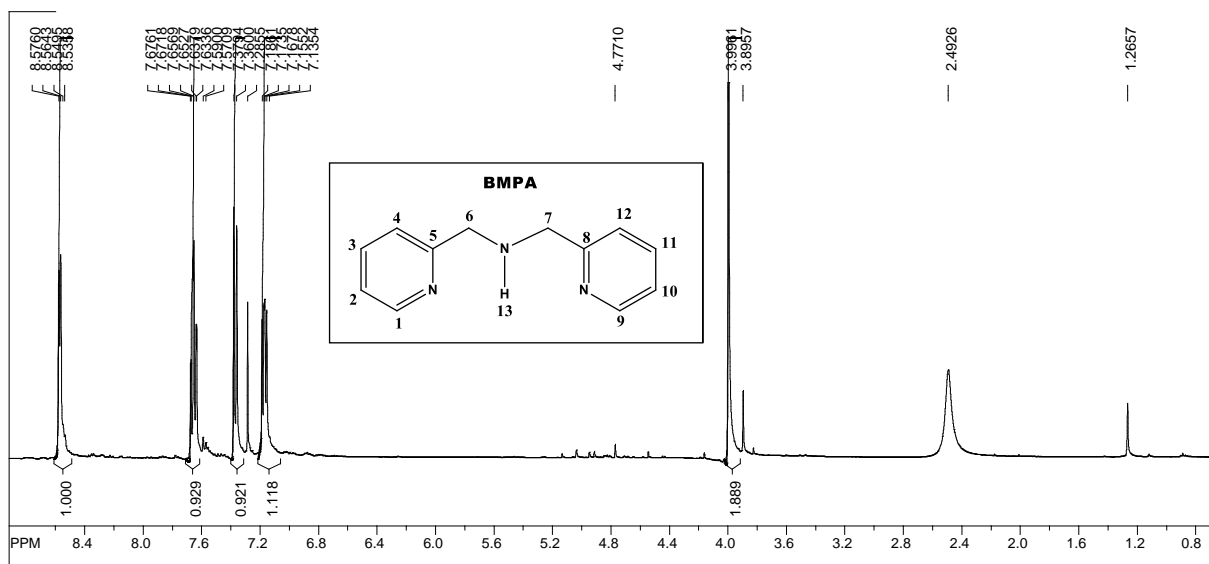
A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H nos forneceu informações acerca do número e do tipo de hidrogênios na molécula, assim como acerca de seu ambiente químico. Para comparação de valores dados da literatura foram consultados.

B2.1. *N,N*-Bis(2-piridilmetil)amina - BMPA

No espectro de RMN ^1H (Figura A9) confirma-se a presença da amina secundária através do singleto em 3,9 ppm referente ao hidrogênio da ligação N-H (H13) de integral 1. De acordo com a integração feita no espectro, a integral 1 equivale a dois hidrogênios, no entanto há apenas um hidrogênio no grupo N-H. Acredita-se que isto se deva à troca rápida deste hidrogênio. Os sinais de 8,5 a 7,0 ppm são característicos dos prótons do grupo piridina (H1-H4, H9-H12), sendo mais desblindado o hidrogênio mais próximo ao nitrogênio

(H1). Cada sinal tem integral 1 e equivale aos dois Hidrogênios equivalentes dos dois grupos piridínicos. O singlete em 4,0 ppm de integral 2 é atribuído aos dois grupos CH₂ equivalentes do ligante. Os deslocamentos químicos, suas integrais e atribuições são apresentados na Tabela B5.

Figura A9: Espectro de RMN ¹H do *BMPA* em CDCl₃.



Fonte: O autor, 2020.

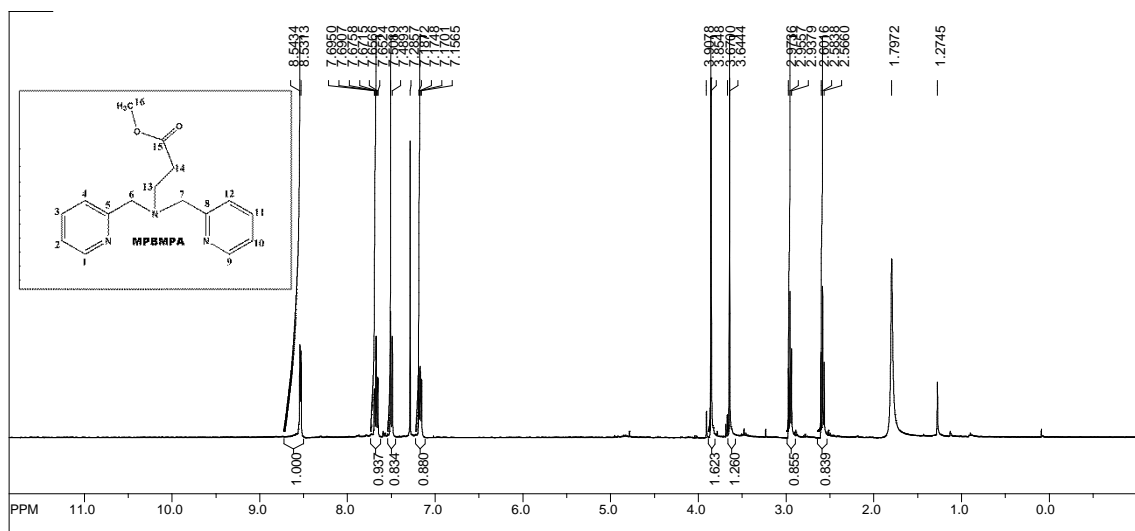
Tabela A5: Dados do espectro de RMN ¹H do *BMPA*.

δ (ppm)	Multiplicidade	Integração	Atribuição
8,5	Dupleto	1,0	H1, H9
7,7	Triplo Dupleto	1,0	H3,H11
7,4	Dupleto	1,0	H4,H12
7,0	Triplo Dupleto	1,0	H2,H10
4,0	Singlete	2,0	H6a, H6b, H7a, H7b
2,5	Singlete	1,0	H13

Fonte: O autor, 2020.

B2.2. *N*-metilpropanoato-*N,N*-bis-(2-piridilmetil)amina – *MPBMPA*

No espectro de RMN ¹H (Figura A10) observam-se os mesmos sinais presentes no espectro do *BMPA*, com exceção do sinal do próton do N-H que não aparece neste caso. No entanto observa-se um deslocamento dos hidrogênios H2-H4, H10-H12 para uma região de campo mais baixo, ou seja, estes hidrogênios estão mais desblindados neste ligante que no *BMPA*. Adicionalmente observa-se o tripleto em 2,9 ppm, de integral 1 equivalente a dois hidrogênios, devido ao metileno (H13) ligado ao nitrogênio amínico que aparece mais desblindado que o metileno ligado à carbonila (H14), que pode ser observado como um tripleto em 2,6 ppm (integral 1). Isto ocorre porque o H13 está ligado a um carbono vizinho a um átomo de nitrogênio, átomo mais eletronegativo que o carbono da carbonila. A metila do grupo éster aparece como um singlete em 3,6 ppm de integral 1,3. Os deslocamentos químicos estão apresentados na tabela B6.

Figura A10: Espectro de RMN ¹H do *MPBMPA* em CDCl₃

Fonte: O autor, 2020.

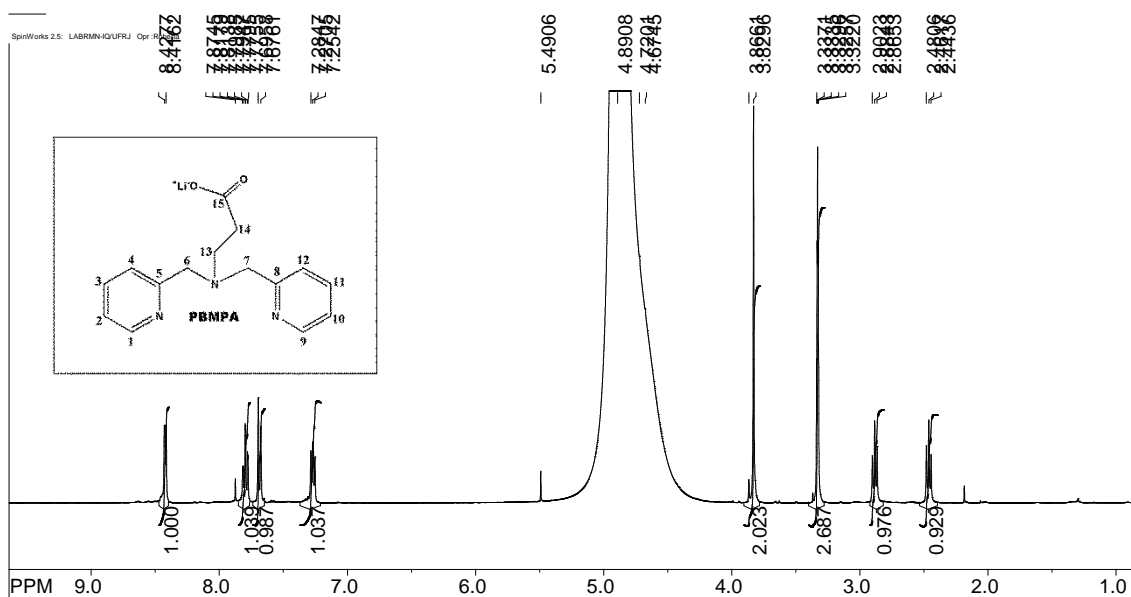
Tabela A6: Dados do espectro de RMN ^1H do *MPBMPA*.

δ (ppm)	Multiplicidade	Integração	Atribuição
8,6	Dupleto	1,0	H1, H9
7,8	Triplo Dupleto	1,0	H3,H11
7,5	Dupleto	1,0	H4,H12
7,2	Triplo Dupleto	1,0	H2,H10
	-		H ₂ O em CD ₃ Cl ₃
3,8	Singleto	2,0	H6a, H6b, H7a, H7b
3,6	Singleto	1,3	H16, a,b,c

Fonte: O autor, 2020.

B2.3. *N*-propanoato-*N,N*-bis-(2-piridilmetil)amina – *PBMPA*

O espectro de RMN ^1H (Figura A11) é similar ao espectro do *MPBMPA*, diferindo apenas na ausência da metila do grupo éster em 3,6 ppm que não aparece neste composto e com a pequena mudança no deslocamento químico do metileno (H14) diretamente ligado ao grupo carboxilato. Neste composto ele aparece mais desblindado que no *MPBMPA*, provavelmente devido ao aumento na densidade de carga proveniente do grupo carboxilato. Os deslocamentos químicos estão apresentados na Tabela B7.

Figura A11: Espectro de RMN ^1H do *PBMPA* em CDCl_3 .

Fonte: O autor, 2020.

Tabela A7: Dados do espectro de RMN ^1H do *PBMPA*.

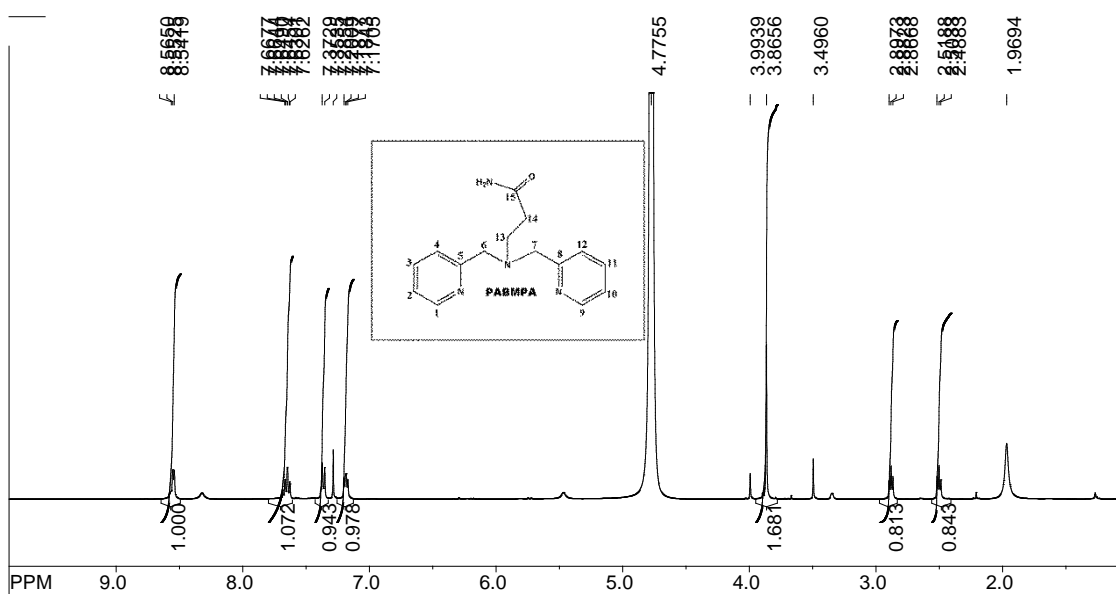
δ (ppm)	Multiplicidade	Integração	Atribuição
8,4	Dupleto	1,0	H1, H9
7,9	Triplo Dupleto	1,0	H3, H11
7,8	Dupleto	1,0	H4, H12
7,2	Triplo Dupleto	1,0	H2, H10
5,4	-		H ₂ O em CD_3Cl_3
3,8	Singleto	2,0	H6a, H6b, H7a, H7b
3,3	Quinteto	2,7	CD_3OH
2,8	Tripleto	1,0	H13 a,b
2,4	Tripleto	1,0	H14 a,b,

Fonte: O autor, 2020.

B2.4. *N*-propanamida-*N,N*-bis-(2-piridilmetil)amina - *PABMPA*

O espectro de RMN ^1H está apresentado na Figura A12. Os deslocamentos químicos estão apresentados na Tabela B8. O sinal que caracteriza o grupo NH_2 da amida não aparece neste espectro, provavelmente pela troca com o CD_3OD . Os outros sinais são semelhantes aos do ligante anterior.

Figura A12: Espectro de RMN ^1H do *PABMPA* em CDCl_3 .



Fonte: O autor, 2020.

Tabela A8: Dados do espectro de RMN ^1H do *PABMPA*.

δ (ppm)	Multiplicidade	Integração	Atribuição
8,5	Dupleto	1,0	H1, H9
7,8	Triplo Dupleto	1,0	H3,H11
7,4	Dupleto	1,0	H4,H12
7,2	Triplo Dupleto	1,0	H2,H10
4,9	-		H ₂ O em CD ₃ Cl ₃
3,8	Singleto	2,0	H6a, H6b, H7a, H7b
3,5	Quinteto		CD ₃ OH
2,9	Tripleto	1,0	H13 a,b
2,5	Tripleto	1,0	H14 a,b,

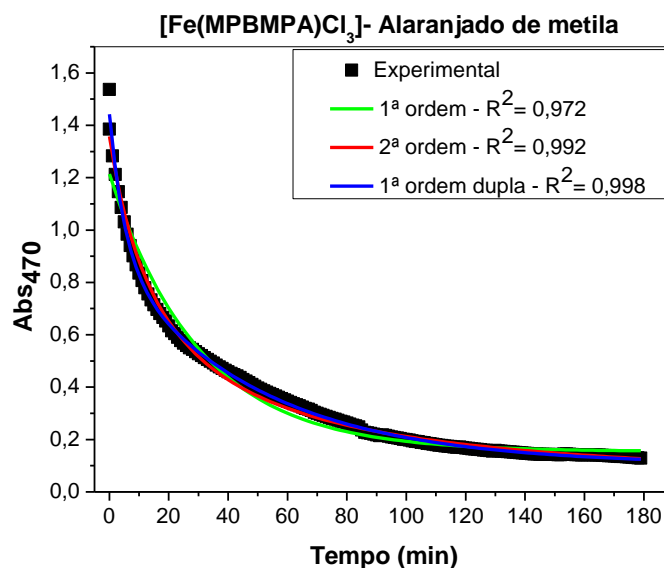
Fonte: O autor, 2020.

APÊNDICE C - Gráficos de cinética realizados na degradação de diferentes corantes utilizando complexos de Ferro(III)

Foram realizados estudos cinéticos, utilizando complexos de Ferro (III) como catalizadores na degradação de diferentes corantes (alaranjado de metila, azul de metileno, violeta cristal, vermelho do congo e rodamina B) via sistema Fenton.

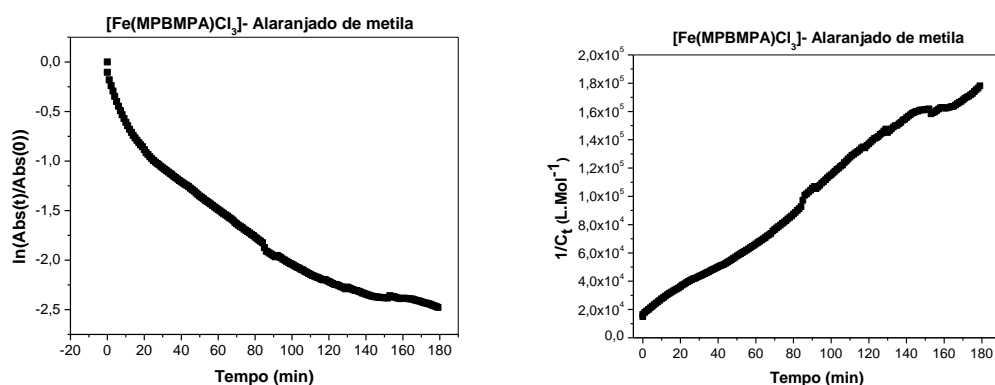
C1. Degradação do corante Alaranjado de metila (ALM) pelo sistema Fenton

Figura A13: Traço da banda em 470 nm em função do tempo da descoloração do Alaranjado de Metila pelo complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ e ajustes cinéticos.



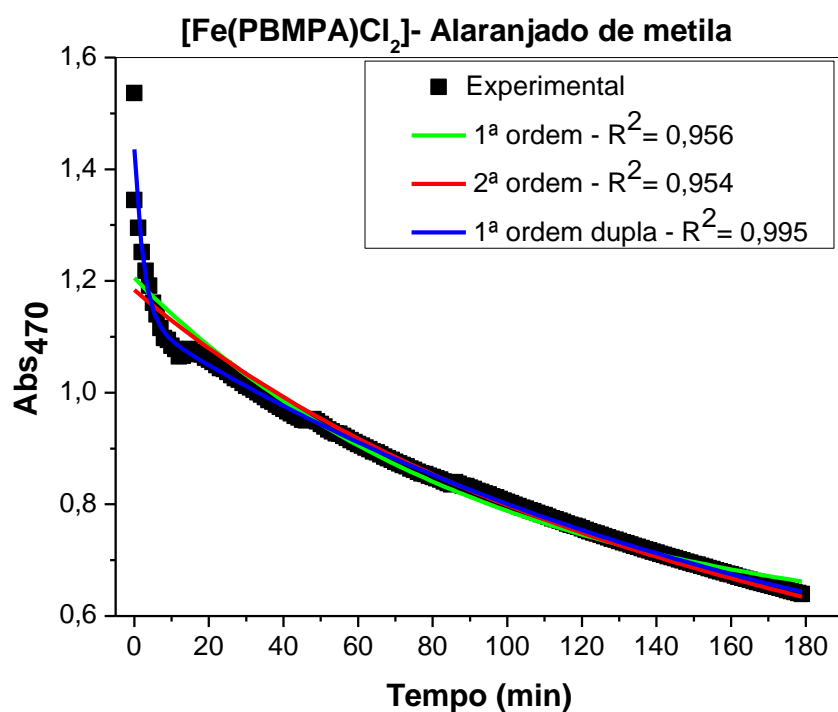
Fonte: O autor, 2020.

Figura A14: Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do Alaranjado de Metila pelo complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$.



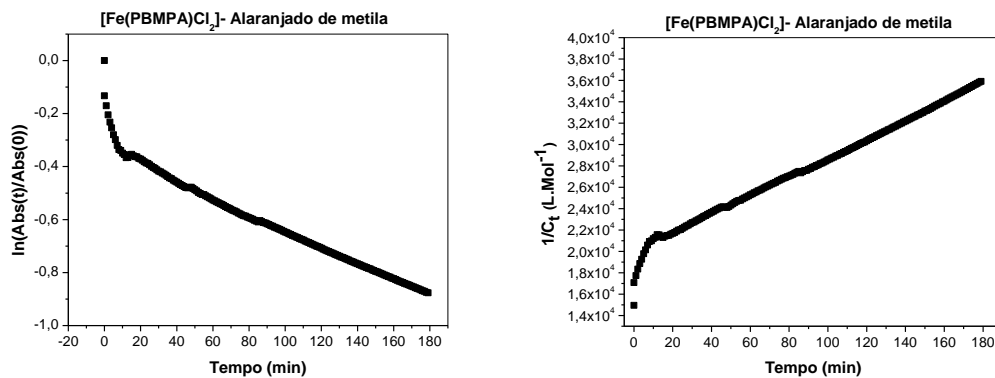
Fonte: O autor, 2020.

Figura A15: Traço da banda em 470 nm em função do tempo da descoloração do Alaranjado de Metila pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ e ajustes cinéticos.



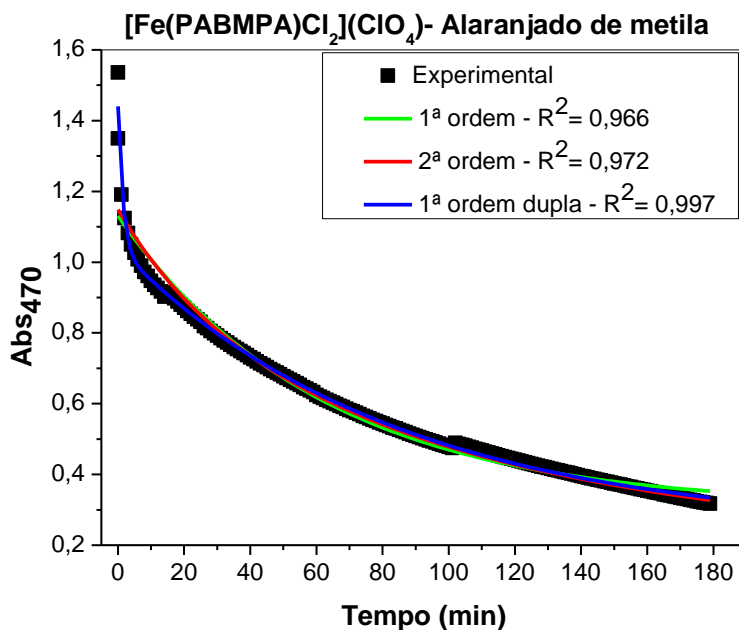
Fonte: O autor, 2020.

Figura A16: Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do Alaranjado de Metila pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$.



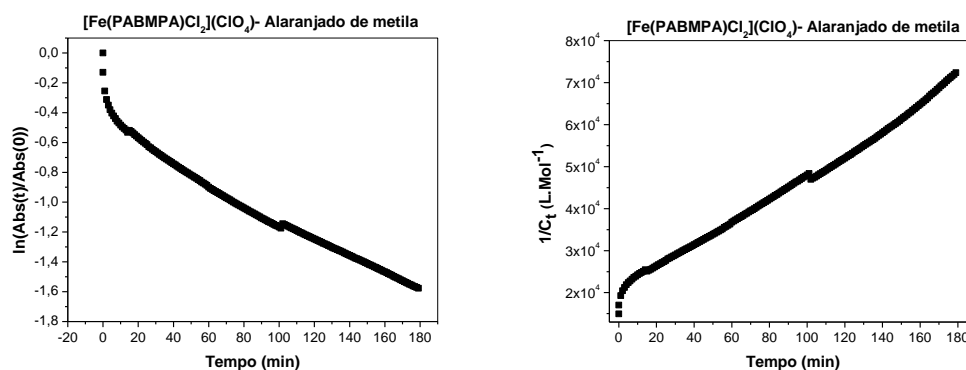
Fonte: O autor, 2020.

Figura A17: Traço da banda em 470 nm em função do tempo da descoloração do Alaranjado de Metila pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$. e ajustes cinéticos.



Fonte: O autor, 2020.

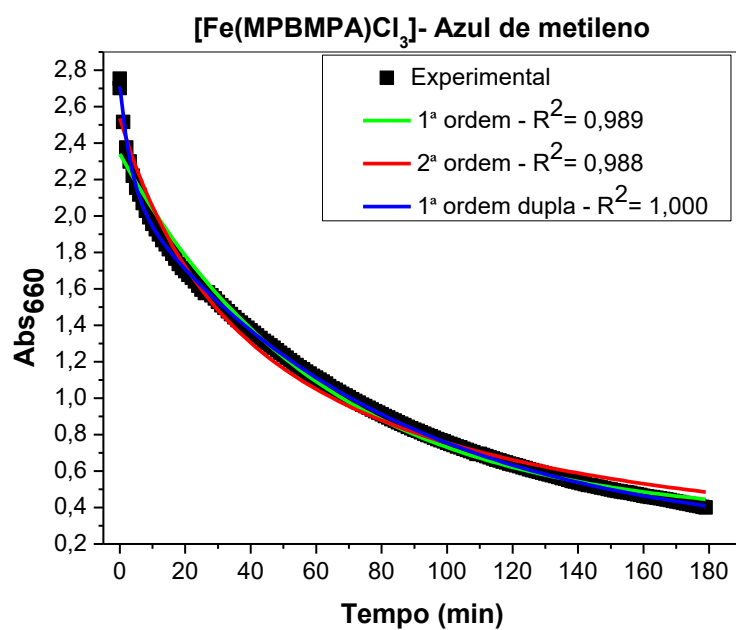
Figura A18: Descoloração do Alaranjado de Metila pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$.



Fonte: O autor, 2020.

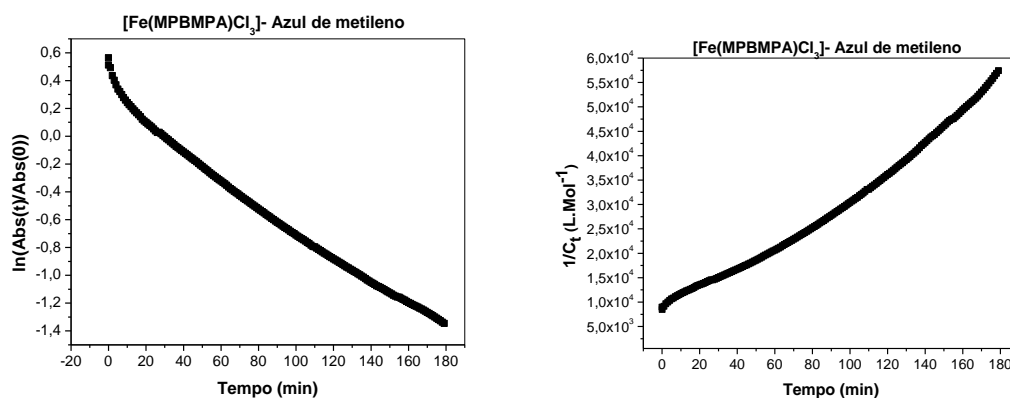
C2. Degradação do corante Azul de metileno (AZM)

Figura A19: Traço da banda em 660 nm em função do tempo da descoloração do Azul de Metileno pelo complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ e ajustes cinéticos.



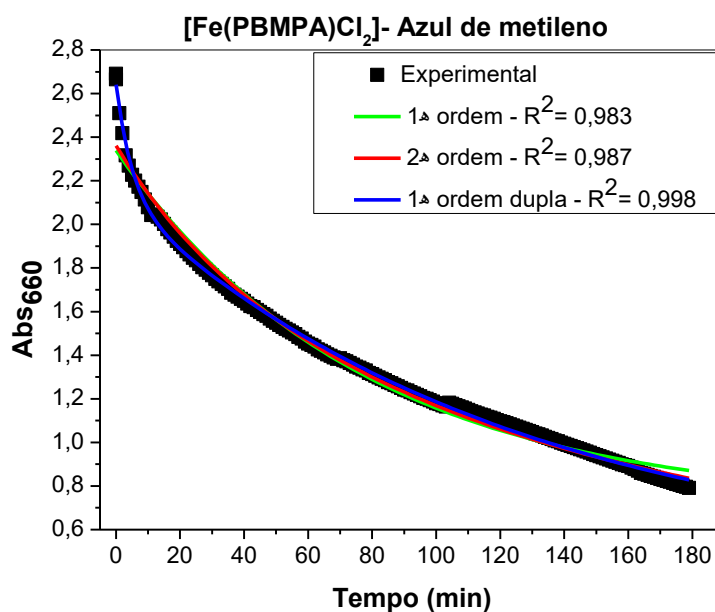
Fonte: O autor, 2019.

Figura A20: Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do Azul de Metileno pelo complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$.



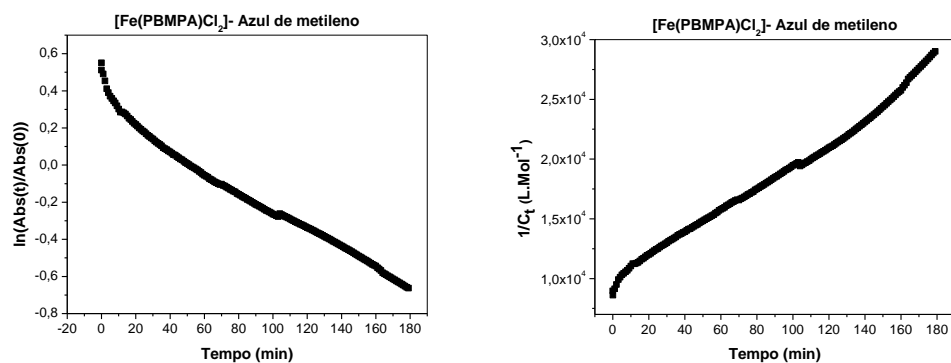
Fonte: O autor, 2019.

Figura A21: Traço da banda em 660 nm em função do tempo da descoloração do Azul de Metileno pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ e ajustes cinéticos.



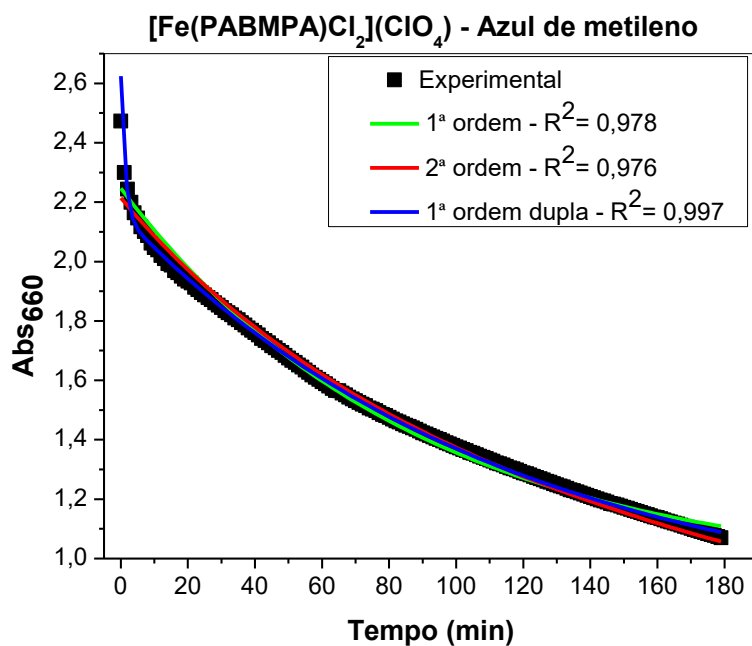
Fonte: O autor, 2019.

Figura A22: Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do Azul de Metileno pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$.



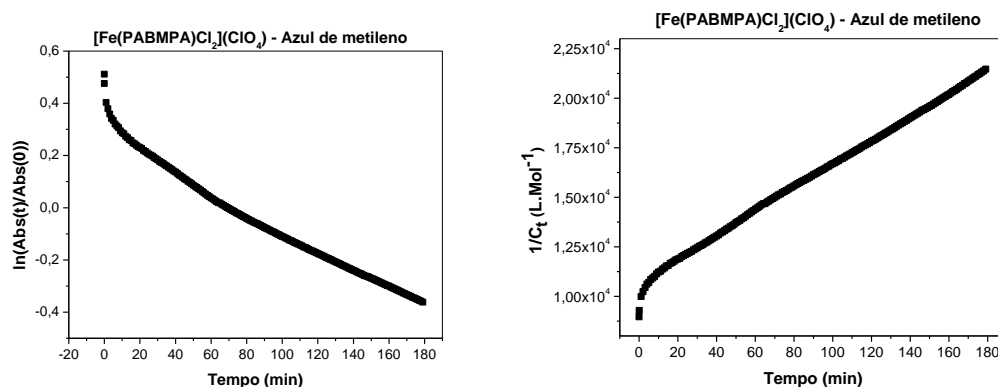
Fonte: O autor, 2019.

Figura A23: Traço da banda em 660 nm em função do tempo da descoloração do Azul de Metileno pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ e ajustes cinéticos.



Fonte: O autor, 2019.

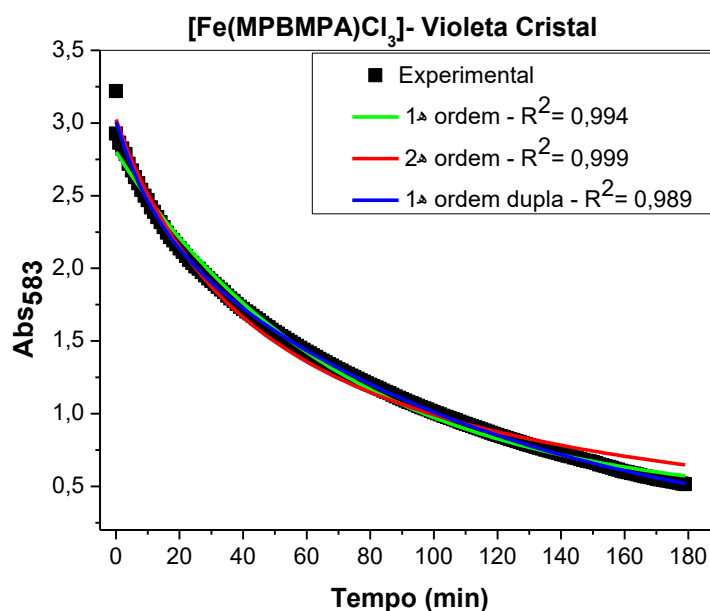
Figura A24: Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do Azul de Metileno pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$.



Fonte: O autor, 2019.

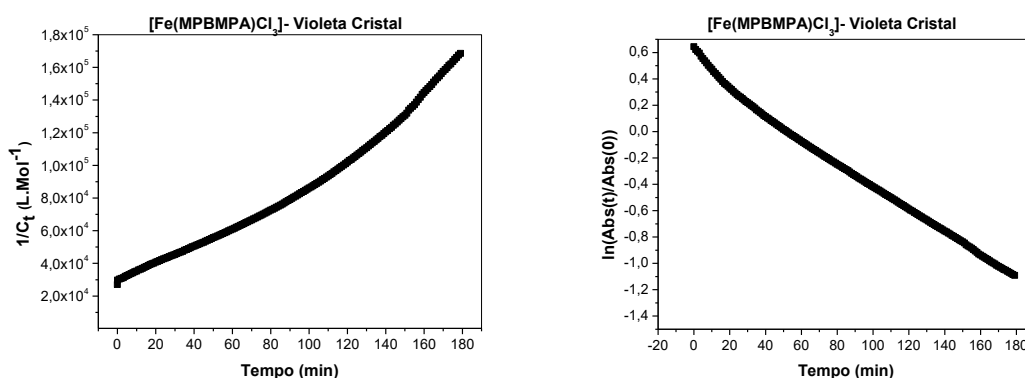
C3. Degradação do corante Violeta Cristal (VLC) pelo sistema Fenton

Figura A25: Traço da banda em $\lambda_{\text{max}} = 583$ nm em função do tempo da descoloração do corante Violeta Cristal pelo complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ e ajustes cinéticos.



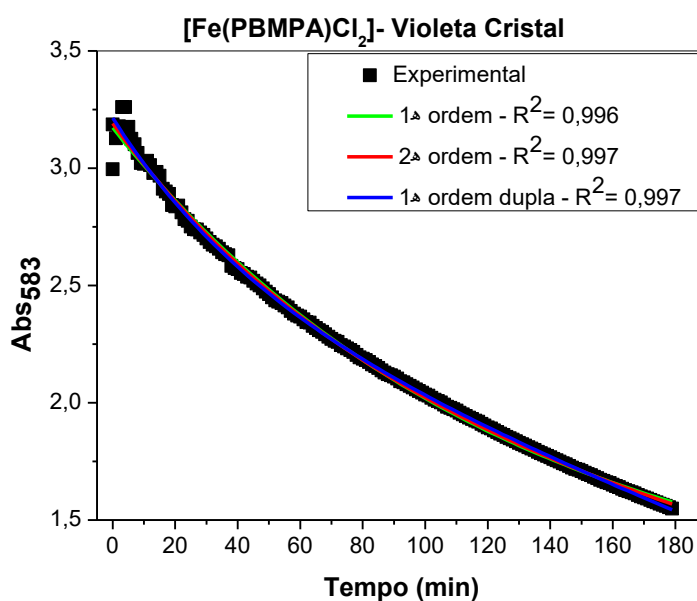
Fonte: O autor, 2020

Figura A26: Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem, respectivamente, da descoloração do corante Violeta Cristal pelo complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$.



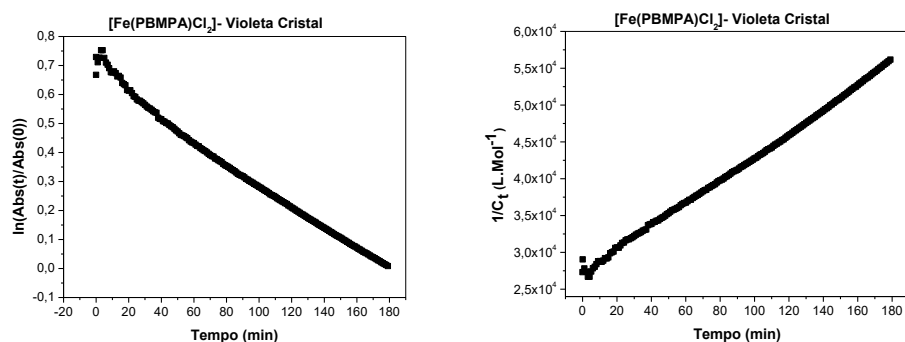
Fonte: O autor, 2020.

Figura A27: Traço da banda em $\lambda_{\text{max}} = 583$ nm em função do tempo da descoloração do corante Violeta Cristal pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ e ajustes cinéticos.



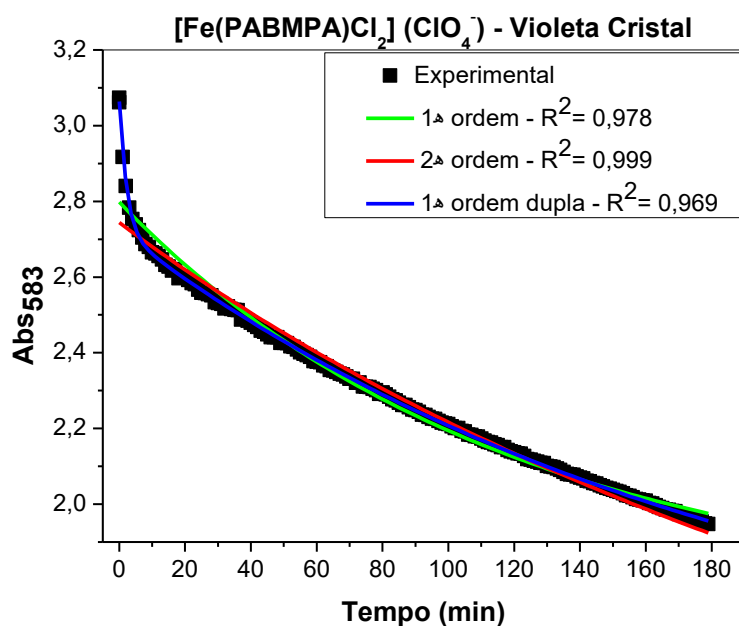
Fonte: O autor, 2020.

Figura A28: Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do corante Violeta Cristal pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$.



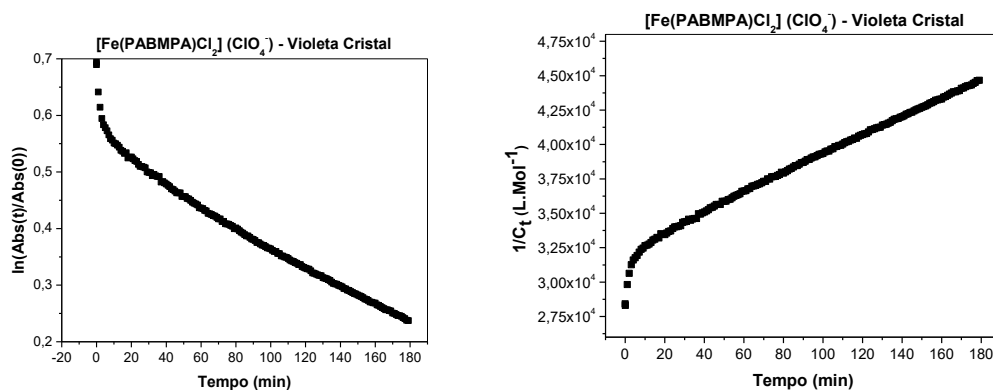
Fonte: o autor, 2020.

Figura A29: Traço da banda em $\lambda_{\max} = 583 \text{ nm}$ em função do tempo da descoloração do corante Violeta Cristal pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PABMPA})](\text{ClO}_4)$ e ajustes cinéticos.



Fonte: O autor, 2020.

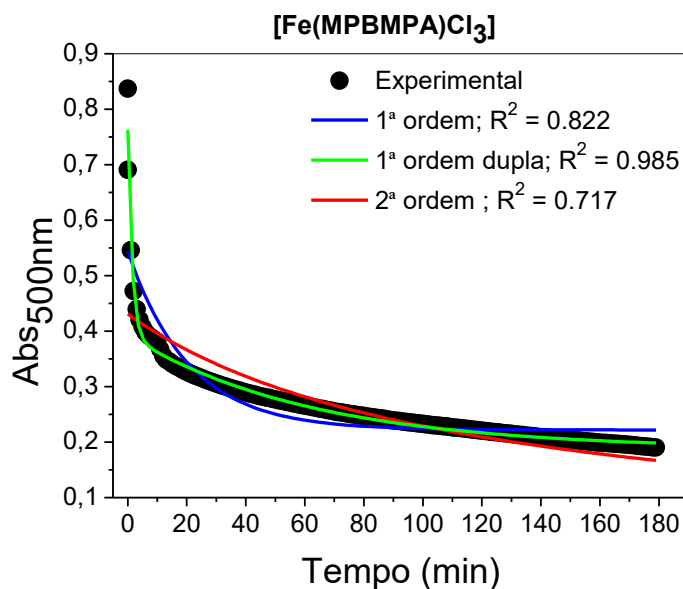
Figura A30: Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem, respectivamente, da descoloração do corante Violeta Cristal pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PABMPA})](\text{ClO}_4)$.



Fonte: O autor, 2020.

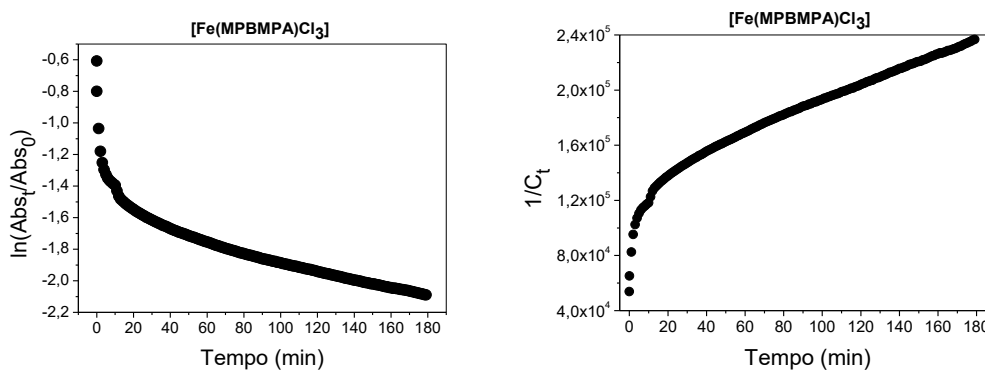
C4. Degradação do corante Vermelho do Congo (VC) pelo sistema Fenton

Figura A31: Traço da banda em $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ em função do tempo da descoloração do corante Vermelho do Congo pelo complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ e ajustes cinéticos.



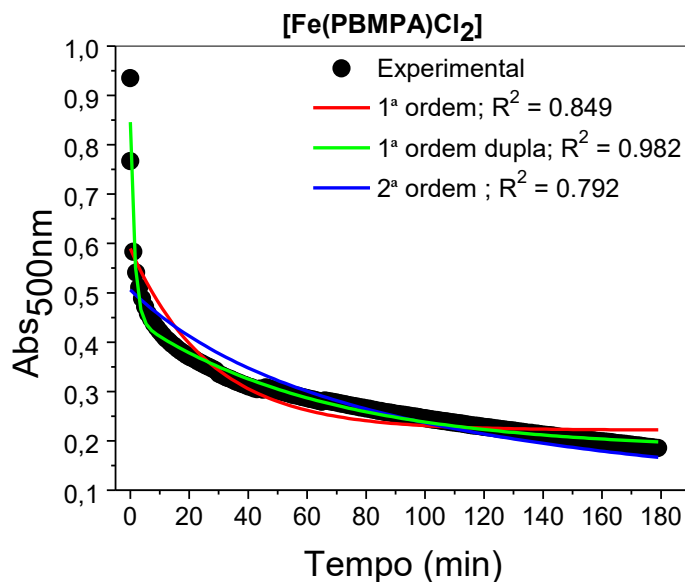
Fonte: O autor, 2020.

Figura A32: Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do corante Vermelho do Congo pelo complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$.



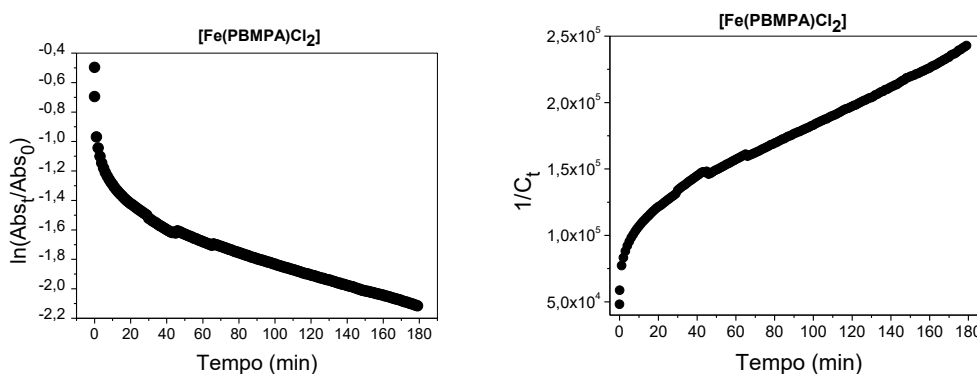
Fonte: O autor, 2020.

Figura A33: Traço da banda em $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ em função do tempo da descoloração do corante Vermelho do Congo pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ e ajustes cinéticos.



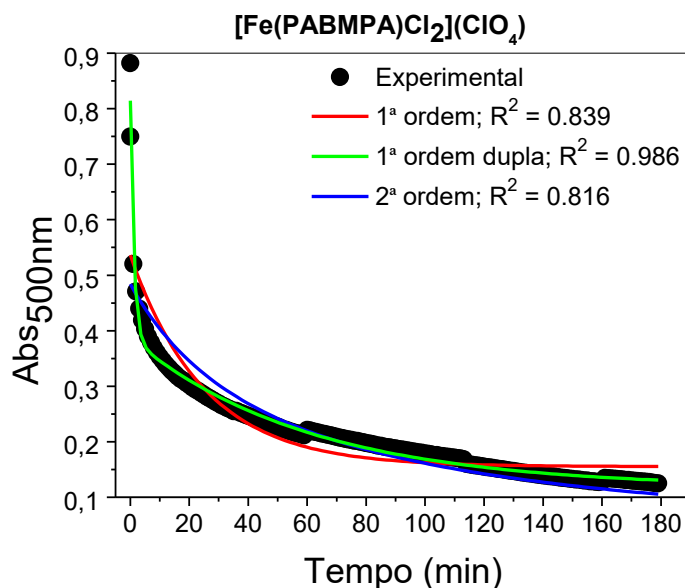
Fonte: O autor, 2020.

Figura A34: Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do corante Vermelho do Congo pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$.



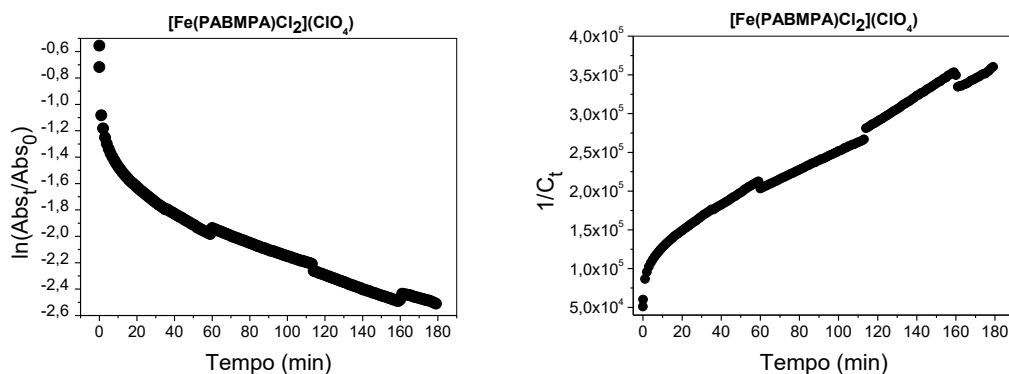
Fonte: O autor, 2020.

Figura A35: Traço da banda em $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ em função do tempo da descoloração do corante Vermelho do Congo pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ e ajustes cinéticos.



Fonte: O autor, 2020.

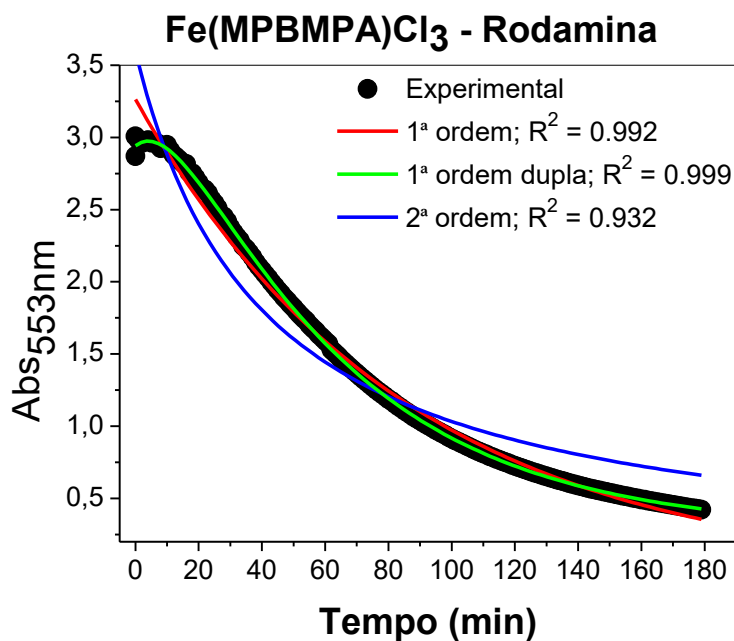
Figura A36: Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do corante Vermelho do Congo pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$.



Fonte: O autor, 2020.

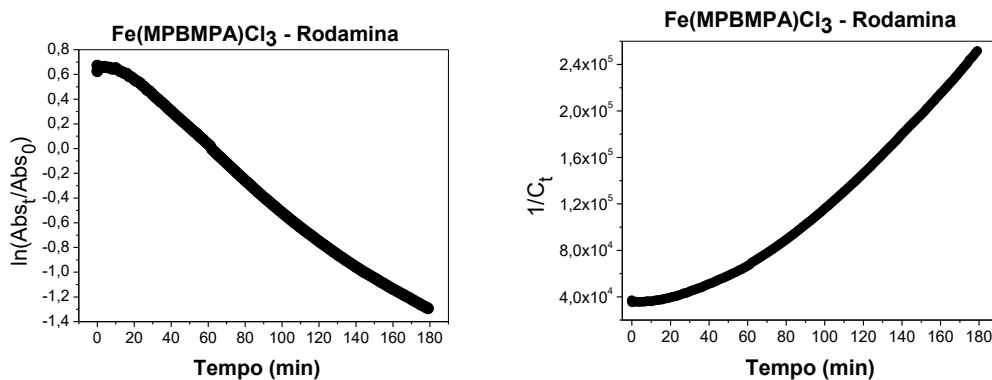
C5. Degradação do corante Rodamina B (RB) pelo sistema Fenton

Figura A37: Traço da banda em $\lambda_{\text{max}} = 553 \text{ nm}$ em função do tempo da descoloração do corante Rodamina B pelo complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ e ajustes cinéticos.



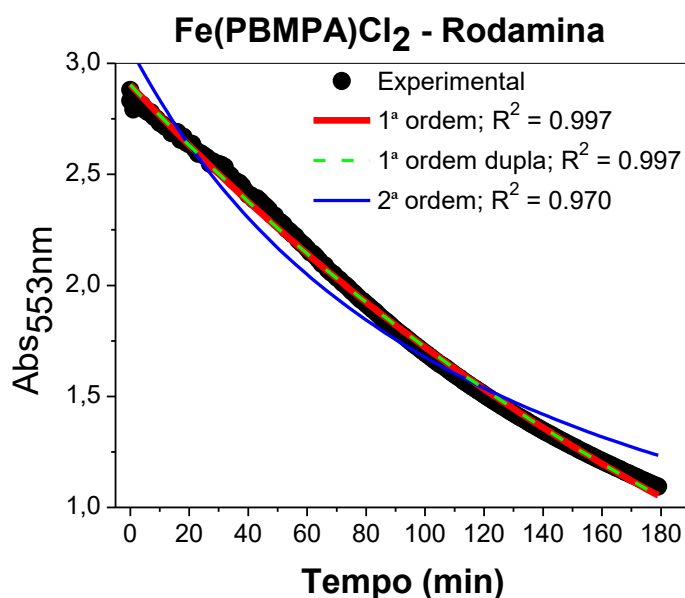
Fonte: O autor, 2020.

Figura A38: Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do corante Rodamina B pelo complexo $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$.



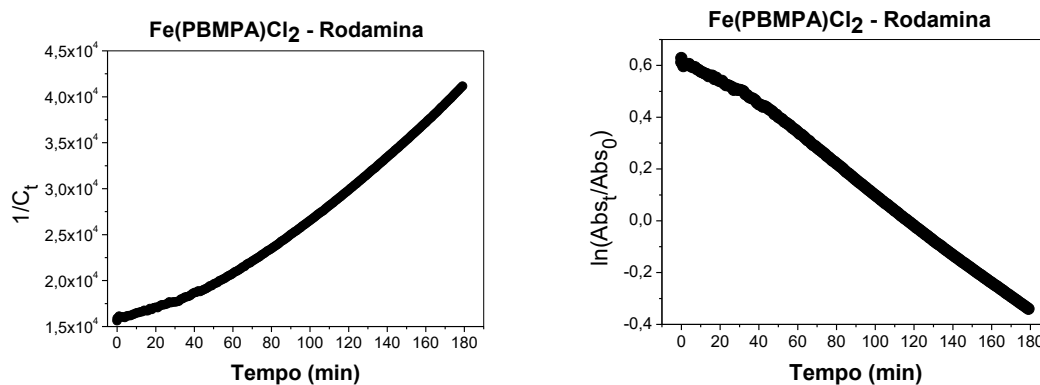
Fonte: O autor, 2020.

Figura A39: Traço da banda em $\lambda_{\text{max}} = 553 \text{ nm}$ em função do tempo da descoloração do corante Rodamina B pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ e ajustes cinéticos.



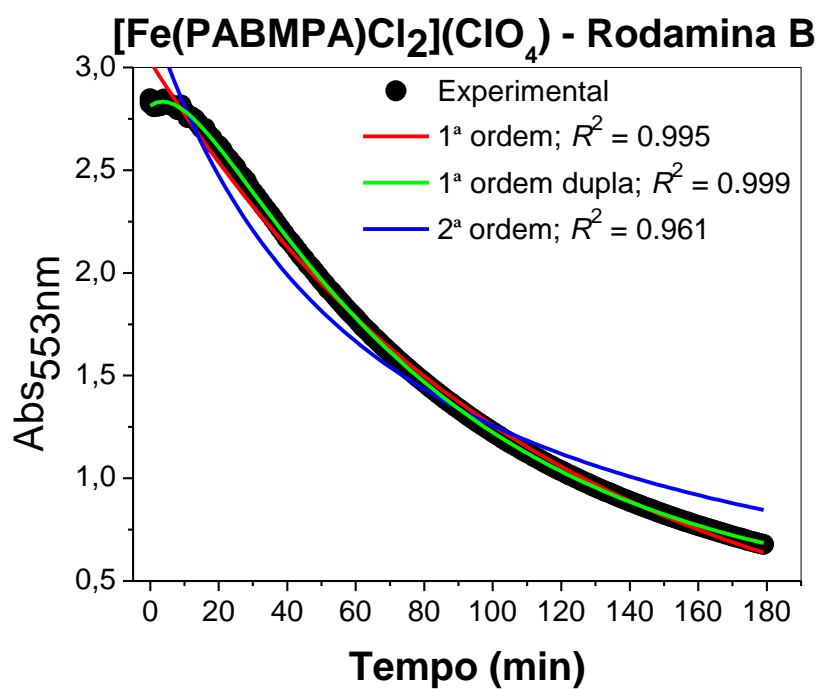
Fonte: O autor, 2020.

Figura A40: Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do corante Rodamina B pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$.



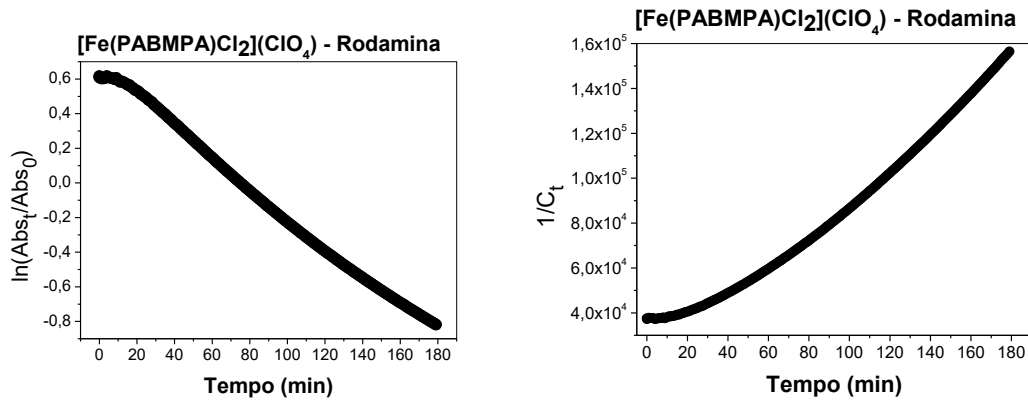
Fonte: O autor, 2020.

Figura A41: Traço da banda em $\lambda_{\text{max}} = 553 \text{ nm}$ em função do tempo da descoloração do corante Rodamina B pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ e ajustes cinéticos.



Fonte: O autor, 2020.

Figura A42: Gráficos lineares para equação de 1ª e 2ª ordem respectivamente, da descoloração do corante Rodamina B pelo complexo $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$.



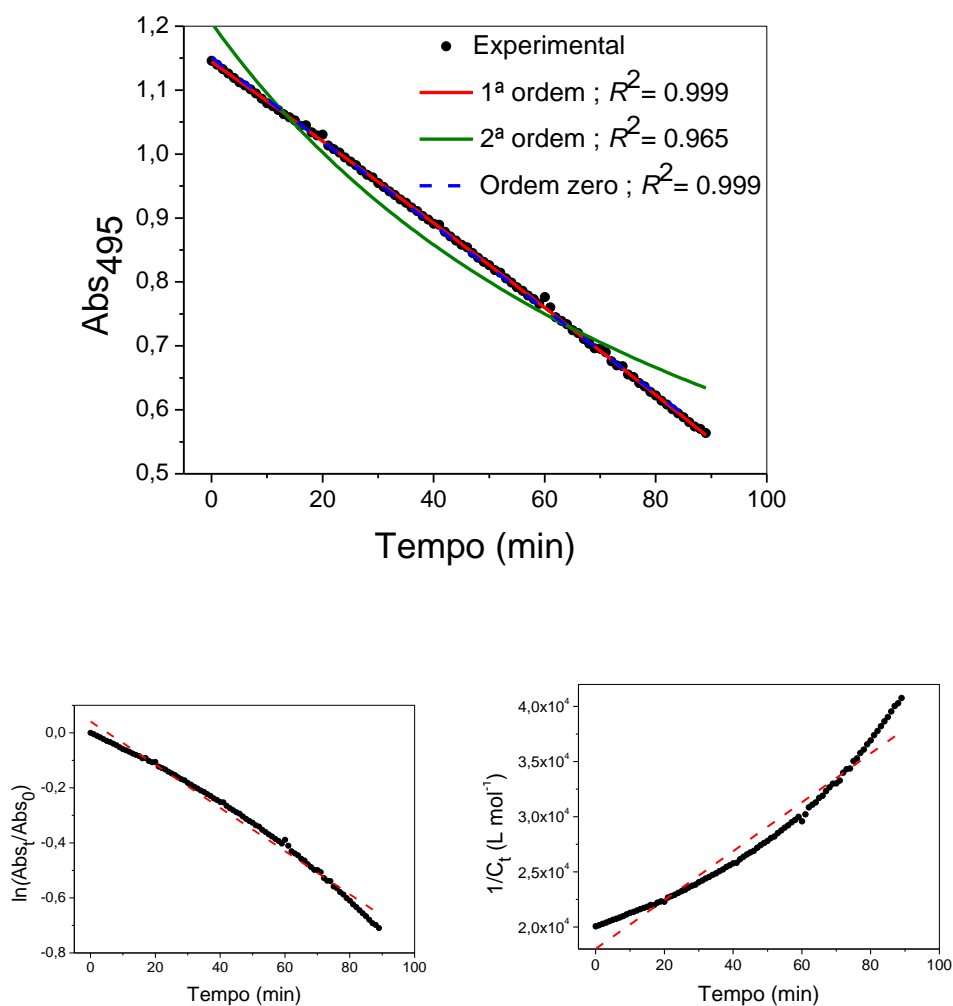
Fonte: O autor, 2020.

APÊNDICE D - Gráficos de cinética de fotodegradação

Foram feitos estudos cinéticos de fotodegradação de diferentes corantes (Alaranjado de Metila, Azul de Metileno, Violeta Cristal, Vermelho do Congo e Rodamina B), utilizando complexos de Cobre (II) como catalisadores.

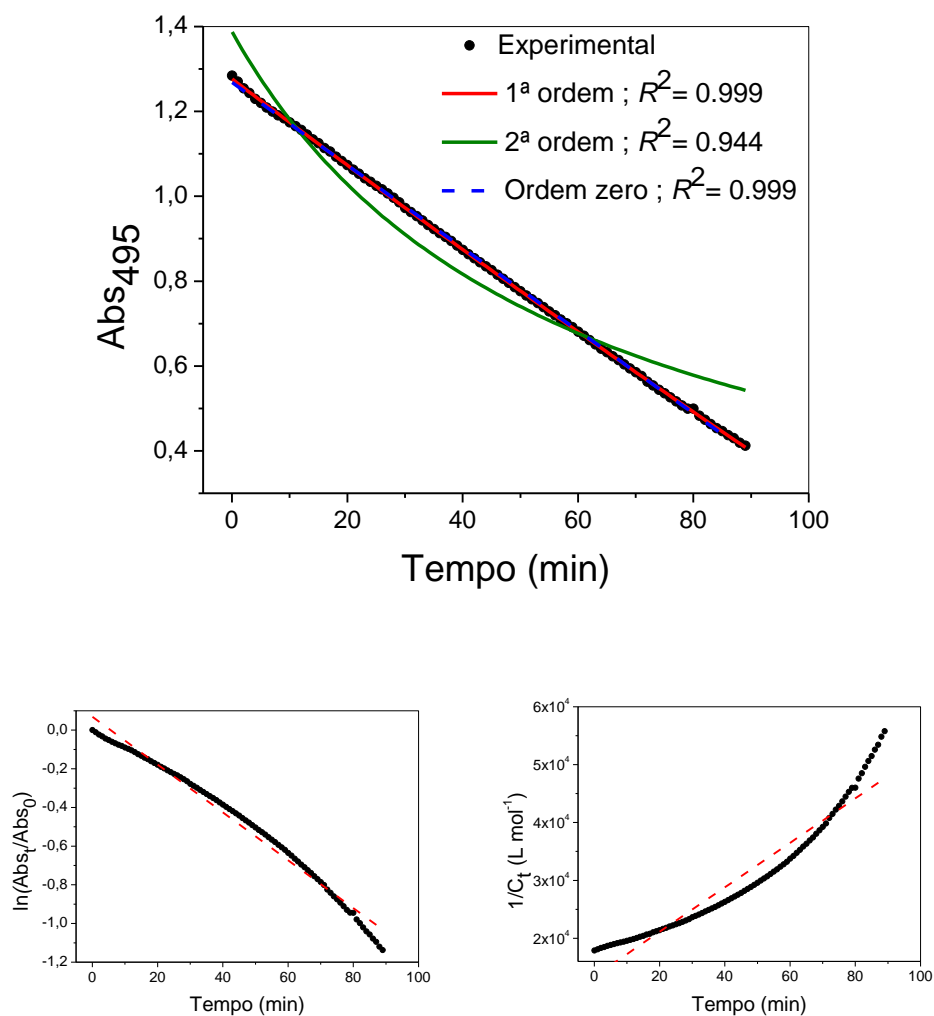
D1. Fotodegradação do corante ALM utilizando como catalisador o $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ em concentrações baixas de H_2O_2

Figura A43: Ajuste cinético do traço de tempo e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ nm}$, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) por $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ ($3,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e H_2O_2 ($6,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) e luz UV (24 W).



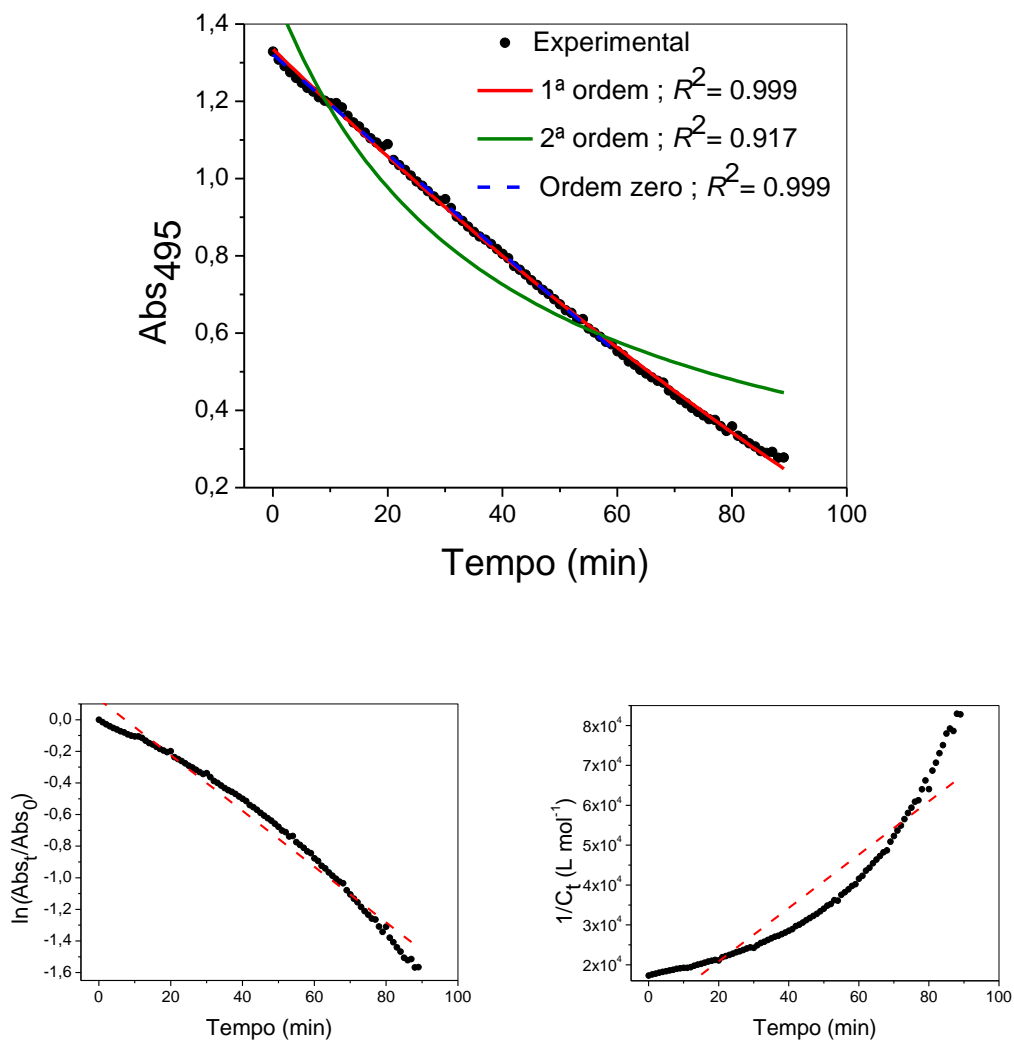
Fonte: O autor, 2020.

Figura A44: Ajuste cinético do traço de tempo e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ nm}$, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) por $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ ($3,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e H_2O_2 ($1,54 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) e luz UV (24W).



Fonte: O autor, 2020.

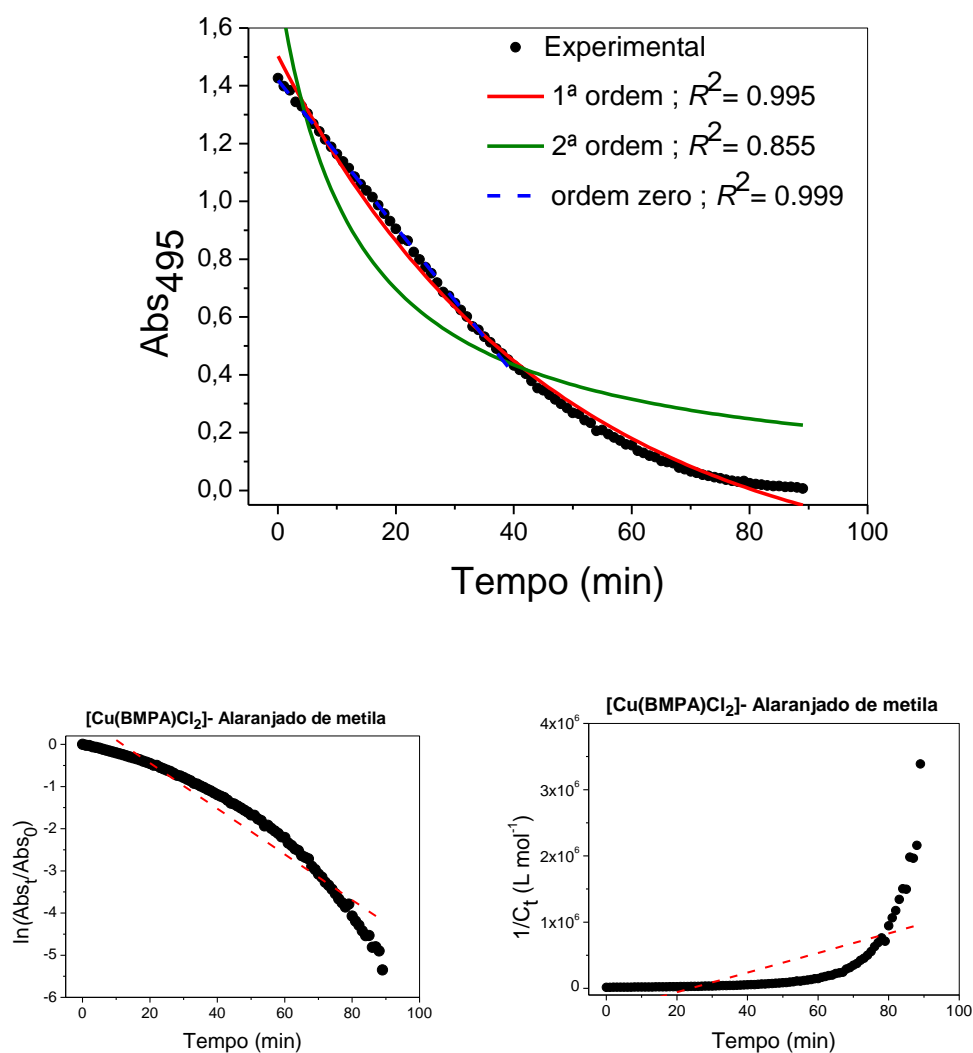
Figura A45: Ajuste cinético do traço de tempo e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ nm}$, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) por $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ ($3,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e H_2O_2 ($3,1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) e luz UV (24W).



Fonte: O autor, 2020.

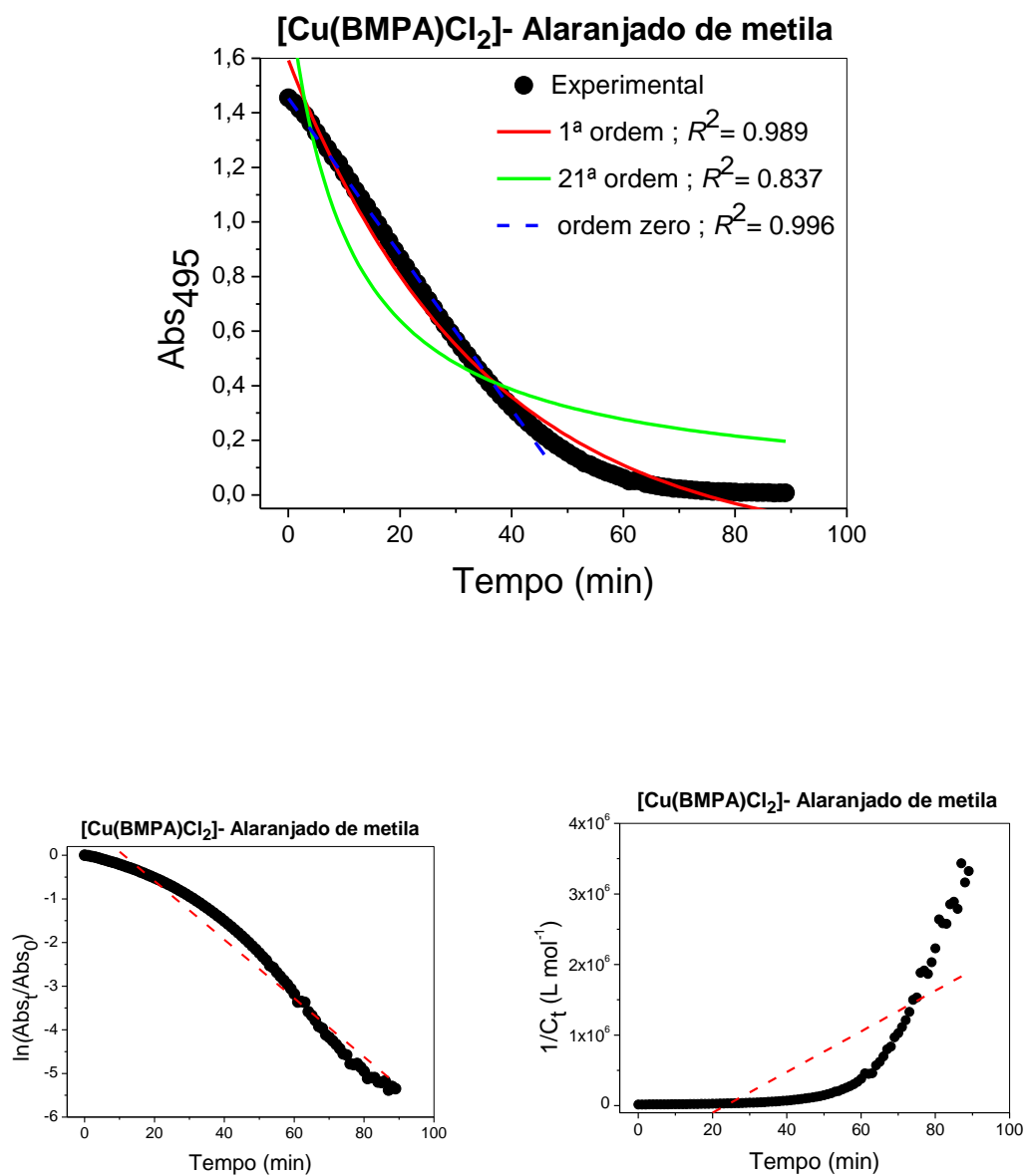
D2. Fotodegradação do corante ALM utilizando como catalisador o $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ em concentrações altas de H_2O_2

Figura A46: Ajuste cinético do traço temporal e plotagens lineares da banda UV-VIS a $\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ nm}$, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) por $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ ($3,3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), H_2O_2 ($3,7 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) e UV luz (24 W).



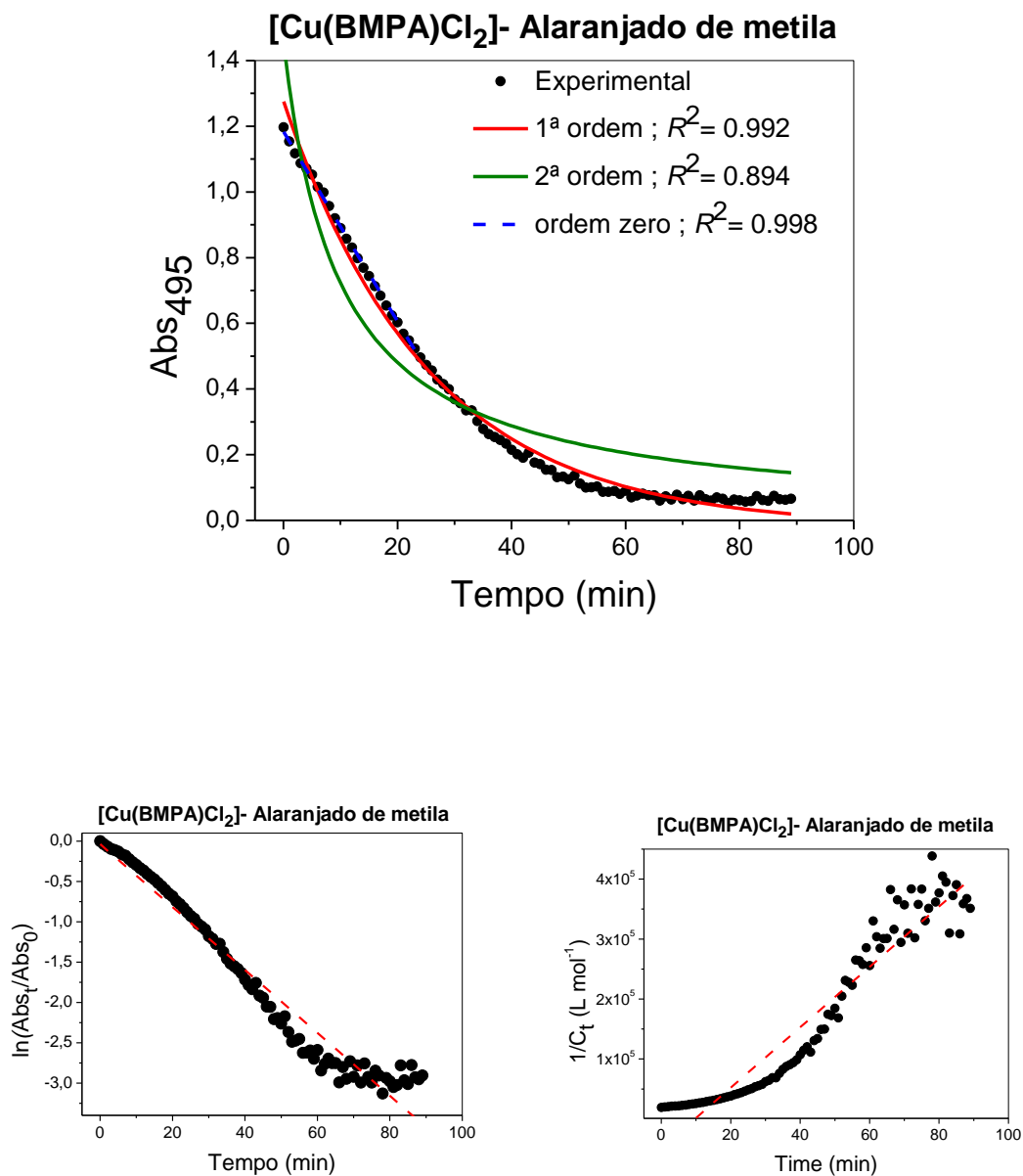
Fonte: O autor, 2020.

Figura A47: Ajuste cinético do traço temporal e plotagens lineares da banda UV-VIS a $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) por $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ ($3,3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), H_2O_2 ($4,6 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) e UV luz (24 W).



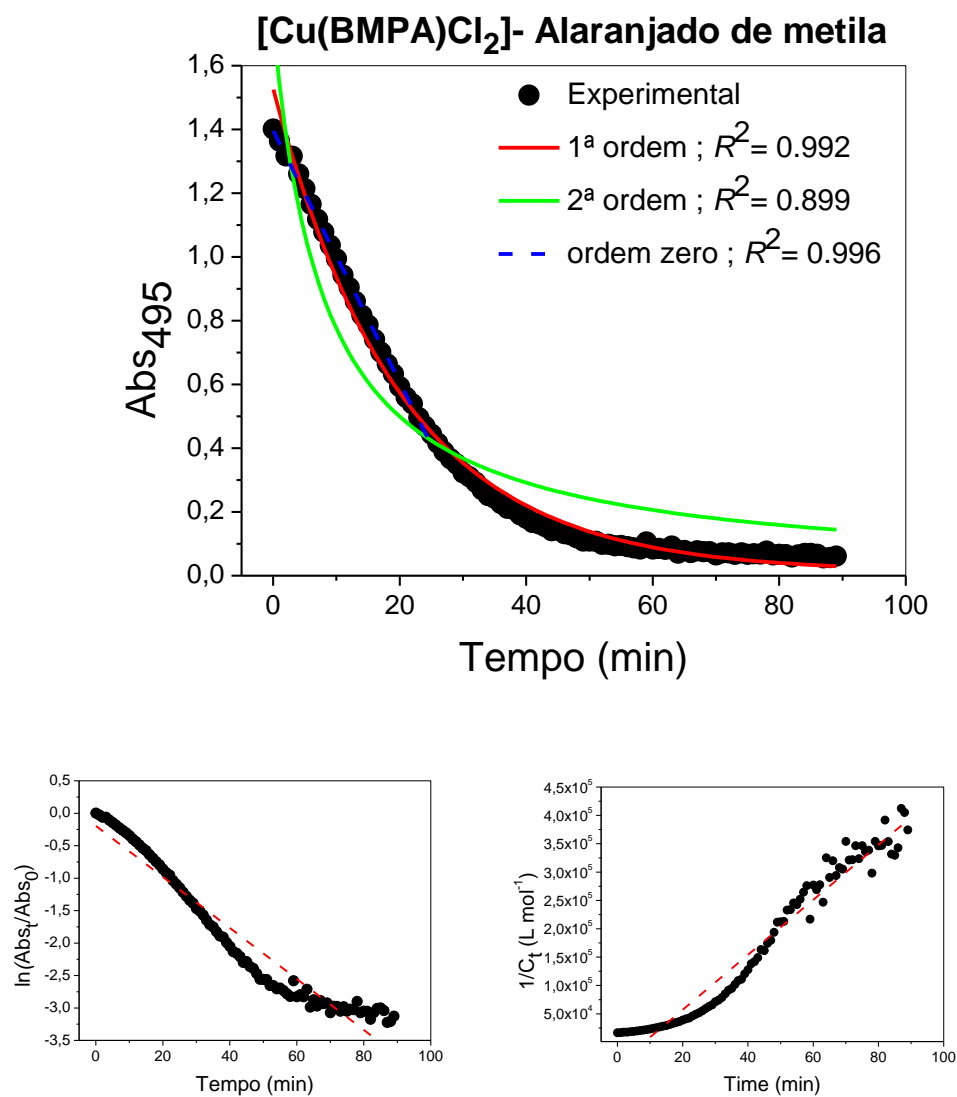
Fonte: O autor, 2020.

Figura A48: Ajuste cinético do traço temporal e plotagens lineares da banda UV-VIS a $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) por $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ ($3,3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), H_2O_2 ($6,2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) e UV luz (24 W).



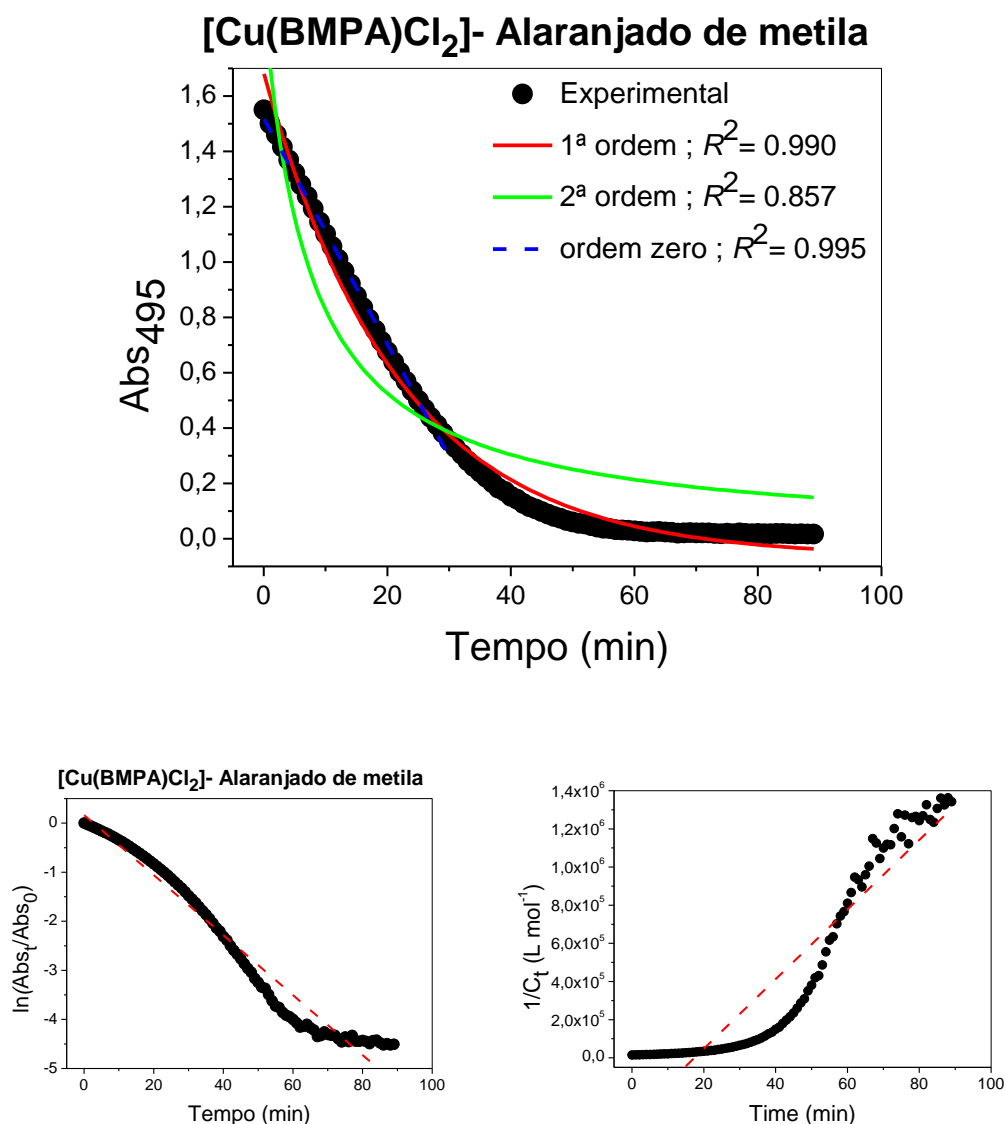
Fonte: O autor, 2020.

Figura A49: Ajuste cinético do traço temporal e plotagens lineares da banda UV-VIS a $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) por $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ ($3,3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), H_2O_2 ($9,2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) e UV luz (24W).



Fonte: O autor, 2020.

Figura A50: Ajuste cinético do traço temporal e plotagens lineares da banda UV-VIS a $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) por $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ ($3,3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), H_2O_2 ($1,23 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) e UV luz (24 W).

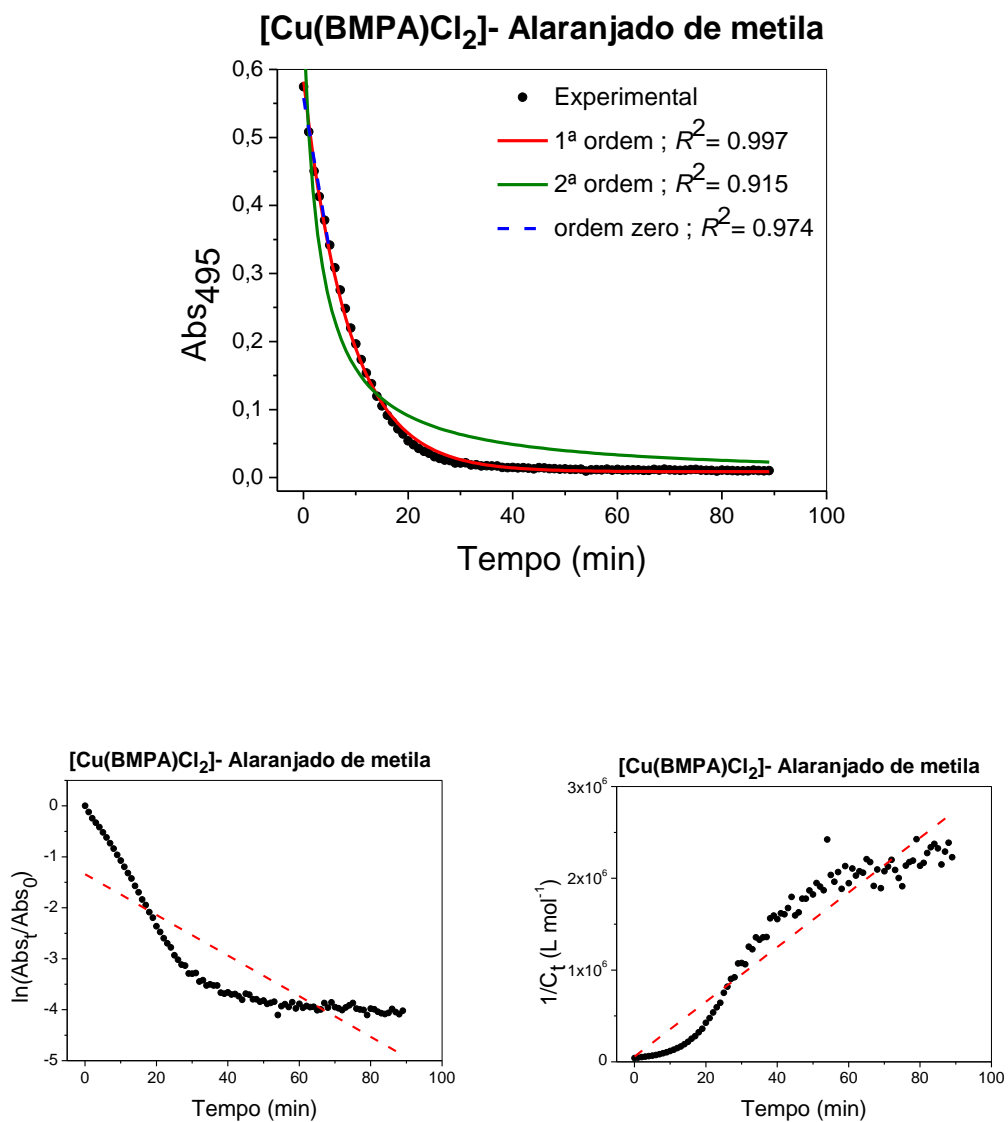


Fonte: O autor, 2020.

D3. Fotodegradação do corante ALM em diferentes concentrações

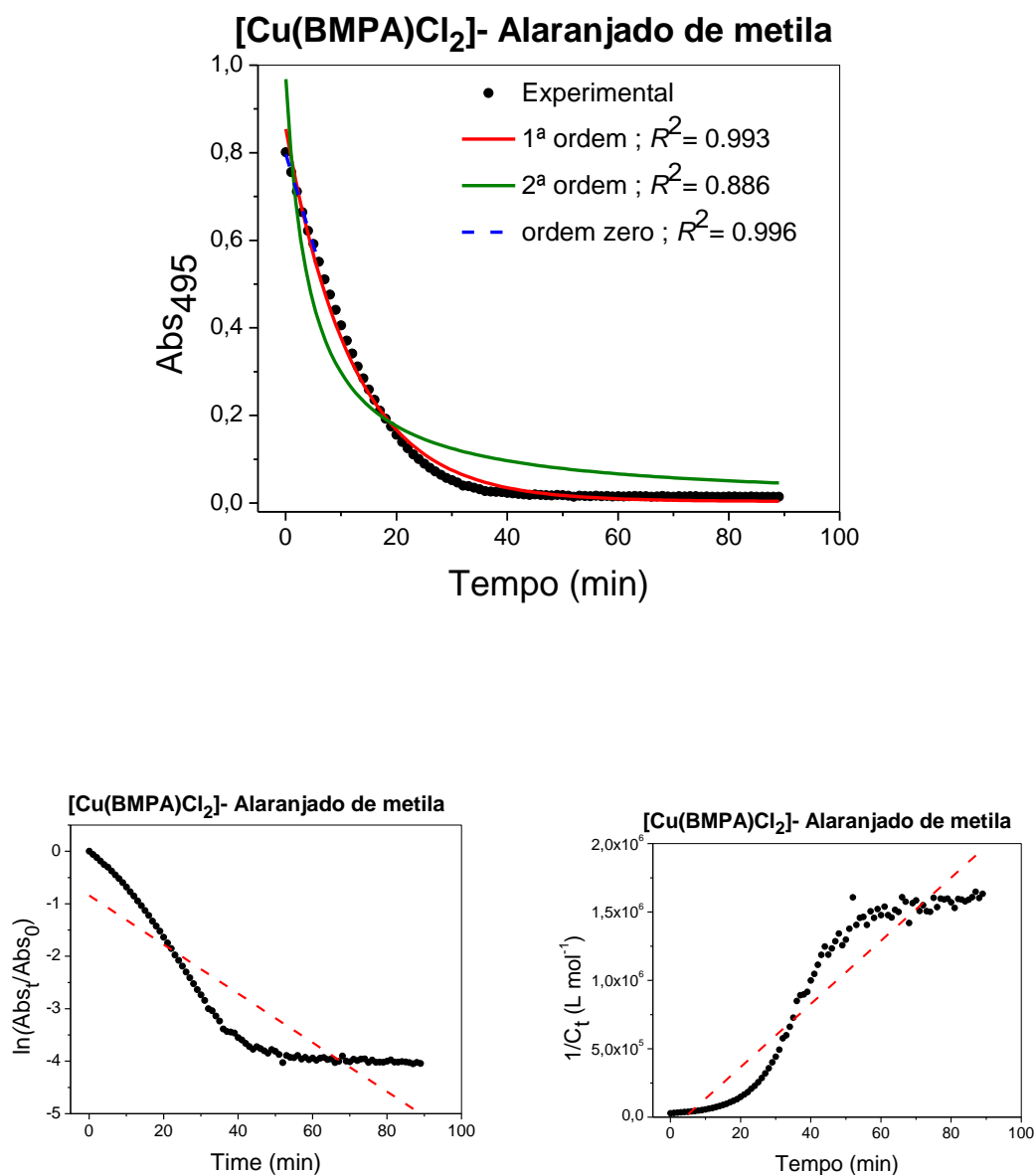
Foram feitos estudos cinéticos utilizando o catalisador $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$, variando a concentração do corante ALM para fornecer mais evidências da ordem da reação zero em relação ao corante.

Figura A51: Ajuste cinético do traço temporal e plotagens lineares da banda UV-VIS a $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($1,67 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) por $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ ($3,3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), H_2O_2 ($1,54 \text{ mol.L}^{-1}$) e UV luz (24 W).



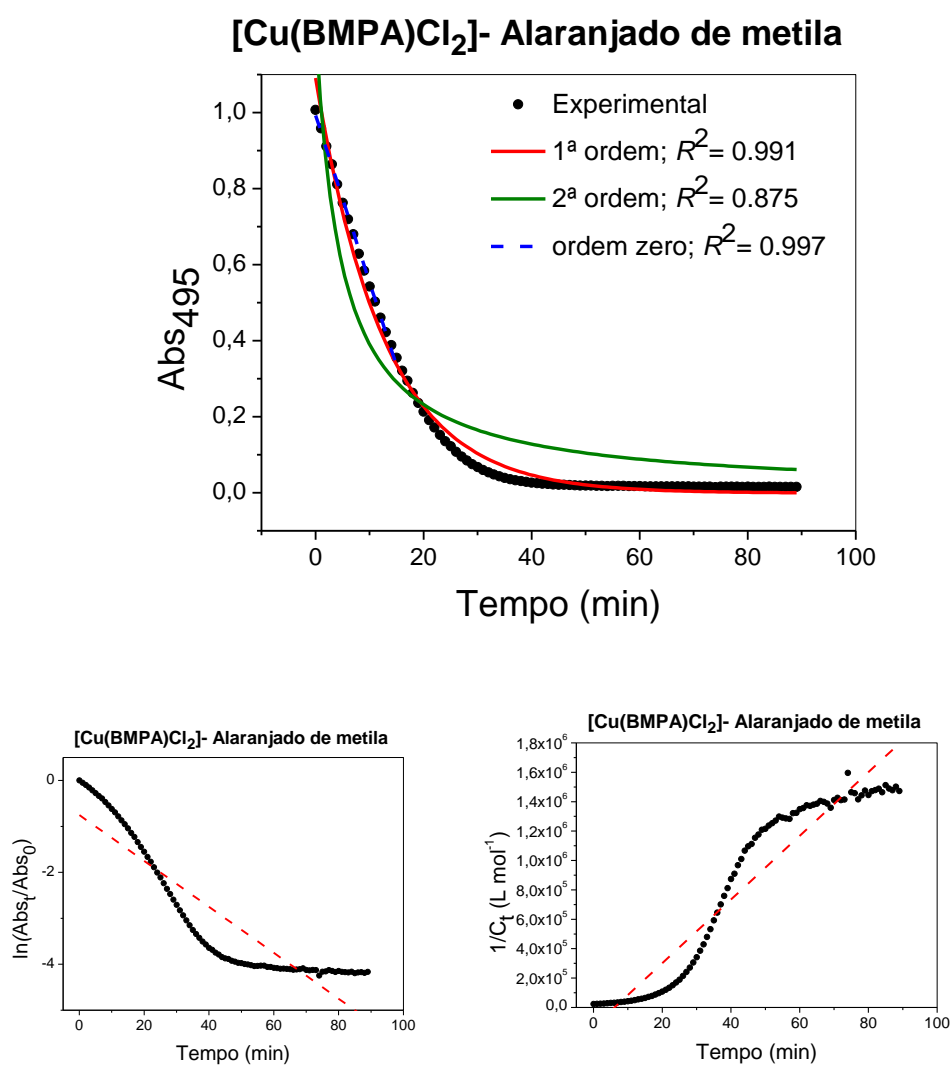
Fonte: O autor, 2020.

Figura A52: Ajuste cinético do traço temporal e plotagens lineares da banda UV-VIS a $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($2,5 \times 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$) por [Cu(BMPA)Cl $_2$] ($3,3 \times 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$), H $_2$ O $_2$ (1,54 mol.L $^{-1}$) e UV luz (24 W).



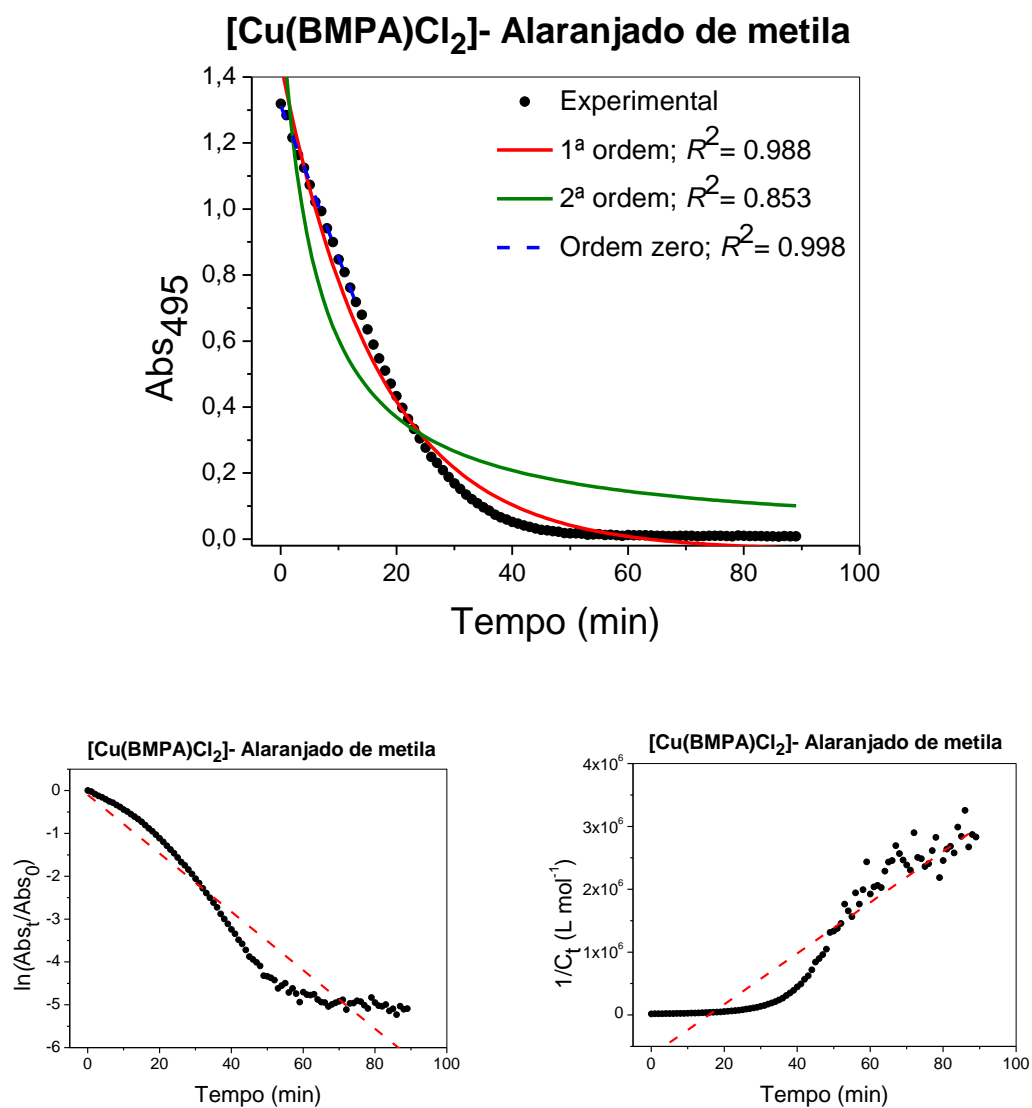
Fonte: O autor, 2020.

Figura A53: Ajuste cinético do traço temporal e plotagens lineares da banda UV-VIS a $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($3,3 \times 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$) por [Cu(BMPA)Cl $_2$] ($3,3 \times 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$), H $_2$ O $_2$ (1,54 mol.L $^{-1}$) e UV luz (24 W).



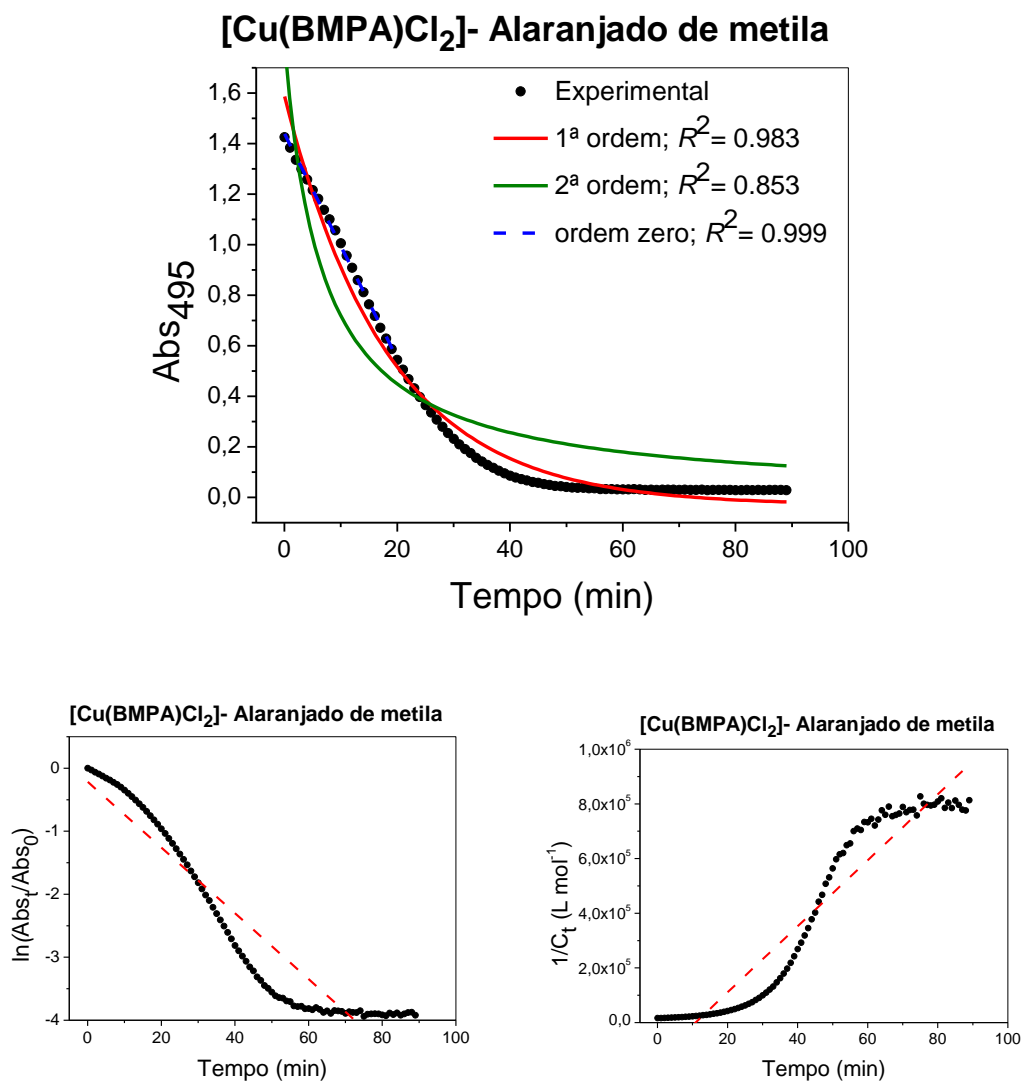
Fonte: O autor, 2020.

Figura A54: Ajuste cinético do traço temporal e plotagens lineares da banda UV-VIS a $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($4,2 \times 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$) por [Cu(BMPA)Cl $_2$] ($1,0 \times 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$), H $_2$ O $_2$ (1,54 mol.L $^{-1}$) e UV luz (24 W).



Fonte: O autor, 2020.

Figura A55: Ajuste cinético do traço temporal e plotagens lineares da banda UV-VIS a $\lambda_{\max} = 495$ nm, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($5,0 \times 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$) por [Cu(BMPA)Cl $_2$] ($3,3 \times 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$), H $_2$ O $_2$ (1,54 mol.L $^{-1}$) e UV luz (24 W).

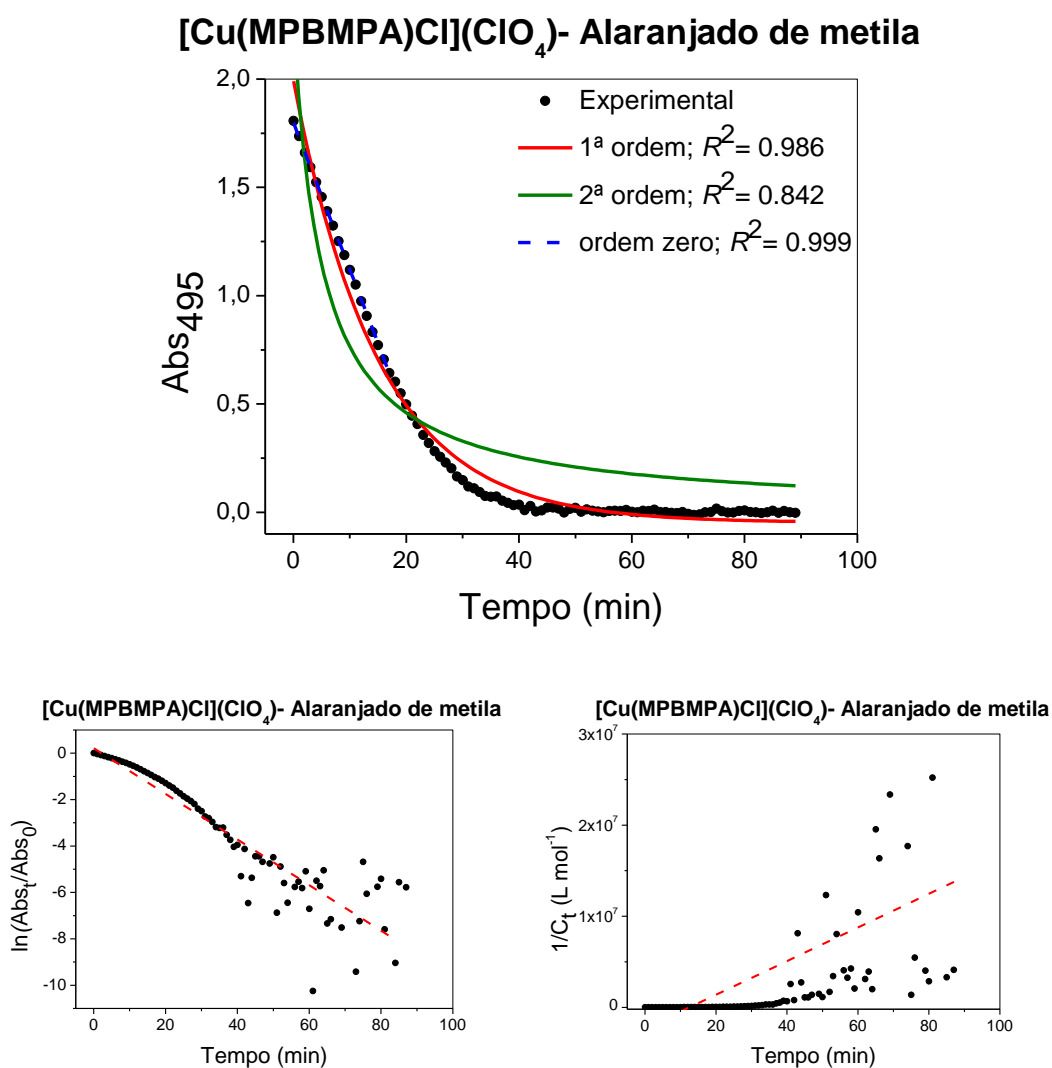


Fonte: O autor, 2020.

D4. Fotodegradação do Alaranjado de metila pelos diferentes catalisadores de Cobre(II)

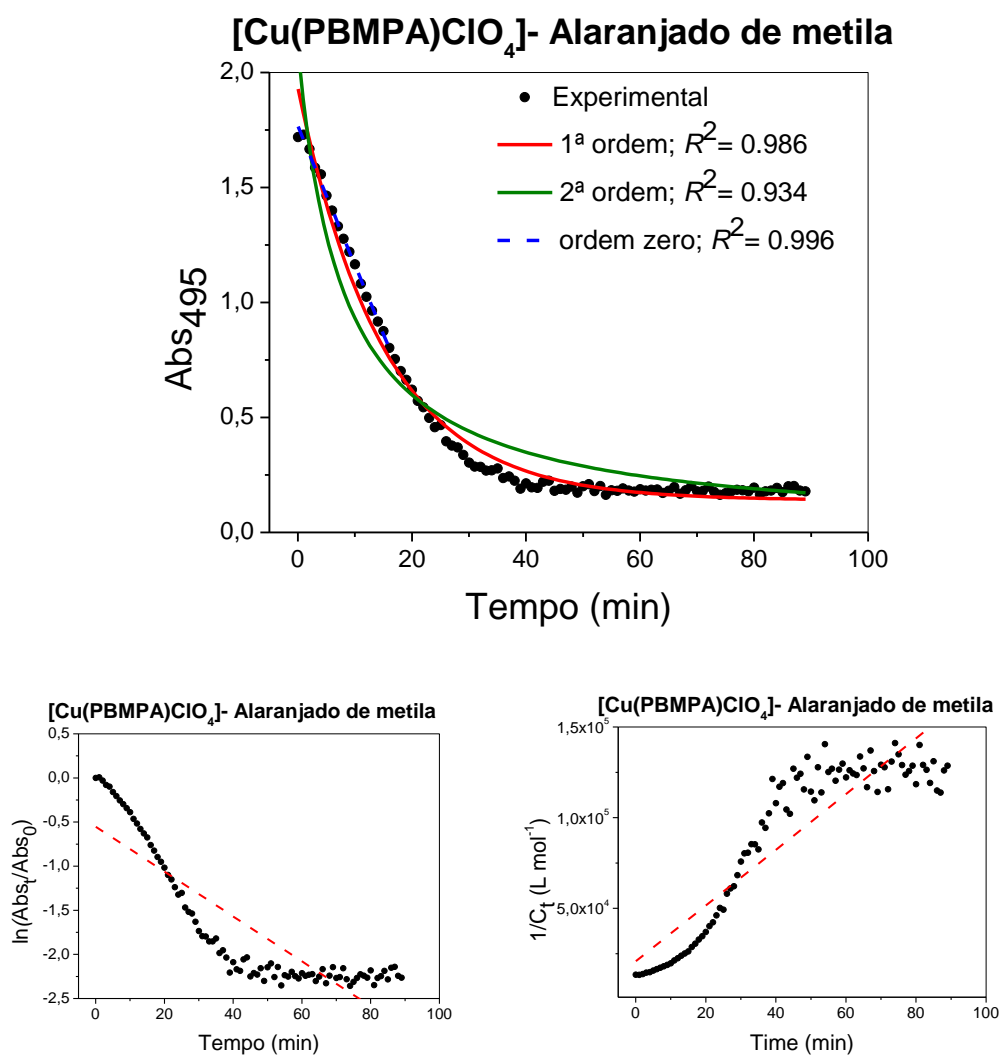
Foram feitos estudos cinéticos na degradação do corante ALM, com diferentes catalisadores de Cobre(II).

Figura A56: Ajuste cinético do traço e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ nm}$, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) por $[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ ($3,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e H_2O_2 ($1,54 \text{ mol L}^{-1}$) e luz UV (24 W).



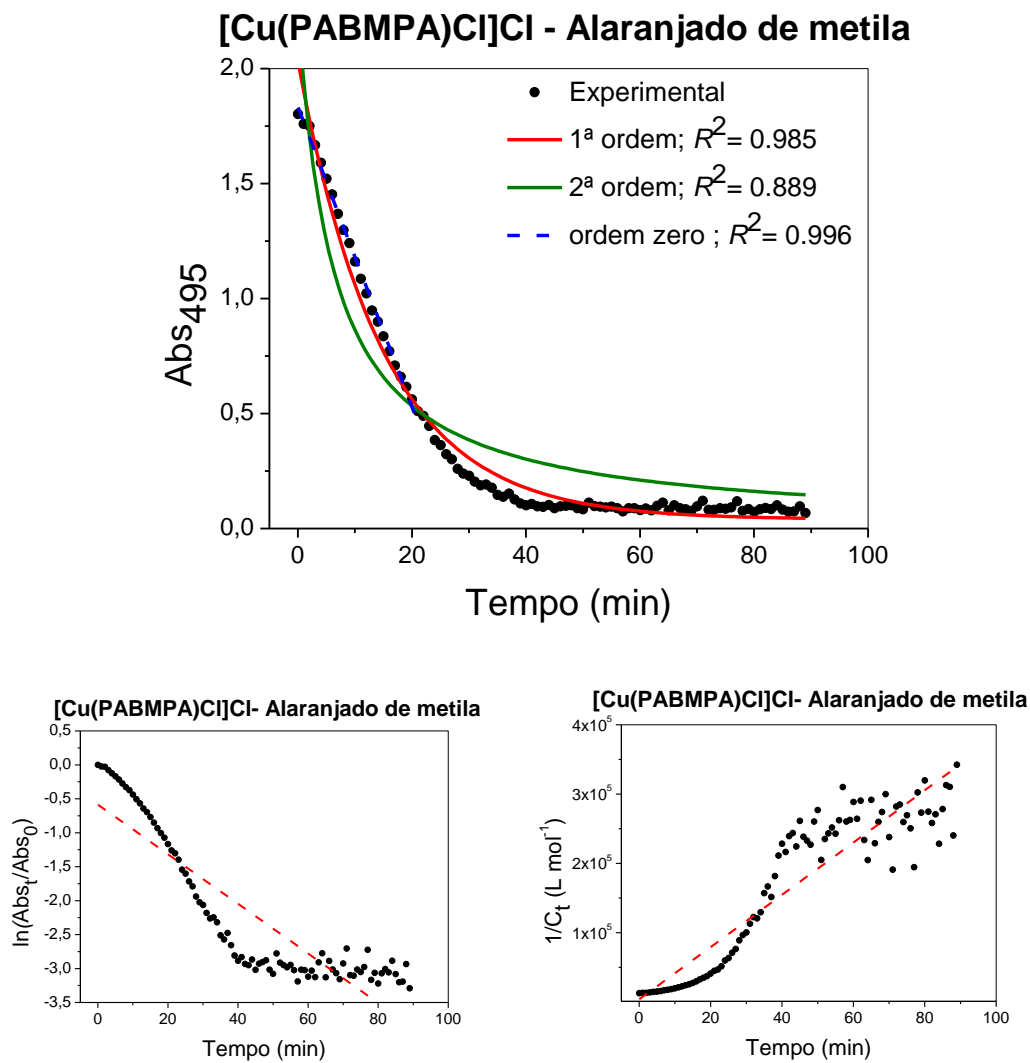
Fonte: O autor, 2020.

Figura A57: Ajuste cinético do traço e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\max} = 495 \text{ nm}$, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) por $[\text{Cu}(\text{PBMPA})](\text{ClO}_4)$ ($3,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e H_2O_2 ($1,54 \text{ mol L}^{-1}$) e luz UV (24 W).



Fonte: O autor, 2020.

Figura A58: Ajuste cinético do traço e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\max} = 495 \text{ nm}$, a partir da degradação do corante Alaranjado de Metila ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) por $[\text{Cu}(\text{PABMPA})\text{Cl}]\text{Cl}$ ($3,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e H_2O_2 ($1,54 \text{ mol L}^{-1}$) e luz UV (24 W).

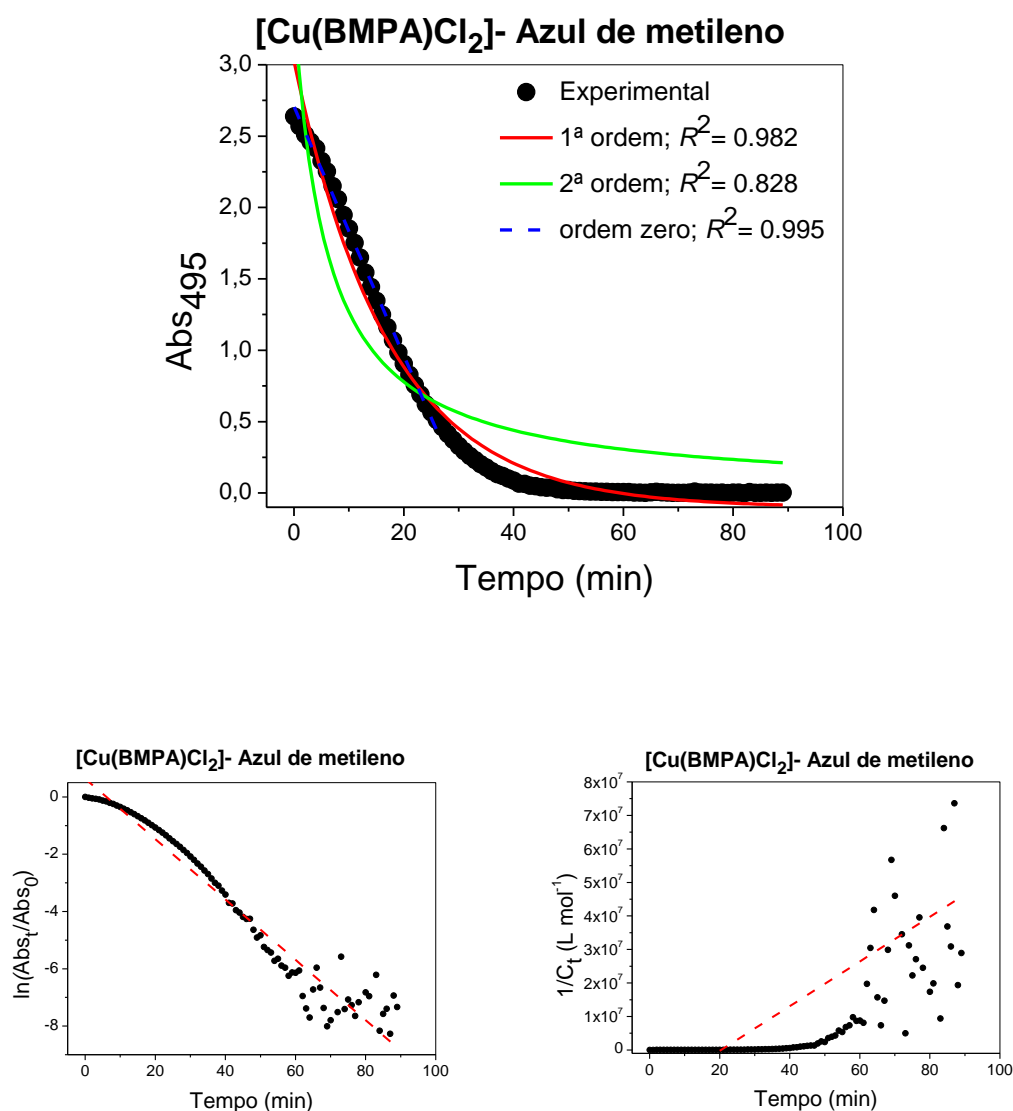


Fonte: O autor, 2020.

D5. Fotodegradação dos diferentes corantes

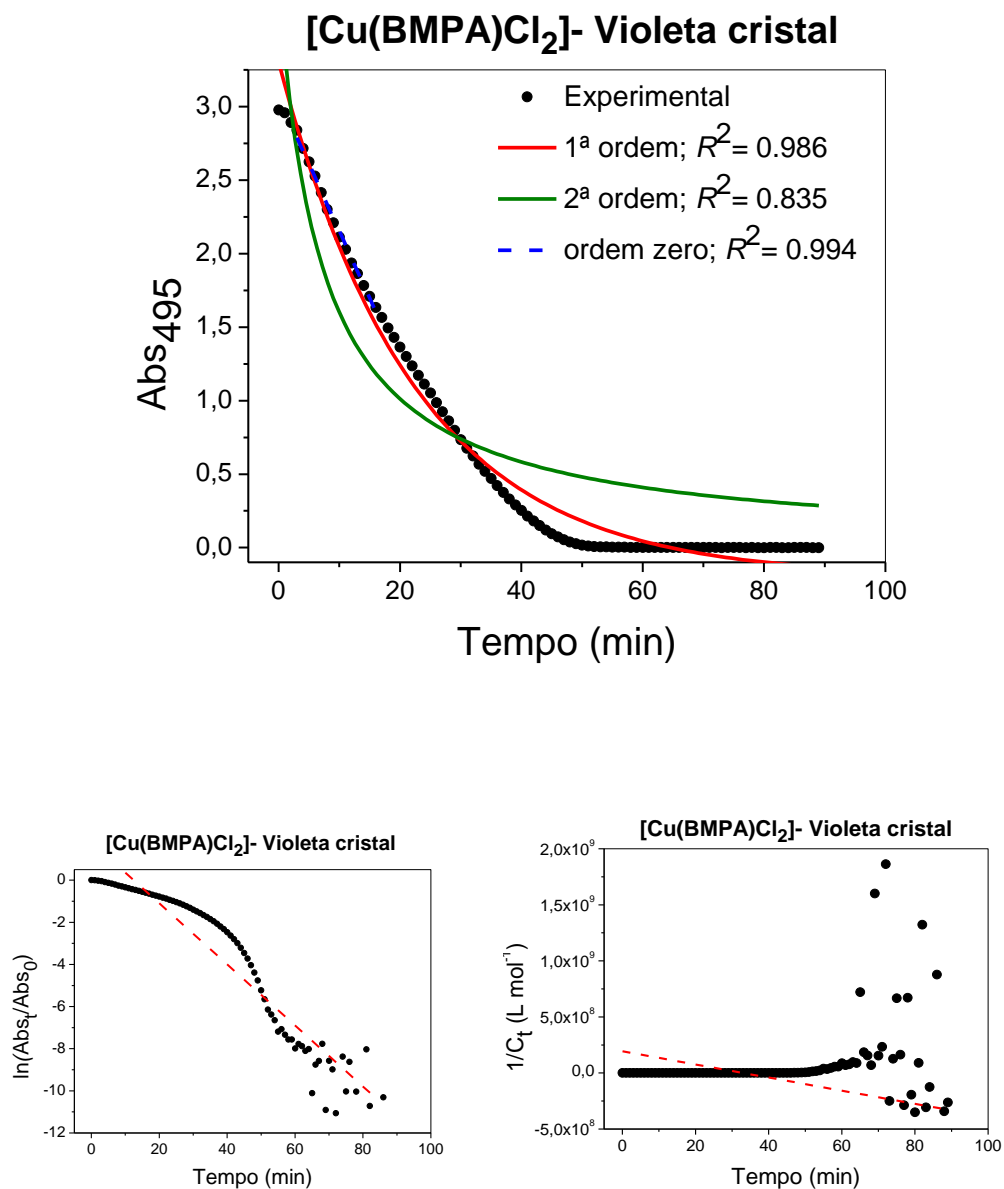
Foram feitos estudos cinéticos na degradação dos corantes alaranjado de metila, azul de metileno, violeta cristal, vermelho do congo e rodamina b, utilizando como o catalisador o $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$.

Figura A59: Ajuste cinético do traço e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ nm}$, a partir da degradação do corante Azul de Metileno ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) por $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ ($3,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e H_2O_2 ($1,54 \text{ mol L}^{-1}$) e luz UV (24 W).



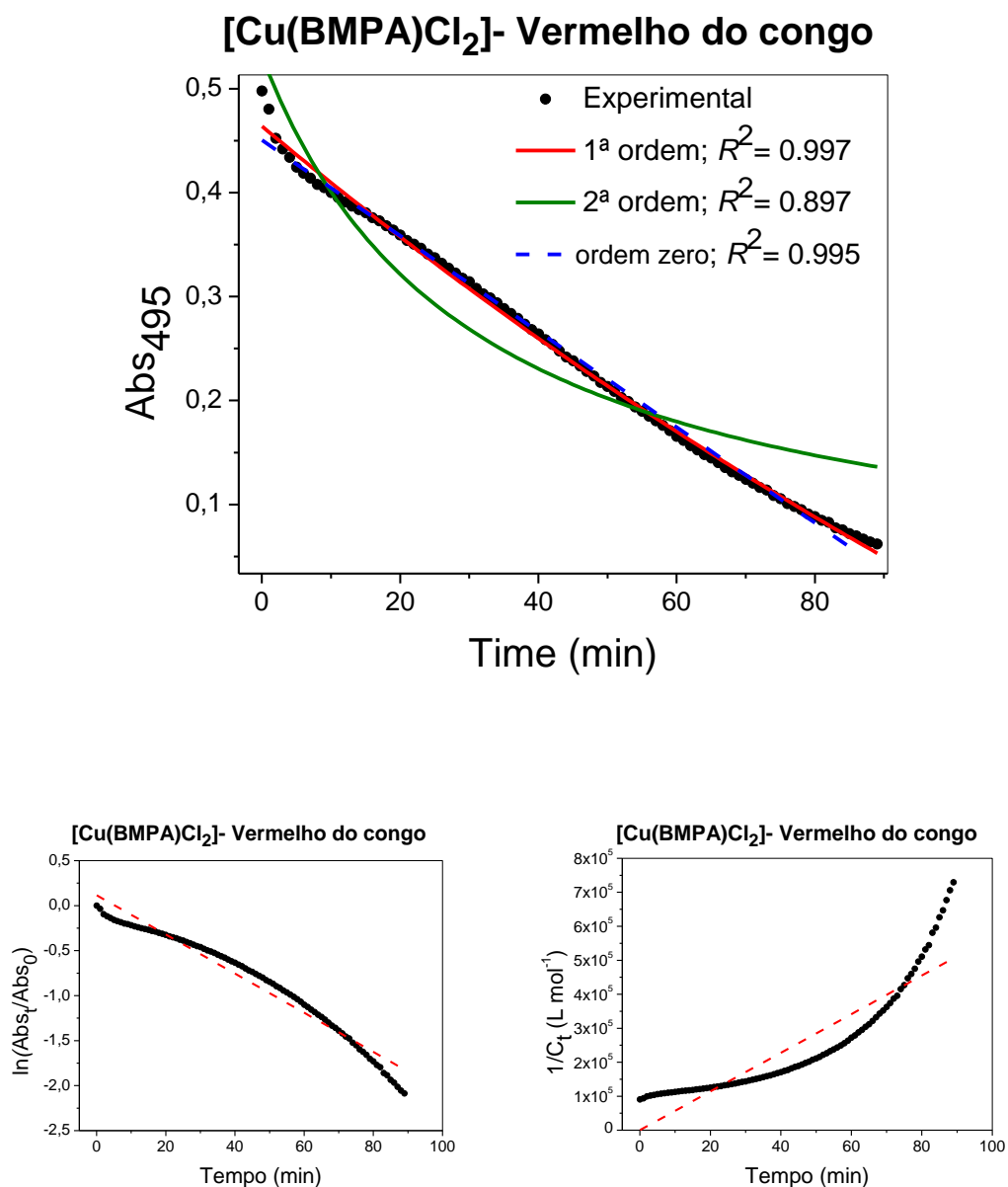
Fonte: O autor, 2020.

Figura A60: Ajuste cinético do traço e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\max} = 495 \text{ nm}$, a partir da degradação do corante Violeta Cristal ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) por $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ ($3,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e H_2O_2 ($1,54 \text{ mol L}^{-1}$) e luz UV (24 W).



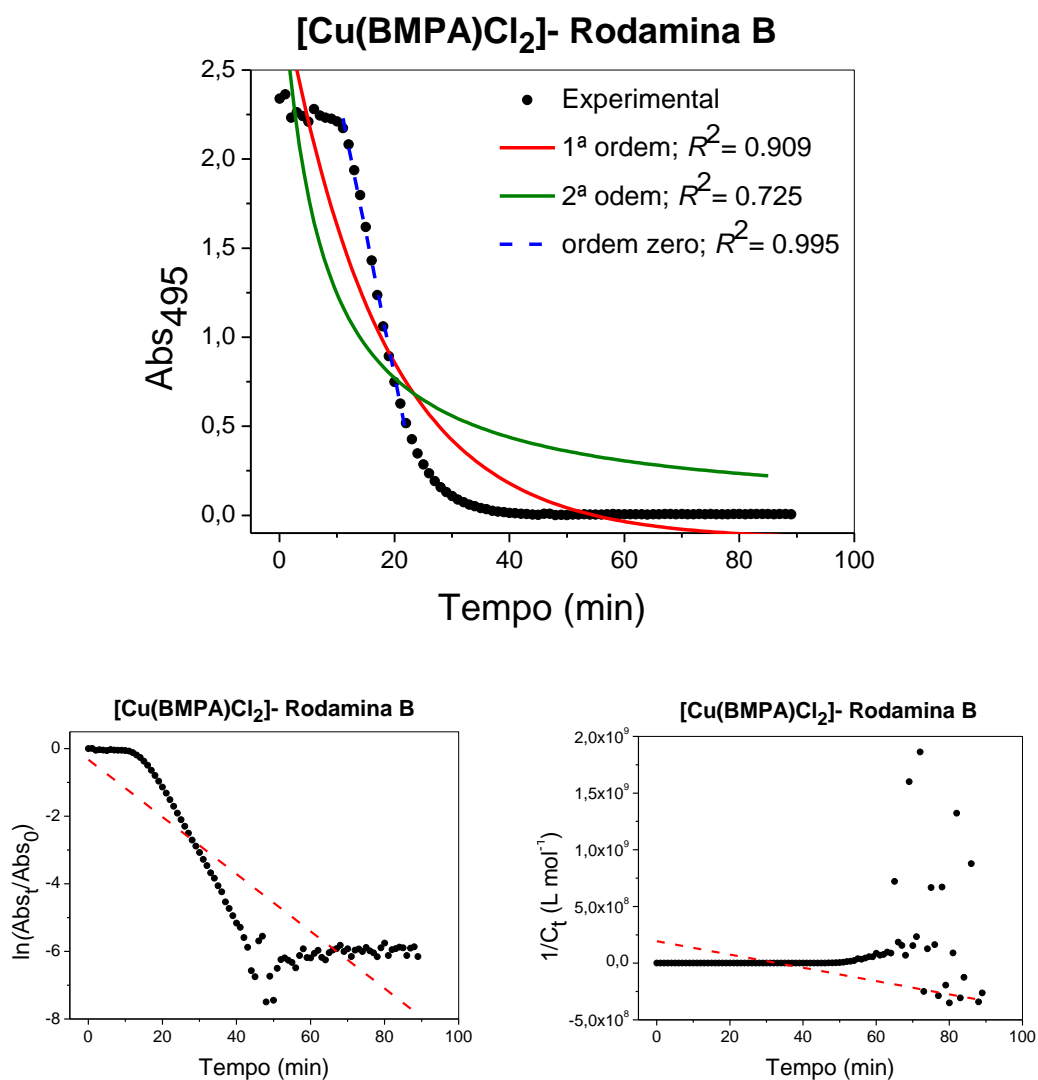
Fonte: O autor, 2020.

Figura A61: Ajuste cinético do traço e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\max} = 495 \text{ nm}$, a partir da degradação do corante Vermelho do Congo ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) por $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ ($3,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e H_2O_2 ($1,54 \text{ mol L}^{-1}$) e luz UV (24 W).



Fonte: O autor, 2020.

Figura A62: Ajuste cinético do traço e gráficos lineares da banda UV-VIS em $\lambda_{\max} = 495 \text{ nm}$, a partir da degradação do corante Rodamina B ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) por $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ ($3,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e H_2O_2 ($1,54 \text{ mol L}^{-1}$) e luz UV (24 W).



Fonte: O autor, 2020.

APÊNDICE E - Produtos Gerados na Tese

E1. Artigo 1

Inorganic Chemistry Communications 108 (2019) 107507



Contents lists available at ScienceDirect

Inorganic Chemistry Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/inoche



Short communication

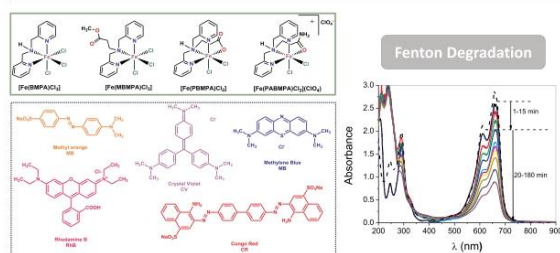
Degradation of organic dyes by water soluble iron(III) mononuclear complexes from bis-(2-pyridylmethyl)amine NNN-derivative ligands



Samira S.F. Carvalho, Nakédia M.F. Carvalho*

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rua São Francisco Xavier, 524, Edifício Haroldo Lisboa da Cunha, IQ, room 312a, Maracanã, 20550-013 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:
Methyl orange
Methylene blue
Crystal violet
Congo red
Rhodamine B
Dye degradation
Fenton
Iron(III) complexes

ABSTRACT

This work describes the degradation of the dyes methyl orange (MO), methylene blue (MB), crystal violet (CV), Congo red (CR) and Rhodamine B (RhB), catalyzed by four water soluble mononuclear iron(III) complexes, in presence of hydrogen peroxide. The NNN ligands are bis-(2-pyridylmethyl)amine (BMPA) and three -derivatives: *N*-methylpropanoate-*N,N*-bis-(2-pyridylmethyl)amine (MPBMPA), *N*-propanoate-*N,N*-bis-(2-pyridylmethyl)amine (PBMPA), *N*-propanamide-*N,N*-bis-(2-pyridylmethyl)amine (PABMPA). More than 85% of degradation was achieved after 180 min for all dyes. The complex [Fe(MPBMPA)Cl₂] was the most active. Kinetic experiments indicated a two-step reaction, where the intermediate Fe(III)-OOH is the catalytic species in the first step (k_1), followed by the hydroxyl radical degradation in the second step (k_2). The degradation percentage was well correlated with k_2 , being the degradation of the dye by the hydroxyl radical the most important step.

1. Introduction

Dyes and pigments are used in many segments of the industry for coloring textile, paper, plastic, leather, food, cosmetics, among others. The textile industry alone is responsible for 17–20% of the water pollution caused by the discard of untreated wastes into water effluents [1,2]. Dyes are stable molecules, persistent pollutants to the

environment, toxic to human and animals, create aesthetic problems and are resistant to bioremediation by natural microorganisms. These molecules also hinder the sunlight absorption and avoid the growth of algae, plants and other photosynthesizing organisms. Carcinogenic and mutagenic compounds can be generated from the dye degradation, leading to bioaccumulation and long-term health problems [3–5]. In order to develop a cleaner and sustainable chemical industry, new

* Corresponding author.

E-mail address: nakedia@uerj.br (N.M.F. Carvalho).

<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.107507>

Received 29 March 2019; Received in revised form 25 July 2019; Accepted 1 August 2019

Available online 04 August 2019

1387-7003/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

technologies for treatment and remediation of the pollutant dyes are necessary.

Fenton system has been standing out in the cleaning of polluted water, usually by transition metal catalysts [6]. Recently, coordination compounds have been described in Fenton and photocatalytic degradation of different dyes [7–12]. As one of the first examples, the amidate-iron(III) complexes [Fe^{III}-TAML] was successfully applied in the degradation of orange II in presence of H₂O₂ [13]. Water soluble copper(II) complex with triethylenetetramine and chloride ions as ligand was also applied in the degradation of the dyes orange II, Rhodamine B and methylene blue [1]. Cadmium(II) [14] and copper(II) [15] complexes with Schiff base ligand were tested in the photodegradation under visible light of methylene blue and Rhodamine B, respectively. Cadmium(II), cobalt(II) and copper(II) 3D frameworks with different ligands have been described in the degradation of different organic dyes under visible light irradiation or in presence of H₂O₂ under catalytic conditions [10,16–19].

We have been investigated a versatile class of mononuclear iron(III) complexes based on bis-(2-pyridylmethyl)amine (BMPA) and derivative ligands as biomimetic synthetic models for non-heme monooxygenase enzymes. Oxidation of hydrocarbons such as cyclohexane [20,21], benzene and toluene [22] were described with high conversions, using hydrogen peroxide as oxidant at mild conditions. Besides that, these complexes are soluble in water, what make them potential candidates for application in the treatment of aqueous contaminated effluents. In this work we describe the degradation of five dyes of different structures catalyzed by four water soluble iron(III) mononuclear complexes, in presence of hydrogen peroxide under mild reaction conditions. The kinetics of the degradation were also investigated.

2. Results and discussion

The iron(III) complexes (Fig. 1) were synthesized from FeCl₃·6H₂O and the NNN ligand bis-(2-pyridylmethyl)amine (BMPA) and derivatives: *N*-methylpropanoate-*N,N*-bis-(2-pyridylmethyl)amine (MPBMPA), *N*-propanoate-*N,N*-bis-(2-pyridylmethyl)amine (PBMPA) and *N*-propanamide-*N,N*-bis-(2-pyridylmethyl)amine (PABMPA), according to published procedures [23,24]. Characterization by FTIR, UV-VIS and (+)-ESI-MS-Q-TOF are presented in SI. The complexes were tested in the degradation of dyes methyl orange (MO), methylene blue (MB), crystal violet (CV), Congo red (CR) and Rhodamine B (RhB) (Fig. 2), under Fenton conditions in water, at 1:1.5:1000 of complex:dye:H₂O₂ molar ratio, at 25 °C (experimental details in SI).

Fig. 3(a) shows the UV-VIS spectra over time for the degradation of the azo dye methyl orange catalyzed by [Fe(BMPA)Cl₃]. The decay of the band at λ_{max} = 475 nm assigned to the azo bond indicates the destruction of the chromophore by the rupture of the conjugation, leading to colorless oxidized products [13]. Small changes on the spectra of the dyes were observed after addition of the complexes (Fig. S3), indicating weak coordination to the iron(III) center. However, after addition of H₂O₂, a considerable red-shift was observed in the azo band, suggesting

subtle structural changes in MO. After 180 min of reaction, 88.9% of degradation of MO was achieved (Table 1). Fig. 3(b) compares the quenching of the azo band for the iron(III) complexes, where [Fe(MPBMPA)Cl₃] was the most efficient with 91.6% of degradation, followed closely by [Fe(BMPA)Cl₃]. [Fe(PBMPA)Cl₂] showed inferior activity, with degradation of 58.4%. Control test with FeCl₃·6H₂O lead to less than 15% of degradation of MO.

The time trace at λ_{max} = 475 nm (Fig. 4(a)) was tentatively fitted by first- and second-order kinetic models; however, the R² values were not satisfactory. The plots [ln(Abs_t/Abs₀) versus time] and [1/C_t versus time] (Fig. S4) did not lead to linear curves, ruling out first- or second-order kinetics. Therefore, the data were well adjusted by a double exponential function, which can be described as two parallel first-order reactions taking place (Eq. (1)):

$$Abs_t = Abs_0 e^{-k_1 t} + Abs_0 e^{-k_2 t} \quad (1)$$

where Abs_t is the absorbance at a given time and Abs₀ is the absorbance at time = 0, k₁ and k₂ are the pseudo-first order rate constants. The experiments were carried out in excess of H₂O₂, being under pseudo-first order conditions. Similar behavior was observed for the other iron (III) complexes (Figs. S5–S8). The summarized kinetic data are shown in Table 2.

From Fig. 3(a) it was also possible to observe that a new band at 320 nm increased until 40 min, and then decayed. The isobestic point at 355 nm indicates the presence of two species in equilibrium due to the formation and consumption of an intermediate under the catalytic conditions. Both processes could be fit to a first-order exponential (Fig. 4(b)), and the calculated rate constants are: k_{growth} = 112 × 10⁻³ min⁻¹ and k_{decay} = 5.09 × 10⁻³ min⁻¹. [Fe(BMPA)Cl₃] reactivity with H₂O₂ was previously reported in acetonitrile, where a new band at 312 nm and an isobestic point at 370 nm were also important features on the electronic spectra over time, the intermediate was assigned to a Fe^{III}(OOH) species [22]. Similar behavior was described for Fe^{III}-TAML degradation of Orange II, where the formation of the intermediate [HO-Fe^{III}-TAML] was proposed by the increase and subsequent decrease of the band at 350 nm. The Fe^{III}-TAML complex reacted reversibly with H₂O₂ to form an oxidized catalyst (k_i, k_r), which then oxidized the dye (k_{ox}) followed by several fast steps. At high concentrations of H₂O₂, the intermediate formation is the fast step of the reaction, and the sequential oxidation of the dye is the rate-limiting step [13]. Similarly, the complex [iron(III)(octaphenylsulfonato)porphyrinazinc]²⁺, Fe^{III}(Pz), was described in the degradation of Orange II, where direct reaction of H₂O₂ with Fe^{III}(Pz) is very fast. They also propose a rapid pre-equilibrium where Orange II partially coordinates to the complex, competing with the H₂O₂ activation [6]. Kinetic data of the photodegradation of acid blue 92 dye catalyzed by Cd(II) and Co(II) with Ethyl Isonicotinate coordination compounds also behaved as two steps reaction, attributed to the formation of the catalytic active species in the rate-determining step [16].

The Fenton-like mechanism proposed in the literature by DFT calculations and molecular dynamics simulations shows that the reaction

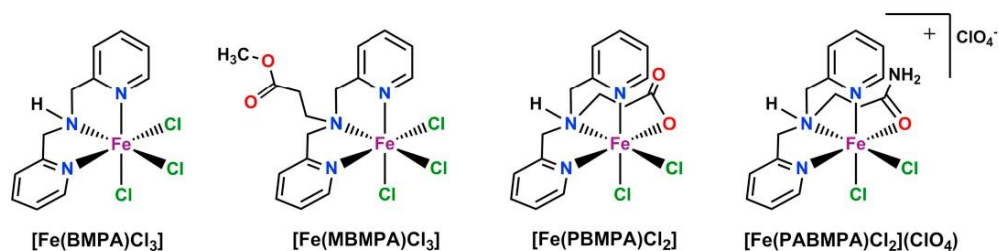


Fig. 1. Representation of the iron(III) complexes.

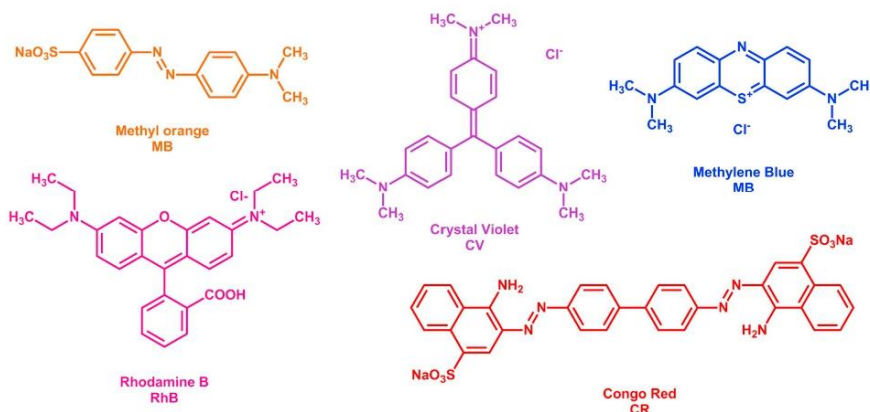


Fig. 2. Structure of the dyes.

of Fe(III) and H_2O_2 involves the formation of the intermediate $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OOH})$ in the first step. This intermediate can oxidize organic substrates or break up in smaller reactive species in the second step, such as $\text{HOO}\cdot$ or $\text{HO}\cdot$, with all these steps competing in the overall reaction [25]. In the present study, the MO degradation by $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})$ is associated with the fast step at the very beginning of the reaction, where k_1 dominates and presents the same magnitude of k_{growth} . After the decay of the intermediate, the dye is degraded by a second route, more slowly and attributed to k_2 . This second step can be due to the dye oxidation by hydroxyl radical. Kinetics for Fenton system $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{acid black I}$ shows $k = 55.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ [26], in the range of measured k_2 . Besides, k_2 values correlate well with the degradation percentage of MO at 180 min, and resulted in the same order of catalytic activity: $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3] > [\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3] \approx [\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4) > [\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$.

A band growth at 320 nm was also observed for $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ (Fig. S6), reaching the maximum in a shorter time, 20 min, and presenting a faster growth, with $k_{\text{growth}} = 0.357 \text{ min}^{-1}$. $k_{\text{decay}} = 0.00209 \text{ min}^{-1}$ was slower than for $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$. For $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ and $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ the formation of the band at 320 nm was not observed. The species $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})$ is known to have limited stability in room temperature. Besides that, these complexes present catalase-like activity and can compete with the intermediate

Table 1
Degradation percentage of the dyes at 180 min.

Complex	MO	MB	CV	CR	RhB
$[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$	88.9	69.3	29.6	72.3	46.1
$[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$	91.6	85.5	84.5	77.3	85.3
$[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$	58.4	70.6	51.9	80.2	61.5
$[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$	79.3	61.5	39.1	85.8	76.1

formation, affecting the k_1 values. Indeed, bubbles were formed during the reaction in all cases. The catalase-like activity was published for $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ [24] and the k_{obs} is in the same range of the k_1 for the intermediate formation with this complex in the present study. Besides, some authors suggested that the dye can weakly coordinate to iron complexes, competing with the intermediate formation [6]. Because of these reasons, it was not possible to draw a correlation between k_1 and the degradation activity.

The other azo dye, Congo red (Fig. 5), behaved similarly to MO. Its main absorption at $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$ from the azo bond decreased with time, leading to 77.3% of degradation at 180 min with $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$. The most active complex was $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$, reaching 85.8% of degradation, while $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ only degraded 17.5%. CR also showed double pseudo-first order kinetics (Figs.

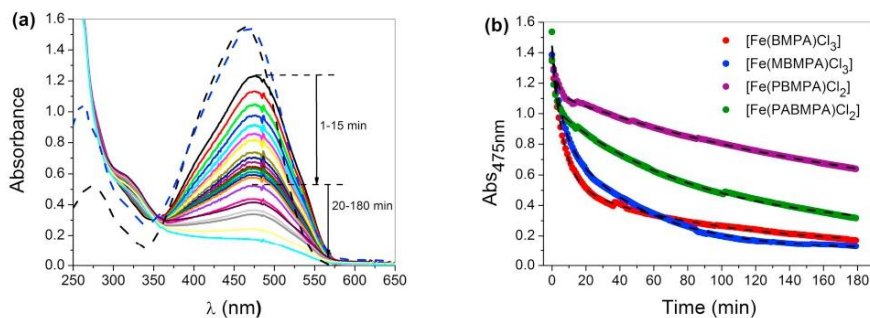


Fig. 3. (a) UV-VIS spectra of methyl orange degradation by $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ and H_2O_2 . Dashed blue and black lines are complex + MO and pure MO, respectively. (b) Time trace at $\lambda_{\text{max}} = 475 \text{ nm}$. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

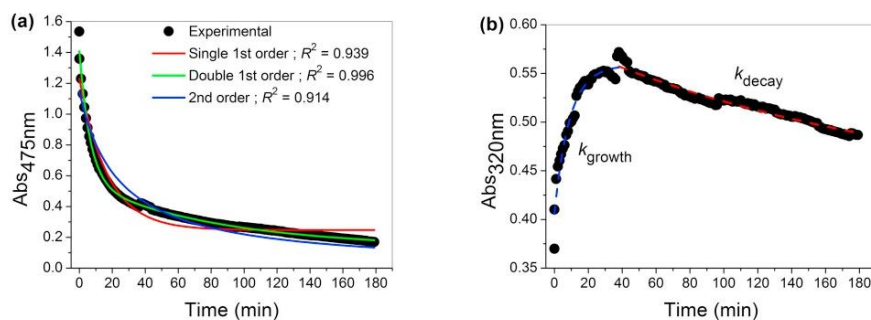


Fig. 4. Kinetic fit of the time trace of the UV-VIS bands at $\lambda_{\max} = 475$ nm (a) and $\lambda_{\max} = 320$ nm (b), from the degradation of MO by $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ and H_2O_2 .

Table 2
First-order rate constants ($\times 10^{-3}$) min^{-1} from double exponential fit.

Complex	Methyl orange		Congo red		Methylene blue		Crystal violet		Rhodamine B	
	k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2
$[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$	154	12.0	128	17.3	86.8	5.03	74.8	4.45	2.3 ^a	2.3 ^a
$[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$	189	20.2	694	16.1	280	12.6	91.7	9.22	75.1	17.6
$[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$	397	5.56	709	15.5	196	8.12	22.3	0.577	3.73 ^a	3.73 ^a
$[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$	472	11.7	816	16.5	808	8.79	551	5.47	87.7	12.6

^a Best fit by single exponential equation.

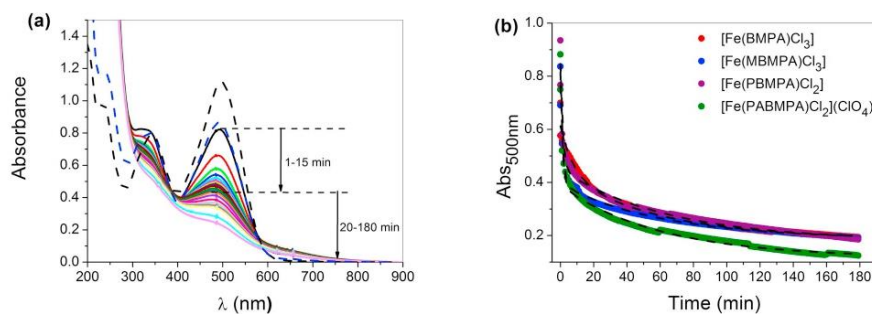


Fig. 5. (a) UV-VIS spectra of the degradation of Congo red by $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ and H_2O_2 . Dashed blue and black lines are complex + CR and pure CR, respectively. (b) Time trace at $\lambda_{\max} = 500$ nm. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

S10–S13), with kinetic constants in the same range of MO. No intermediate was observed with CR (Fig. S14).

Methylene blue degradation catalyzed by $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ is shown in Fig. 6, where it was possible to observe the disappearance of the bands at 290, 610 and 660 nm. $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ was the most efficient complex, reaching a degradation of 85.5%, where the control test with $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ degraded less than 10%. The time trace of the band at $\lambda_{\max} = 660$ nm was also better fitted by double-exponential function (Figs. S16–S20), with $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ presenting the highest k_2 .

Crystal violet degradation by $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ is shown in Fig. 7, where the band at $\lambda_{\max} = 583$ nm assigned to $\pi\text{-}\pi^*$ transition decreased with time. $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ was the most efficient catalyst leading to 84% of degradation after 180 min, followed by $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$, $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$, with $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ being the last active with 29.6%. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ degraded only 22% after 180 min. Kinetic data were also fitted by double pseudo-first order model (Figs. S21–S24). The

kinetic constants as well as the degradation at 180 min were lower than those obtained for the other dyes, probably due to the less susceptible triarylmethane hydrocarbon structure to the hydroxyl radical attack. For CV, the band at 335 nm (Fig. S25) shows only the growth region up to 180 min, characterizing a very small k_2 . The decay was only observed for $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ after 150 min.

Rhodamine B was successfully degraded by the complexes, for $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ 85.3% of degradation was achieved after 180 min. Fig. 8 shows the decrease of the band at 553 nm from the $\pi\text{-}\pi^*$ transition of the conjugated system. $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ was the least effective catalyst, with 46.1% while $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was not able to degrade RhB. The band at 350 nm (Fig. S32) increased slightly up to 10 min and then decreased for the complexes $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ and $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$, which also was better fit from double-exponential equation. For the complexes $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ and $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$, the data was better adjusted as pseudo-first order equation (Figs. S28–31).

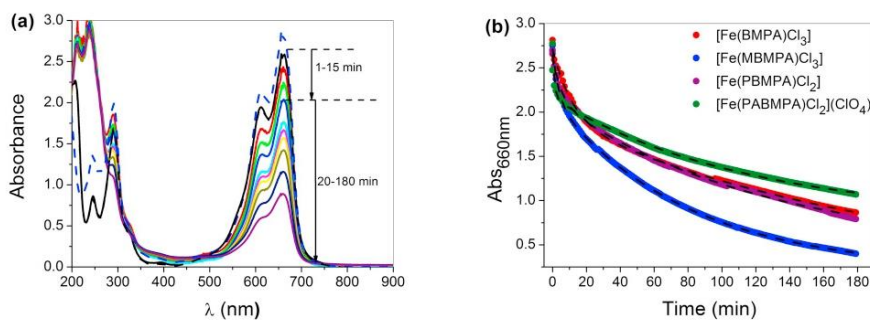


Fig. 6. (a) UV-VIS spectra of the degradation of **methylene blue** by $[\text{Fe}(\text{BMPA})\text{Cl}_3]$ and H_2O_2 . Dashed blue and black lines are complex + MB and pure MB, respectively. (b) Time trace at $\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ nm}$. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

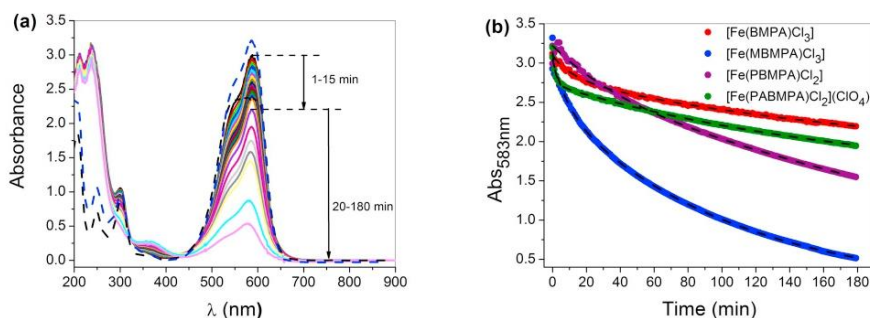


Fig. 7. (a) UV-VIS spectra of the degradation of **crystal violet** by $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ and H_2O_2 . Dashed blue and black lines are complex + CV and pure CV, respectively. (b) Time trace at $\lambda_{\text{max}} = 583 \text{ nm}$. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

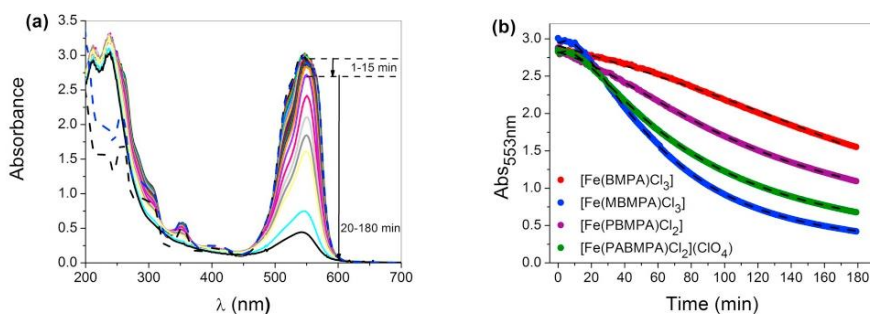


Fig. 8. (a) UV-VIS spectra of the degradation of **Rhodamine B** by $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ and H_2O_2 . Dashed blue and black lines are complex + dye and pure dye, respectively. (b) Time trace at $\lambda_{\text{max}} = 553 \text{ nm}$ for all complexes. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

The complex $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ was the most active for MO, MB, CV and RhB degradation, presenting the highest k_2 as well. This is in accordance with previously published data for cyclohexane oxidation with these catalysts, where it led to the highest yield on oxidized products [20]. According to cyclic voltammetry results in DMSO for the

studied complexes [27], the iron(III) center in $[\text{Fe}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_3]$ is the strongest Lewis acid, what favor the nucleophilic addition of hydrogen peroxide to the iron(III) complex by exchanging with a labile ligand in the coordination sphere, as proposed as the initial step in the mechanism in Fenton-like chemistry [25]. For all dyes, the degradation

percentage could be well correlated with k_2 , as summarized in Fig. S33. Complete degradation of all the dyes was achieved in one to two days (Table S4).

In comparison with our results, cadmium(II) and cobalt(II) coordination complexes with ethyl isonicotinate used as heterogeneous catalysts in degradation of the dye acid blue 92 in presence of H_2O_2 behaved as pseudo-first order kinetic at excess of H_2O_2 , showing rate constants of $k_{obs} = 0.09 \text{ min}^{-1}$ and $k_{obs} = 0.088 \text{ min}^{-1}$, respectively [16]. The reported complex:dye: H_2O_2 molar ratio was of 3.77 (0.025 g):1:2000, more extreme than our conditions (1:1.5:1000), specially much higher amount of catalyst.

In conclusion, the iron(III) complexes prepared with NNN-donor ligands were efficient catalysts for the degradation of the studied dyes in presence of hydrogen peroxide, reaching more than 85% of degradation after 180 min. From the kinetic data it was possible to observe a two-step reaction, were first the intermediate $Fe^{III}(OOH)$ is proposed as the catalytic species in the dye degradation. After the fast intermediate decay, the degradation is dominated by the hydroxyl radical. The water solubility of the complexes is another positive feature for application in remediation of contaminated aqueous effluents.

Acknowledgements

We acknowledge National Council for Scientific and Technological Development – CNPq (Universal 2014: 459256/2014-9, PQ-2/2015 and PQ-2/2018), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro – FAPERJ (JCNE 2015: E-26/202.859/2015) and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) (PROAP and PhD Scholarship) for supporting this project.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.107507>.

References

- O. Singh, A. Maji, U.P. Singh, K. Ghosh, Water-soluble copper complex derived from ligand TETATA having NNN donors: studies on rapid degradation of organic dyes, catecholase and phenoxazinone synthase activities, *ChemistrySelect* 3 (2018) 2968–2975.
- A. Ajmal, I. Majeed, R.N. Malik, H. Idriss, M.A. Nadeem, Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview, *RSC Adv.* 4 (2014) 37003–37026.
- V. Katheresan, J. Kansedo, S.Y. Lau, Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: a review, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 4676–4697.
- T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.* 77 (2001) 247–255.
- E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environ. Int.* 30 (2004) 953–971.
- A. Theodoridis, J. Maigut, R. Puchta, E.V. Kudrik, R. van Eldik, Novel iron(III) porphyrine complex. Complex speciation and reactions with NO and H₂O₂, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 2994–3013.
- Y.-P. Wu, D.-S. Li, Y.-P. Duan, L. Bai, J. Zhao, Two new Cu(II) complexes constructed by mixed-organic tectonics: structures, magnetic properties and photocatalytic degradation of organic dyes, *Inorg. Chem. Commun.* 36 (2013) 137–140.
- WeiPing Wu, Zhi-Dong Luo, Jun Wang, Jianqiang Liu, Photocatalytic degradation of methyl violet and rhodamine B based on an extremely stable metal-organic framework decorated with carboxylate groups, *Inorg. Chem. Commun.* 85 (2017) 2–4.
- H.-Y. Sun, C.-B. Liu, Y. Cong, M.-H. Yu, H.-Y. Bai, G.-B. Che, New photocatalysts for the degradation of organic dyes based on [Co₂(1,4-BDC)(NCP)₂]_n-4nH₂O, *Inorg. Chem. Commun.* 35 (2013) 130–134.
- L.-L. Shi, T.-R. Zheng, L.-M. Zhu, K. Li, B.-L. Li, B. Wu, A copper coordination polymer based on bis(imidazole) and thiophenedicarboxylate for photocatalytic degradation of organic dyes under visible light irradiation, *Inorg. Chem. Commun.* 85 (2017) 16–20.
- C.-B. Liu, H.-Y. Sun, X.-Y. Li, H.-Y. Bai, Y. Cong, G.-B. Che, New photocatalyst for the degradation of organic dyes based on [Cu(ONCP)(4,4'-BPDA)]/2(H₂O)(4,4'-H₂PDA)]_n, *Inorg. Chem. Commun.* 47 (2014) 80–83.
- L.-Q. Zuo, T.-F. Zhang, Z.-K. Zhang, J.-X. Hou, G.-J. Liu, J.-L. Du, L.-J. Li, A 3D binuclear salen-based multifunctional MOF: degradation of MO dye and highly selective sensing of Fe³⁺, *Inorg. Chem. Commun.* 99 (2019) 113–118.
- N. Chahbane, D.-L. Popescu, D.A. Mitchell, A. Chanda, D. Lenoir, A.D. Ryabov, K.-W. Schramm, T.J. Collins, Fe(II)-TAML-catalyzed green oxidative degradation of the azo dye Orange II by H₂O₂ and organic peroxides: products, toxicity, kinetics, and mechanisms, *Green Chem.* 9 (2007) 49–57.
- Sumit Roy, Klaus Harms, Antonio Bauzá, Antonio Frontera, Shouvik Chattopadhyay, Exploration of photocatalytic activity of an end-on azide bridged one-dimensional cadmium(II) Schiff base complex for the degradation of organic dye in visible light, *Polyhedron* 121 (2017) 199–205.
- L.-J. Li, L.-K. Yang, Z.-K. Chen, Y.-Y. Huang, B. Fu, J.-L. Du, Synthesis and characterization of multifunctional Schiff base and Cu(II) complex: degradation of organic dyes and an optical property investigation, *Inorg. Chem. Commun.* 50 (2014) 62–64.
- S.E.H. Etaiw, T.A. Fayed, M.M. El-bendary, H. Marie, New coordination complexes of cd(II) and co(II) with ethyl isonicotinate used for catalytic degradation of acid blue 92 dye, *J. Inorg. Organomet. Polym.* 27 (2017) 1391–1404.
- J.-X. Li, Z.-B. Qin, Y.-H. Li, G.-H. Cui, Visible-light-driven photocatalyst for the degradation of methylene blue over a 3D cobalt(II)-4,4'-oxybis(benzoate) framework, *Inorg. Chem. Commun.* 90 (2018) 112–114.
- Y. Pan, W. Liu, D. Liu, Q. Ding, J. Liu, H. Xu, M. Trivedi, A. Kumar, A 3D metal-organic framework with isophthalic acid linker for photocatalytic properties, *Inorg. Chem. Commun.* 100 (2019) 92–96.
- Y.-Y. Yang, M.-Q. He, M.-X. Li, Y.-Q. Huang, T. Chi, Z.-X. Wang, Ferrimagnetic copper-carboxyphosphinate compounds for catalytic degradation of methylene blue, *Inorg. Chem. Commun.* 94 (2018) 5–9.
- N.M.F. Carvalho, A. Horn Jr., O.A.C. Antunes, Cyclohexane oxidation catalyzed by mononuclear iron(III) complexes, *Appl. Catal. A Gen.* 305 (2006) 140–145.
- N.M.F. Carvalho, H.M. Alvarez, A. Horn Jr., O.A.C. Antunes, Influence of microwave irradiation in the cyclohexane oxidation catalyzed by Fe(III) complexes, *Catal. Today* 133–135 (2008) 689–694.
- G.C. Silva, N.M.F. Carvalho, A. Horn Jr., E.R. Lachter, O.A.C. Antunes, Oxidation of aromatic compounds by hydrogen peroxide catalyzed by mononuclear iron(III) complexes, *J. Mol. Catal. A Chem.* 426 (2017) 564–571.
- N.M.F. Carvalho, A. Horn Jr., A.J. Bortoluzzi, V. Drago, O.A.C. Antunes, Synthesis and characterization of three mononuclear Fe(III) complexes containing bipodal and tripodal ligands: X-ray molecular structure of the dichloro[N-propanoate-N,N-bis-(2-pyridylmethyl)amine]iron(III) perchlorate, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 90–98.
- N.M.F. Carvalho, A. Horn Jr., R.B. Faria, A.J. Bortoluzzi, V. Drago, O.A.C. Antunes, Synthesis, characterization, X-ray molecular structure and catalase-like activity of a non-heme iron complex: Dichloro[N-propanoate-N,N-bis-(2-pyridylmethyl)amine]iron(III), *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 4250–4258.
- B. Ensing, F. Buda, E.J. Baerends, Fenton-like chemistry in water: oxidation catalysis by Fe(III) and H₂O₂, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 5722–5731.
- S. Wang, A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater, *Dyes Pigments* 76 (2008) 714.
- N.M.F. Carvalho, O.A.C. Antunes, Electrochemical behaviour of mononuclear Fe(III) complexes as models for oxygenases: reactivity of Fe(II) species electrochemically formed in situ toward dioxygen, Adolfo Horn, Jr. *Dalton Trans.* (2007) 1023–1027.

E2. Artigo 2

Inorganica Chimica Acta 512 (2020) 119924



Contents lists available at ScienceDirect

Inorganica Chimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ica

Research paper

Photocatalytic degradation of dyes by mononuclear copper(II) complexes from bis-(2-pyridylmethyl)amine NNN-derivative ligands



Samira S.F. Carvalho, Ana Carolina C. Rodrigues, Juliana F. Lima, Nakédia M.F. Carvalho*

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rua São Francisco Xavier, 524, Edifício Haroldo Lisboa da Cunha, IQ, Room 312a, Maracanã, 20550-013 Rio de Janeiro, R.J, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Photo-Fenton
Copper(II) complexes
Methyl orange
Methylene blue
Crystal violet
Congo red
Rhodamine B
Dye degradation
Kinetics

ABSTRACT

Photocatalytic degradation of organic pollutant dyes under ultraviolet radiation has emerged as an efficient wastewater treatment. This work describes the application of four mononuclear copper(II) complexes coordinated to NNN ligands: bis-(2-pyridylmethyl)amine (BMPA), *N*-methylpropanoate-*N,N*-bis-(2-pyridylmethyl)amine (MPBMPA), *N*-propanoate-*N,N*-bis-(2-pyridylmethyl)amine (PBMPA) and *N*-propanamide-*N,N*-bis-(2-pyridylmethyl)amine (PABMPA); in the photocatalytic degradation of different dyes: methyl orange (MO), methylene blue (MB), crystal violet (CV), Congo red (CR) and Rhodamine B (RhB). The reactions were carried out under a UV lamp of 250 W, where 100% of degradation was achieved in 90 min for all complexes using hydrogen peroxide as oxidant. Kinetic experiments were carried out to investigate the photodegradation of the dyes under a UV lamp of 24 W. The reactions followed a zero-order model in relation to the dye, showing that its concentration did not play a significant role in the photocatalysis. The reaction order in relation to hydrogen peroxide varied from 0 to 0.8, from low to high concentrations of oxidant. The light intensity and the intrinsic catalytic activity of the complexes are the most important features for the dye photodegradation pathway.

1. Introduction

Environmental pollution caused by organic compounds is an important issue concerning the future well-being of the global society. The textile industry is responsible for 17–20% of the pollution caused by the discard of untreated wastewater into water bodies [1–3], representing a longstanding problem that causes environmental degradation, aesthetic issues, and toxicity to aquatic and human lives [4–5]. Dyes are complex and chemically stable molecules, design to last long, therefore resistant to harsh conditions such as sunlight, water, soap, bleach and perspiration. The conventional degradation methods are not always effective and can release traces of these compounds in rivers and lakes [4,6]. Apart of being non-biodegradable, dyes and its products can be carcinogenic, teratogenic and present acute toxicity [1], hence, new methodologies to treat these organic pollutants efficiently before disposal is mandatory for a cleaner and sustainable chemical industry.

Among the several biological, physical and chemical methods to mitigate the damage caused by the dyes, the Advanced Oxidation Processes (AOPs) have been highlighted [6]. For instance, Fenton and photo-Fenton systems rely on the use of safe and eco-friendly transition metal catalysts, traditionally iron(II) salts, and hydrogen peroxide to generate the highly oxidant hydroxyl radical that can mineralize a wide

sort of organic pollutants of different structures and stability [7]. Nevertheless, compounds containing cobalt, manganese, ruthenium, cadmium, silver and copper have also been investigated as Fenton-like catalysts [6,8–11].

In the last decade, copper(II) complexes have been emerging as photo-Fenton catalysts for dye oxidative degradation. Complexes with salen-based ligand was tested in the photodegradation of Rhodamine B under visible light [12]. Copper(II) 1D and 3D frameworks with different ligands have been described in the degradation of different organic dyes under visible light irradiation [13–19]. Although a number of works have reported the efficiency of metal complexes for dye degradation, they are selective or studied for only one or two dyes. Furthermore, more detailed investigation about the mechanism of complex-mediated photocatalysis are still needed. Many publications described a first-order kinetics in relation to the dye, however, in many cases the data are not of good quality with very few points to assign reliably the correct kinetic model. Recent publication by Ollis [20] has shown that for heterogeneous photocatalysis the most suitable reaction model is zero-order in relation to the reactant, however, misinterpretation of the data has led many author to assign it as first-order.

Coordination compounds can absorb UV or visible light and assist catalytic process [15], what is advantageous for photo-Fenton system

* Corresponding author.

E-mail address: nakedia@uerj.br (N.M.F. Carvalho).<https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119924>

Received 12 June 2020; Received in revised form 22 July 2020; Accepted 22 July 2020

Available online 25 July 2020

0020-1693/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

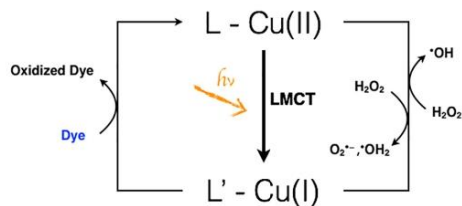


Fig. 1. Photo-Fenton mechanism for copper(II) complexes [17]. (LMCT: Ligand to Metal Charge Transfer. L = Ligand, L' = Oxidized Ligand).

because of the presence of both organic ligand and transition metal. Different ligand to metal charge transfers (LMCT) can occur and the oxidized metal species can also interact with H₂O₂ to form reactive oxygen or free radical species [16,17,21]. In the presence of UV or visible radiation Cu(II) complexes absorb photons leading to the formation of oxidized ligand (L') and Cu(I). The L' can interact directly with oxidizing pollutants (dyes), thereafter, regenerating the reduced ligand form (L). Copper(I) reacts with H₂O₂ to produce $\cdot\text{OH}$ radicals. In parallel, independently of light irradiation, Cu(II) can react with H₂O₂ to generate O₂⁻ and $\cdot\text{OH}_2$. Fig. 1 simplifies the photo-Fenton mechanism of the catalyst based on copper(II) complexes. Other non-photoassisted charge transfer reactions can also be involved, for instance Cu(II) complexes can interact with peroxide to form intermediate species such as (L)Cu(II)-OOH or (L)Cu(I)-superoxide. The reactive species formed are strongly oxidizing and can degrade organic dyes. Furthermore, copper is stable in a larger range of pH compared to the traditional iron Fenton catalysts, and deactivation of the catalyst by hydroxide/oxide precipitation is less critical [17].

Metal transition coordination compounds with the versatile NNN ligand bis-(2-pyridylmethyl)amine (BMPA) have been applied in catalytic oxidation reactions [22,23]. The complex [Cu(BMPA)Cl₂] was successfully described as catalyst in the oxidation of cyclohexane with high conversions, using hydrogen peroxide as oxidant at mild conditions [24], being a promising catalyst for oxidative degradation of organic dyes as well. This work aims to investigate four mononuclear copper(II) complexes based on BMPA and derivative ligands: *N*-methylpropanoate-*N,N*-bis-(2-pyridylmethyl)amine (MPBMPA), *N*-propanoate-*N,N*-bis-(2-pyridylmethyl)amine (PBMPA) and *N*-propanamide-*N,N*-bis-(2-pyridylmethyl)amine (PABMPA), in the degradation of dyes of different structures by photo-Fenton, namely methyl orange (MO), methylene blue (MB), crystal violet (CV), Congo red (CR) and Rhodamine B (RhB). The studied ligands are strong Lewis bases and can favor the Cu(I)/Cu(II) redox cycle through LMCT, during the photocatalysis. Besides, ancillary functional groups as carboxylate, methyl ester and amide, can tune the complex catalytic activity, and the unsaturated coordination of the proposed complexes can induce decomposition of hydrogen peroxide and enhance the catalytic performance [17]. Lastly, the kinetics of the dye photodegradation were investigated *in situ*, in order to provide information about the reaction mechanism.

2. Experimental

2.1. Materials and methods

All chemicals are of reagent grade and were used without further purification. Hydrogen peroxide (30% aqueous solution) from Sigma-Aldrich was titrated by the iodometric method and the determined concentration was 9.23 mol L⁻¹.

FTIR analyses were acquired in a Nicolet 6700, Thermo Scientific spectrophotometer, in KBr pellets for the complex characterization or as film over KBr window in the case of the ligands. The complexes were analyzed by ESI-(+)-MS/Q-TOF mass spectrometry in a MicrOTOF-Q II

instrument from Bruker Daltonics, at capillary voltage of 4.0 kV in positive ion polarity, at 1.0 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ methanol:water solution. Conductimetric measurements of the complexes at 1.0 × 10⁻³ mol L⁻¹ methanol solution were carried out in Gehaka CG 1800 instrument, with constant cell of 1.0 cm⁻¹. Complex characterization and dye degradation were acquired by solution UV-VIS spectroscopy, recorded on a diode-array Agilent 8453 spectrophotometer.

2.2. Synthesis of the complexes

The ligands BMPA, MPBMPA, PBMPA and PABMPA were synthesized according to published procedures [25,26], as shown in Scheme S1.

2.2.1. Complex [Cu(BMPA)Cl₂]

The complex dichloro[bis-(2-pyridylmethyl)amine]copper(II) was obtained following the published procedure [24]. A solution of the ligand BMPA (1.0 mmol; 0.199 g, in 5.0 cm³ of ethanol) was added to a solution of CuCl₂·2H₂O (0.5 mmol, 0.852 g, in 5.0 cm³ of ethanol) and a light blue precipitate was immediately obtained, which was filtered and washed with ethanol (41% of yield).

FTIR (KBr, cm⁻¹): 3436, 3068, 2910, 2890, 1606, 1573, 1481, 1435, 775. ESI-(+)-MS/Q-TOF: *m/z* 631.0008 [Cu₂(BMPA)₂Cl₃]⁺, *m/z* 297.0184 [Cu(BMPA)Cl]⁺, *m/z* 261.0393 [Cu(BMPA)]⁺. UV-VIS (methanol, λ[nm] (ε[dm³ mol⁻¹ cm⁻¹])): 251 (8.9 × 10³), 671 (1.1 × 10²). Λ_M (methanol) = 88.4 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹.

2.2.2. Complex [Cu(MPBMPA)Cl](ClO₄)

The complex perchlorate of chloro[*N*-methylpropanoate-*N,N*-bis-(2-pyridylmethyl)amine]copper(II) was obtained by the addition of a solution of the ligand MPBMPA (0.88 mmol, 0.151 g, in 5.0 cm³ of ethanol) to a solution of CuCl₂·2H₂O (1.76 mmol, 0.50 g, in 5.0 cm³ of ethanol). The new solution was stirred for 30 min and no precipitate was formed. Then, 1.76 mmol of NaClO₄ was added (0.247 g), the solution was left to rest around 5 °C, after which a light blue precipitate was formed. The solid was filtered and washed with ethanol (41% of yield).

FTIR (KBr, cm⁻¹): 3443, 3079, 2955, 2923, 1711, 1612, 1447, 1283, 1105, 775. ESI-(+)-MS/Q-TOF: *m/z* 383.046 [Cu(MPBMPA)Cl]⁺, *m/z* 348.0849 [Cu(MPBMPA)]⁺. UV-VIS (methanol, λ[nm] (ε[dm³ mol⁻¹ cm⁻¹])): 257 (9.1 × 10³), 678 (9.6 × 10¹). Λ_M (methanol) = 116.4 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹.

2.2.3. Complex [Cu(PBMPA)](ClO₄)

The complex perchlorate of [N-propanoate-*N,N*-bis-(2-pyridylmethyl)amine]copper(II) was obtained by the addition of a solution of the ligand PBMPA (1.0 mmol, 0.278 g, in 5.0 cm³ of methanol) to a solution of Cu(ClO₄)₂·6H₂O (1.0 mmol, 0.371 g, in 5.0 cm³ of methanol). The new mixture was stirred for 3 h and a blue precipitate was formed (79% of yield).

FTIR (KBr, cm⁻¹): 3430, 3088, 2923, 1612, 1572, 1500, 1441, 1316, 1092, 762. UV-VIS (methanol, λ[nm] (ε[dm³ mol⁻¹ cm⁻¹])): 263 (1.4 × 10⁴), 690 (8.1 × 10¹). Λ_M (methanol) = 88.9 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹.

2.2.4. Complex [Cu(PABMPA)Cl]Cl

The complex chloride of chloro[*N*-propanamide-*N,N*-bis-(2-pyridylmethyl)amine]copper(II) was synthesized by the addition of a solution of the ligand PABMPA (1.0 mmol, 0.273 g, in 5.0 cm³ of ethanol) to a solution of CuCl₂·2H₂O (1.0 mmol, 0.173 g, in 5.0 cm³ of ethanol). The new mixture was stirred for 30 min and a light blue precipitate was formed (28% of yield).

FTIR (KBr, cm⁻¹): 3440, 3274, 3075, 3037, 2922, 1655, 1610, 1437, 765, 644. ESI-(+)-MS/Q-TOF: *m/z* 368.0616 [Cu(PABMPA)Cl]⁺; *m/z* 356,1094 [Cu(PABMPA)]⁺. UV-VIS (methanol, λ[nm] (ε[dm³ mol⁻¹ cm⁻¹])): 257 (9.2 × 10³), 680 (8.9 × 10¹). Λ_M (methanol) = 174.4 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹.

2.3. Photo-Fenton dye degradation tests

Individual stock solutions of the dyes methyl orange (MO), methylene blue (MB), crystal violet (CV), Congo red (CR) and Rhodamine B (RhB), were prepared in distilled water at $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

In a typical experiment, 300 μL of aqueous $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ stock solution of a given dye, 200 μL of aqueous $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ complex stock solution, 10 μL of aqueous H_2O_2 9.23 mol L^{-1} stock solution and 2.49 mL of H_2O to complete a total reaction volume of 3.0 mL, were sequentially mixed in a glass capped vial. The resulting initial concentrations were: [dye] = $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; [complex] = $3.3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; [H_2O_2] = $3.1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, resulting in 1:1.5:940 complex:dye: H_2O_2 molar ratio. The reaction was carried out under magnetic stirring, at 25 °C, and at preset time intervals UV–VIS spectra were collected. To maintain the homogeneity in the photon flux distribution [27], a vapor Hg lamp (250 W) to simulate UV radiation was fixed 25 cm from the sample (Scheme S3(A)). Control tests were performed with no light irradiation to confirm that the complexes do not have any catalytic effect in the dark.

To determine the reaction order in relation to dye and hydrogen peroxide, initial concentration was varied separately: 100–300 μL of aqueous $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ stock solution of methyl orange: [MO] = 1.7×10^{-5} – $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; 10–500 μL of aqueous H_2O_2 9.23 mol L^{-1} stock solution: [H_2O_2] = 3.1×10^{-2} – 1.5 mol L^{-1} .

The experiment was set up to allow the kinetic investigation and simultaneous collection of UV–VIS data, therefore mild conditions such as distance and potency of the light source were employed recombined. The kinetic experiments were conducted in a capped cuvette inside the UV–VIS spectrometer by *in situ* photocatalysis conducted under UV light (external Black light 24 W from Philips) fixed 12 cm from the cuvette, under stirring at 25 °C (Scheme S3(B)). Both photocatalytic system was kept closed by a physical barrier to avoid dissipation and leakage of harmful light. The lamp of the spectrophotometer was turned on only during the electronic spectrum acquisition.

The MO decolorization was calculated using the following equation:

$$\text{Degradation (\%)} = \left[\frac{\text{Abs}_0 - \text{Abs}_t}{\text{Abs}_0} \right] \times 100 \quad (1)$$

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the complexes

Four mononuclear copper(II) complexes were synthesized (Scheme S2) and characterized by FTIR, electronic spectroscopy in UV–VIS region, ESI-(+)-MS/Q-TOF and conductimetry, as presented in the Supporting Information. The proposed structures are presented in Fig. 2.

The complex $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ adopts a five-coordinated distorted square-pyramidal geometry, with one elongated Cu–Cl bond, according to published single crystal X-ray structure [28,29]. Relatively high electric conductivity (Table S1) for a neutral complex confirms the lability and weak coordination of the chloride ligand [30]. ESI-(+)-MS/Q-TOF spectrum (Fig. S5) shows peaks related to dimeric species in solution $[\text{Cu}_2(\text{BMPA})_2\text{Cl}_3]^+$ at m/z 631.0008 and to monomeric species $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}]^+$ at m/z 297.0184.

In the synthesis of $[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ the counter-ion perchlorate was necessary to form a precipitate, ionic ClO_4^- was confirmed by the FTIR large band at 1093 cm^{-1} (Fig. S2) and by the electrical conductivity typical of a 1:1 electrolyte (Table S1) [30]. The FTIR band of the ester group can provide information about the coordination to the copper(II) center, where a negative shift of the carbonyl stretching frequency and a positive shift of the C–O stretching frequency have been taken as evidence for the carbonyl oxygen acting

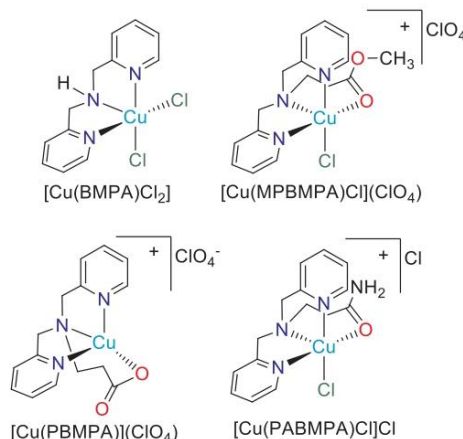


Fig. 2. Proposed structures of the copper(II) complexes.

as donor atom [31]. In the free ligand MPBMPA, C=O appears at 1737 cm^{-1} and C–O at 1243 cm^{-1} , while in the complex these bands appear at 1711 and 1283 cm^{-1} , respectively, what can suggest that the methyl ester group is interacting weakly with the copper(II) center. Therefore, it is proposed a cationic five coordinated complex with one chloride ligand coordinated to the copper(II) center. This proposed structure is different from the published single crystal X-ray data for $[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_2]$, which adopted a square pyramidal geometry and presented two chloride ions as ligands. Besides, it presented an unchanged $\nu(\text{CO}_2)_{\text{as}}$ at 1731 cm^{-1} in relation to the free ligand, since the ester group appears uncoordinated [32]. The structure is also confirmed by the species $[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}]^+$ at m/z 383.046 in the ESI-(+)-MS/Q-TOF spectrum (Fig. S6).

Complex $[\text{Cu}(\text{PBMPA})](\text{ClO}_4)$ was prepared with $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ since no product was obtained from the synthesis with CuCl_2 , ionic ClO_4^- was confirmed at 1092 cm^{-1} (Fig. S3) and by the electrical conductivity typical of 1:1 electrolyte. The carboxylate $\nu(\text{CO}_2)_{\text{as}}$ and $\nu(\text{CO}_2)_{\text{s}}$ bands can give information about the coordination mode to the copper(II) center. In the free ionic ligand the bands appear at 1597 and 1384 cm^{-1} , resulting in $\Delta\nu(\text{CO}_2) = 213 \text{ cm}^{-1}$. In the complex a higher value for $\Delta\nu(\text{CO}_2) = 1645 - 1311 = 334 \text{ cm}^{-1}$ indicates a monodentate coordination mode [33]. The similar complex $[\text{Cu}(\text{PBMPA})\text{Cl}]$ showed a pentacoordinated square pyramidal geometry, with the chloride ion coordinated to copper(II) [32]. In the present synthesis, a solvent molecule could be occupying the fifth position of the coordination sphere.

Finally, for the complex $[\text{Cu}(\text{PABMPA})\text{Cl}]\text{Cl}$ it is proposed as a five coordinated structure, with the coordination of the amide oxygen to the copper center. This is confirmed by the amide C=O band shift from 1677 in the free ligand to 1650 cm^{-1} in the complex (Fig. S4). The electrical conductivity is compatible with a 2:1 electrolyte, probably due to the lability of the chloride ion. Similar coordination mode was observed for the iron(III) complex $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ with the C=O band at 1653 cm^{-1} [25], and for the copper(II) complex with the analogous ligand *N*-alanineamide-*N,N*-bis-(2-pyridylmethyl)amine (dpgs) $[\text{Cu}(\text{dpgs})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ that also presented square pyramidal geometry with coordination by the amide oxygen [34].

For all complexes (Figs. S1–S4, Table S2), electronic UV–VIS spectra showed three major bands: a stronger band around 270 nm assigned to $\pi \rightarrow \pi^*$ intraligand charge transfer, a band centered at 300 nm assigned to metal-to-ligand charge transfer, and a weaker band

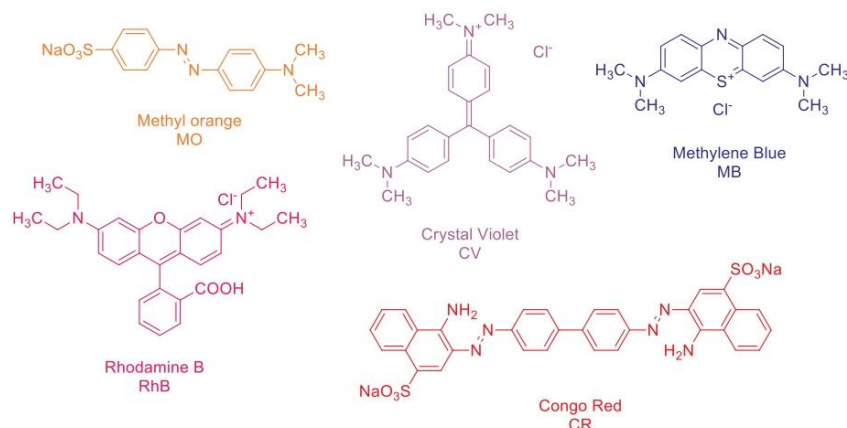


Fig. 3. Structure of the studied dyes.

around 670 nm from d-d transition.

3.2. Photo-Fenton dye degradation tests

The mononuclear Cu(II) complexes prepared were investigated as catalysts in the photodegradation of five dyes of different structures: methyl orange (MO), methylene blue (MB), crystal violet (CV), Congo red (CR) and Rhodamine B (RhB) (Fig. 3). The reactions were carried out in water, due to the high solubility of the complexes, at 1:1.5:940 of complex:dye: H_2O_2 molar ratio, at 25 °C, in a homemade photocatalytic reactor equipped with UV lamp (250 W) (Scheme S3).

Initially, the influence of the presence of UV light, H_2O_2 and catalyst on dye degradation was evaluated. The tests were carried out using [Cu(MPBMPA)Cl](ClO₄) as catalyst and methyl orange as dye. Also, CuCl₂ and pure ligand MPBMPA (L) were tested to study the impact of free Cu(II) ions and free ligand on the photocatalysis.

Fig. 4(a) shows that the photodegradation reaction only induced by UV light without catalyst or H_2O_2 , does not lead to the degradation process within the studied reaction time. Posteriorly, the catalyst was added to the medium and no change was observed. Therefore, the following tests were performed with H_2O_2 and three new systems were evaluated. Firstly, the degradation test was performed only in the presence of catalyst and H_2O_2 under dark and the dye absorbance spectrum did not show any evidence of degradation. A test was also carried out by adding only H_2O_2 into the reaction medium and submitting the system to UV irradiation and 38% of dye degradation was observed after 90 min, due to light induced formation of reactive

oxygen species responsible for the dye degradation. Finally, the system composed by catalyst, H_2O_2 and UV light was evaluated and the system allowed a total photodegradation of methyl orange, revealing a promising result and the effect of the catalyst in the photodegradation. The results are summarized in Table 1.

In order to understand the effect of pure Cu(II) ions and free ligand in the reported homogeneous photocatalysis, the previous system was repeated either replacing [Cu(MPBMPA)Cl](ClO₄) by a Cu(II) salt, CuCl₂, or by the free ligand MPBMPA. The system containing only ligand, H_2O_2 and UV reached a degradation of 76% of MO. Considering that the reaction medium contains reactive oxygen species such as $\cdot\text{OH}$, from the H_2O_2 photolysis induced by UV irradiation, the ligand can be oxidized by these species or by photon absorption and the oxidized ligand can interact directly with MO improving dye degradation. Furthermore, the system formed by only Cu(II) salt, H_2O_2 and UV light showed 100% of degradation, indicating that the photodegradation of the dye is also catalyzed by the copper(II) salt. In addition to the performance of the radicals generated by $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$, Cu(II) ions also react with H_2O_2 forming $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ and $\cdot\text{OH}_2$ [17].

The system formed by Cu(II) salt + ligand + $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ was also evaluated and MO degradation of 98% was achieved. In comparison to the isolated complex [Cu(MPBMPA)Cl](ClO₄) + $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ that also showed 100% of MO degradation, when Cu(II) and ligand are mixed *in situ* they can interact readily and allow LMCT to take place. These results indicate that either isolated complex or *in situ* formed complex can contribute to the photocatalysis and act efficiently in the degradation of the studied pollutants. Although both complex and salt lead to 100% of

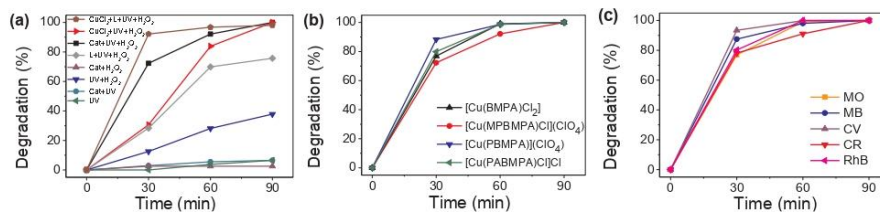


Fig. 4. Photodegradation of methyl orange at complex:dye: H_2O_2 molar ratio of 1:1.5:940, 25 °C, UV light (250 W): (a) in different conditions with [Cu(MPBMPA)Cl](ClO₄) as catalyst; (b) by different Cu(II) complexes; (c) of different dyes by [Cu(BMPA)Cl₂] as catalyst. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 1
Photodegradation percentage of methyl orange at 90 min catalyzed by [Cu(MPBMPA)Cl](ClO₄).

Conditions ^a	Degradation _{90min} (%)
UV	6.5
UV + H ₂ O ₂	38
Catalyst + UV	6.5
Catalyst + H ₂ O ₂	2.5
Catalyst + UV + H ₂ O ₂	100
CuCl ₂ + UV + H ₂ O ₂	100
Ligand + UV + H ₂ O ₂	76
CuCl ₂ + Ligand + UV + H ₂ O ₂	98

^a MO at 5.0×10^{-5} mol L⁻¹; Catalyst: [Cu(MPBMPA)Cl](ClO₄) at 3.3×10^{-5} mol L⁻¹; H₂O₂ at 3.1×10^{-2} mol L⁻¹ and UV light (250 W); Ligand: MPBMPA at 3.3×10^{-5} mol L⁻¹.

MO photodegradation after 90 min, Fig. 4(a) indicates that the photocatalysis in the presence of [Cu(MPBMPA)Cl](ClO₄) or CuCl₂ + MPBMPA allow higher rate of photodegradation. After few minutes, for [Cu(MPBMPA)Cl](ClO₄) and Cu(II) + Ligand photodegradation higher than 50% was reached, favored by the LMCT. Kinetic studies reported below enable full discussions.

Fig. 4(b) shows the results of MO degradation for all four Cu(II) complexes reported, which presented good photodegradation ability with complete degradation of the dye within 90 min. For [Cu(BMPA)Cl₂], [Cu(PBMPA)](ClO₄) and [Cu(PABMPA)Cl]Cl, 100% of MO is already decomposed in 60 min of irradiation.

In order to prove the efficiency of the copper(II) complexes in the photocatalysis of different dyes, the catalyst [Cu(BMPA)Cl₂] was employed (Fig. 4(c)). MO, MB, CV and RB dyes suffered total degradation after 60 min, however, for CR 90 min were necessary to achieve total degradation, probably because of the presence of two azo bonds and higher molecular weight. These results show the wide range of performance of the copper(II) complexes, degrading dyes with different structures and classes.

3.3. Kinetic experiments of dye photodegradation

In order to get information about the reaction mechanism of the dye photodegradation, kinetic experiments were carried out in water, at 25 °C. To set up an experiment where UV-VIS spectra were recorded at every 1 min for 90 min, an UV lamp of lower intensity (24 W) was coupled to the spectrophotometer allowing the cuvette to be irradiated during the whole reaction time (Scheme S3(B)).

Fig. 5(a) shows typical UV-VIS spectra acquired during the degradation of the azo dye methyl orange, catalyzed by [Cu(BMPA)Cl₂], with H₂O₂ at 15.4×10^{-1} mol L⁻¹ (1:1.5:45000 of complex:dye:H₂O₂

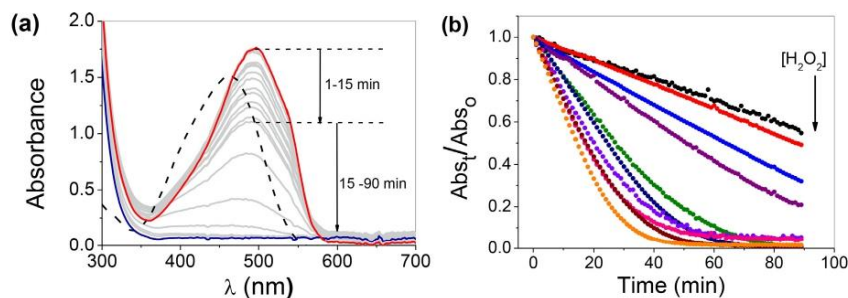


Fig. 5. (a) UV-VIS spectra of MO photodegradation by [Cu(BMPA)Cl₂], H₂O₂ and UV light (24 W). Dashed line: pure MO. (b) Time trace at $\lambda_{\max} = 495$ nm at different concentrations of H₂O₂ from 0.031 to 1.54 mol L⁻¹ (see Table 2).

Table 2
Degradation percentage and kinetic data of photodegradation of dyes.^a

Catalyst	Dye	[H ₂ O ₂] (mol L ⁻¹)	Degradation _{90min} (%)	k _{obs} (μ mol L ⁻¹ min ⁻¹) ^b
[Cu(BMPA)Cl ₂]	MO	0.031	45	0.274
	MO	0.062	51	0.286
	MO	0.154	67	0.425
	MO	0.31	79	0.561
	MO	0.37	100	1.106
	MO	0.46	100	1.311
	MO	0.62	95	1.256
	MO	0.92	96	1.735
	MO	1.23	99	1.894
	MO	1.54	98	2.565
[Cu(MPBMPA)Cl ₂]	MO	1.54	100	2.962
	[Cu(PBMPA)](ClO ₄)	MO	1.54	90
[Cu(PABMPA)Cl]Cl	MO	1.54	96	2.835
[Cu(BMPA)Cl ₂]	CV	1.54	100	3.969
[Cu(BMPA)Cl ₂]	RhB	1.54	100	7.012
[Cu(BMPA)Cl ₂]	CR	1.54	88	0.201
[Cu(BMPA)Cl ₂]	MB	1.54	100	3.933

^a Catalyst at 3.3×10^{-5} mol L⁻¹; dye at 5.0×10^{-5} mol L⁻¹; UV light (24 W).

^b Zero-order rate constant.

molar ratio). The band at $\lambda_{\max} = 464$ nm is assigned to the azo bond. After addition of catalyst and H₂O₂, a considerable red-shift to $\lambda_{\max} = 495$ nm was observed, suggesting subtle structural changes in MO probably due to interaction with the Cu(II) complex. The decay of the azo band over time indicates the destruction of the chromophore by the cleavage of the azo bond and disruption of conjugated π -bonds in the molecule, leading to colorless oxidized products [4,6].

Fig. 5(b) shows the time trace for the decay of MO absorbance at $\lambda_{\max} = 495$ nm, for different concentrations of H₂O₂. In a first moment, experiments catalyzed by [Cu(BMPA)Cl₂] were carried out using the same H₂O₂ concentration as with the vapor Hg lamp (0.031 mol L⁻¹), however, only 45% of degradation was achieved in 90 min due to the lower radiation intensity of the 24 W lamp. So, the H₂O₂ concentration was increased until complete degradation was achieved, as summarized in Table 2.

Concerning the kinetic study of the photodegradation, eq. (2) shows a proposed rate law for the reaction.

$$-\frac{d[\text{dye}]}{dt} = v = k[\text{dye}]^a[\text{H}_2\text{O}_2]^b \quad (2)$$

At excess of H₂O₂, the equation can be simplified and the effect of the dye concentration in the reaction rate can be isolated (eq. (3) and (4)).

$$-\frac{d[\text{dye}]}{dt} = v = k_{\text{obs}} [\text{dye}]^a \quad (3)$$

where,

$$k_{\text{obs}} = k [\text{H}_2\text{O}_2]^b \quad (4)$$

As shown in Fig. 5(b), at lower concentrations of oxidant, but still at large excess in relation to the dye, it is clear by the shape of the curve that the kinetics follows pseudo-zero order equation (eq. (5) and (6)), where the concentration of the dye over time did not affect the reaction rate.

$$-\frac{d[\text{dye}]_t}{dt} = k_{\text{obs}} \quad (5)$$

$$[\text{dye}]_t = -k_{\text{obs}} t \quad (6)$$

To confirm the reaction order in relation to the dye, the MO absorbance decay with time was fit by the integrated equations for the most common reaction orders: zero-, first- (eq. S1 - S2) and second-order (eq. S3). Fig. 6(a) shows the fitting for the lowest H_2O_2 concentration tested (0.031 mol L^{-1}), where the R^2 is high for both zero- and first-order. Fig. 6(b) shows the linear plot for first-order, where the linear regression R^2 is also reliable, although a deviation from the experimental data and a parabolic residual plot (Fig. S9) indicates that this is not the most appropriated model to describe the system. The same behavior was observed for the concentrations from 0.031 to 0.31 mol L^{-1} (Figs. S9 - S12). However, as the concentration of H_2O_2 further increased (Figs. S13-S18), it is less evident that the data still follows a zero-order model, as can be seen for the highest H_2O_2 concentration tested in Fig. 7(a). After 40 min the dye was completely consumed, and the shape of the curve could be misinterpreted as an exponential decay of first-order reaction, but the linear plot (Fig. 7(b)) undoubtedly rules out the first-order model. In the high H_2O_2 concentration cases, to find the zero-order kinetic constant rate, the data was fitted only in the beginning of the reaction.

To provide further evidence of the reaction order, in a second set of experiments the initial concentration of methyl orange was varied as shown in Fig. 8(a). The Figs. S19-S23 show the fits for all MO concentrations tested. Table 3 presents the values of the observed pseudo-zero order rate constants and Fig. 8(b) presents the log plot of k_{obs} versus MO concentration. Although a variation was observed in the values from experimental error, an horizontal straight line with slope of 0.0015 confirms the assigned pseudo-zero order in relation to MO.

Ollis [20] have established based on experimental kinetic data, that for heterogeneous photocatalysis the most suitable reaction model in relation to the reactant is zero-order. However, misinterpretation of the data has led many author to assign it as first-order, because the semilog plot of $C(t)$ vs. time is usually linear. However, they often exhibit

apparent first-order rate constants that diminish with increasing reactant concentration, what is an evidence of the wrong assignment. Ollis showed that such studies are the result of intrinsic zero-order data plotted on a semilog graph, and involves zero-order rate limitation by reactant saturation, electron transfer to O_2 , oxygen mass transfer, or light supply. Besides, the competition for oxidant between the dye and its oxidized intermediates, would exhibit an apparent first-order behavior over time, even while the initial rate is zero-order within the concentration range studied.

In the presented results of homogeneous catalysis, a similar behavior is taking place. The apparent first-order rate constants calculated from the exponential fit of the experimental data are expressed in Table S3 and also diminish linearly with increased initial concentration of MO (Fig. S24), therefore, this is further confirmation that the reaction does not follow 1st-order mechanism, but a disguised zero-order behavior [20]. Silver(I) complexes at heterogeneous photodegradation condition also presented zero-order kinetics [35].

In order to determine the reaction order b in relation to H_2O_2 according to eq. (4), the plot k_{obs} versus $[\text{H}_2\text{O}_2]$ is shown in Fig. 9(a), and a linear relation is expected if b is 1. A slight deviation for the first-order model was observed since the linear regression gives a relatively poor R^2 value of 0.937. The calculated average intrinsic first-order rate constant k is 1.464 min^{-1} . To confirm the reaction order in relation to H_2O_2 , the logarithm was applied in both sides of eq. (6), leading to the relation represented in eq. (7).

$$\log(k_{\text{obs}}) = \log(k) + b \cdot \log([\text{H}_2\text{O}_2]_0) \quad (7)$$

Fig. 9(b) shows the plot of $\log(k_{\text{obs}})$ versus $\log([\text{H}_2\text{O}_2]_0)$ where it is clear that two different values of reaction order were observed for b : 0 at low H_2O_2 concentrations and 0.8 at high H_2O_2 concentrations. Probably at lower concentration of oxidant the light intensity plays the dominant role in the dye photodegradation, but at higher concentrations of oxidant the reaction rate is affected by its concentration. This may be due to the catalase-like activity displayed by the complex, that at low concentration of oxidant does not form enough hydroxyl radicals. However, at higher concentration of H_2O_2 , the formation of hydroxyl radicals starts to play an important effect in the reaction rate. Evidence of catalase-like activity can be seen from the significant intercept in Fig. 9(a), which has been associated with the parallel reaction of H_2O_2 disproportionation [37].

Fig. 10(a) compares the quenching of the azo band by the different copper(II) complexes, where $[\text{Cu}(\text{MPBMPA})\text{Cl}_2]$ was the most efficient with 100% of degradation and $k_{\text{obs}} = 2.962 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, followed closely by $[\text{Cu}(\text{PABMPA})\text{Cl}]\text{Cl}$ $k_{\text{obs}} = 2.835 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (Figs. S25-S27). $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ and $[\text{Cu}(\text{PBMPA})](\text{ClO}_4)$ presented slightly smaller rate constants, 2.565 and $2.630 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectively. Intrinsic rate constants (Table 2) reflect the high catalytic activity of the

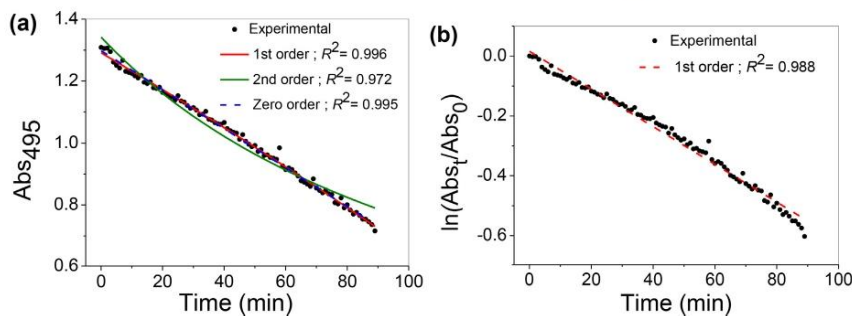


Fig. 6. (a) Kinetic fit of the time trace and linear plots of the UV-VIS band at $\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ nm}$, from the degradation of MO by $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$, H_2O_2 ($3.1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) and UV light (24 W). (b) Linear plot for first-order equation (eq. S2).

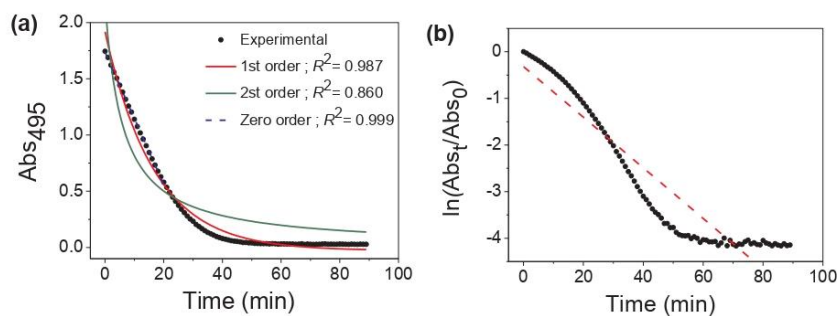


Fig. 7. (a) Kinetic fit of the time trace and linear plots of the UV-VIS band at $\lambda_{\text{max}} = 495$ nm, from the degradation of MO by $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$, H_2O_2 (15.4×10^{-1} mol L^{-1}) and UV light (24 W). (b) Linear plot for first-order equation (eq. S2).

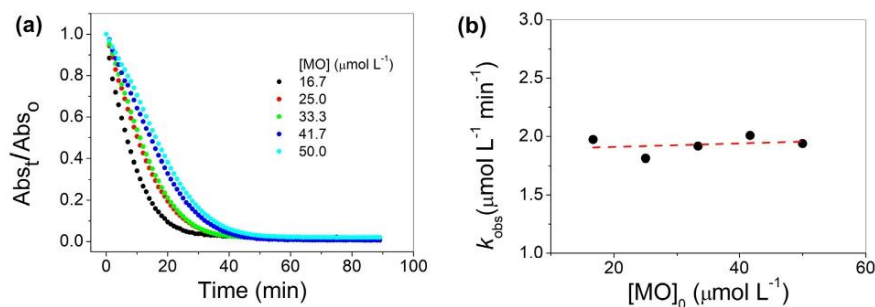


Fig. 8. (a) Time trace at $\lambda_{\text{max}} = 495$ nm for different initial concentration of MO and (b) respective log plot (eq. (5)), from the photo-degradation of MO by $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ (3.3×10^{-5} mol L^{-1}), H_2O_2 (15.4×10^{-1} mol L^{-1}) and UV light (24 W).

Table 3	
Degradation percentage and kinetic data of photodegradation of dyes. ^a	
$[\text{MO}]_0$ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	k_{obs} ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$) ^b
16.7	1.973
25.0	1.812
33.3	1.916
41.7	2.007
50.0	1.938

^a Catalyst at 3.3×10^{-5} mol L^{-1} ; dye at 5.0×10^{-5} mol L^{-1} ; UV light (24 W).

^b Zero-order rate constant.

complexes. Since all of them presented similar structures, ligands and charge transfers, similar behavior is expected. A correlation with redox potentials measured in DMSO for related iron(III) complexes with the same ligands showed that the complexes with the ligands MPBMPA and PABMPA presented the lowest redox potentials [36], what can favor the LMCT and consequently promoted the photocatalysis. By other side, the iron(III) complexes with BMPA and PBMPA presented the most negative redox potentials and more energy will be necessary to perform the LMCT.

Fig. 10(b) shows the degradation of the different dyes with the complex $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$, were it is possible to observe a complete decomposition at 50 min, except for Congo red (CR) that achieved 88% of degradation only after 90 min. According to the literature, the structure of the dye does not affect appreciably the photocatalytic reaction rate, but it is rather affected by the type of catalyst expressed in the

constant k , and the hydroxyl radical concentration in the case of liquid-phase homogeneous catalysis, which is dependent of the intensity of the light [20]. The kinetic data were also well adjusted to zero-order for all dyes (Figs. S28-S31). This may be the case of the studied dyes, which presented similar values for zero-order k_{obs} (Table 2): MO: $k_{\text{obs}} = 2.565$, CV: $k_{\text{obs}} = 3.969$; MB: $k_{\text{obs}} = 3.933$ $\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$. In the case of CR, two azo bonds are present and the $k_{\text{obs}} = 0.201$ $\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ is roughly thirteen folds lower than the analogous MO that presented only one azo bond. By other side, the dye RhB presented a higher $k_{\text{obs}} = 7.012$ $\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ probably because of its fluorescent property that favor the light absorption and subsequent degradation by the catalyst. Comparing with the data at the higher intensity vapor Hg lamp (250 W), the structure of the dye did not present any effect on the photocatalytic activity. But in the case of the lower intensity UV lamp (24 W), probably not enough OH \cdot radicals were formed to degrade the two azo bonds of CR in 50 min.

4. Conclusions

Herein, the photocatalytic degradation of dyes of different structures: methyl orange, methylene blue, crystal violet, Congo red and Rhodamine B, promoted by copper(II) complexes with NNN derivative ligands was investigated. All dyes were successfully degraded in less than 90 min, under UV radiation provided by a vapor Hg lamp of 250 W, only in the presence of both complex and hydrogen peroxide as oxidant. The ligand to metal charge transfer (LMCT) was associated with the improvement in the catalytic degradation promoted by the complexes, enhancing even further the dye degradation by oxygenated

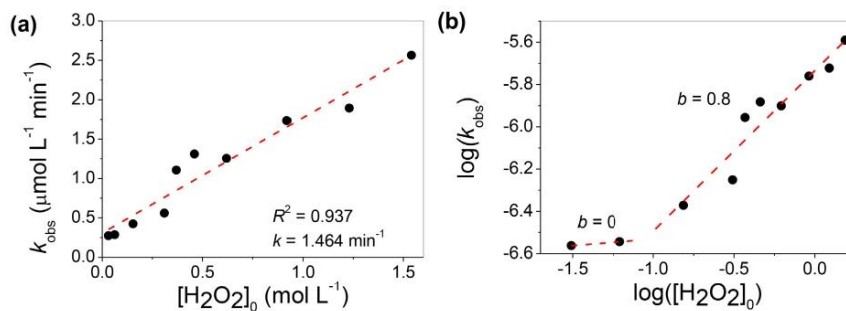


Fig. 9. (a) Zero-order rate constant versus H_2O_2 concentration (eq. (4)) and (b) respective log plot (eq. (7)), from the degradation of MO by $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$ and UV light (24 W).

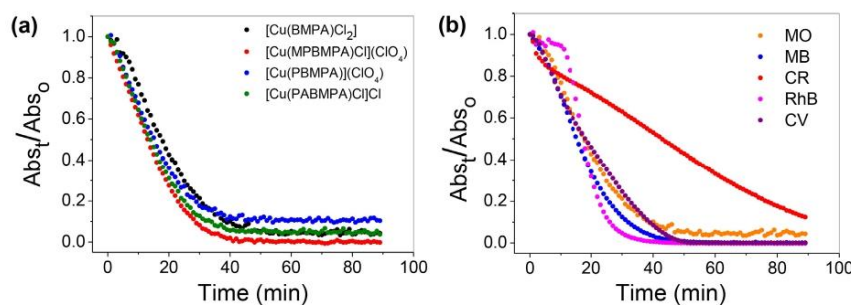


Fig. 10. (a) Time trace at $\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ nm}$ for MO photo-degradation by different complexes, H_2O_2 ($15.4 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) and UV light (24 W). (b) Photo-degradation of different dyes catalyzed by $[\text{Cu}(\text{BMPA})\text{Cl}_2]$.

radicals formed from Cu(II) ion, H_2O_2 and UV light. Kinetics experiments carried out *in situ* with a UV light of lower radiation, unveiled an unusual zero-order reaction in relation to the dye. The experimental data were better fit by a zero-order equation and experiments with variable initial concentration of dye showed that the zero-order rate constant did not vary with concentration, supporting this proposal. These results represent a new analysis of the kinetics of homogeneous photocatalysis of organic dyes, in accordance with described analogous heterogeneous photocatalysis. Moreover, a variable reaction order in relation to hydrogen peroxide was observed, from 0 to 0.8 from low to high concentrations of oxidant. It was also demonstrated that the effect of the light and type of catalysts together with the charge transfer that occurs between the metal and the ligands, plays the major role in determining the path of the dye photodegradation.

CRedit authorship contribution statement

Samira S.F. Carvalho: Data curation, Formal analysis, Investigation, Methodology, Validation. **Ana Carolina C. Rodrigues:** Data curation, Formal analysis, Methodology. **Juliana F. Lima:** Conceptualization, Formal analysis, Investigation, Methodology, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Nakédia M.F. Carvalho:** Conceptualization, Formal analysis, Funding acquisition, Investigation, Methodology, Project administration, Resources, Supervision, Validation, Visualization, Writing - original draft, Writing - review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

We acknowledge Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (BR) – CNPq (PQ-2/2018), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro – FAPERJ (JCNE 2018: E-26/203.023/2018) and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) (PROAP and PhD Scholarship) for supporting this project.

Appendix A. Supplementary data

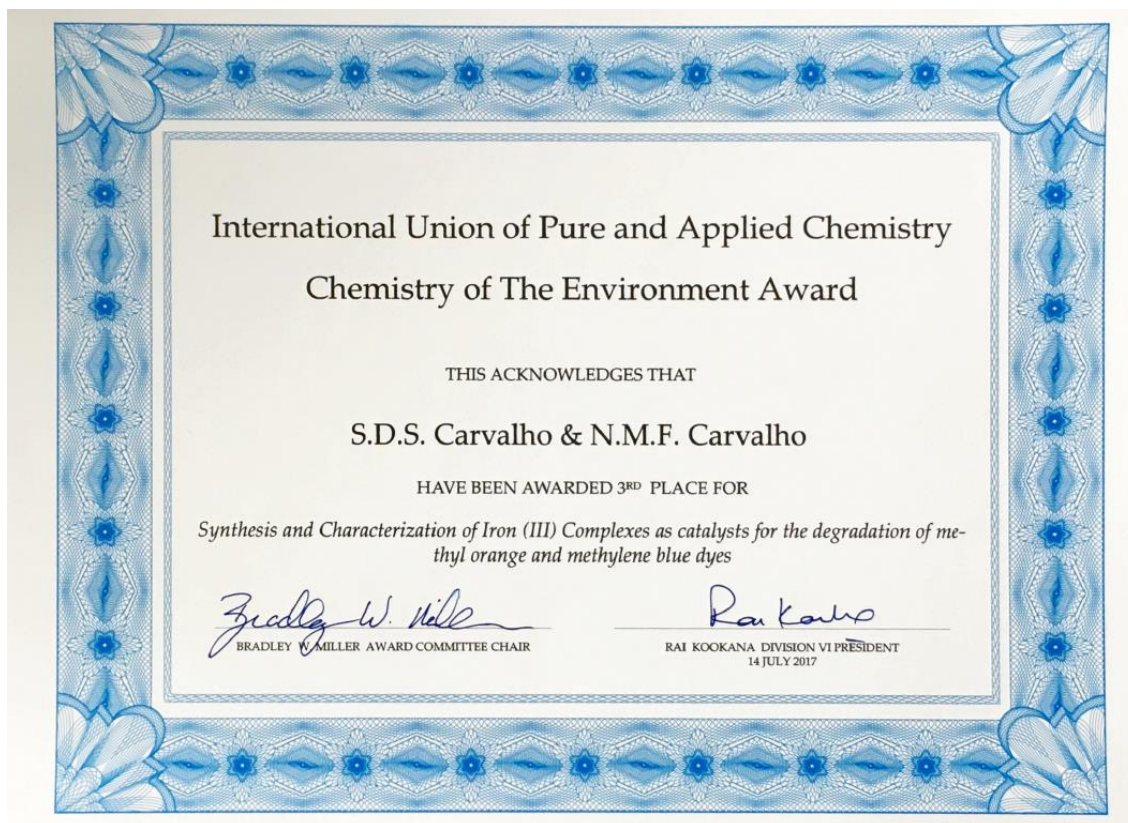
Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119924>.

References

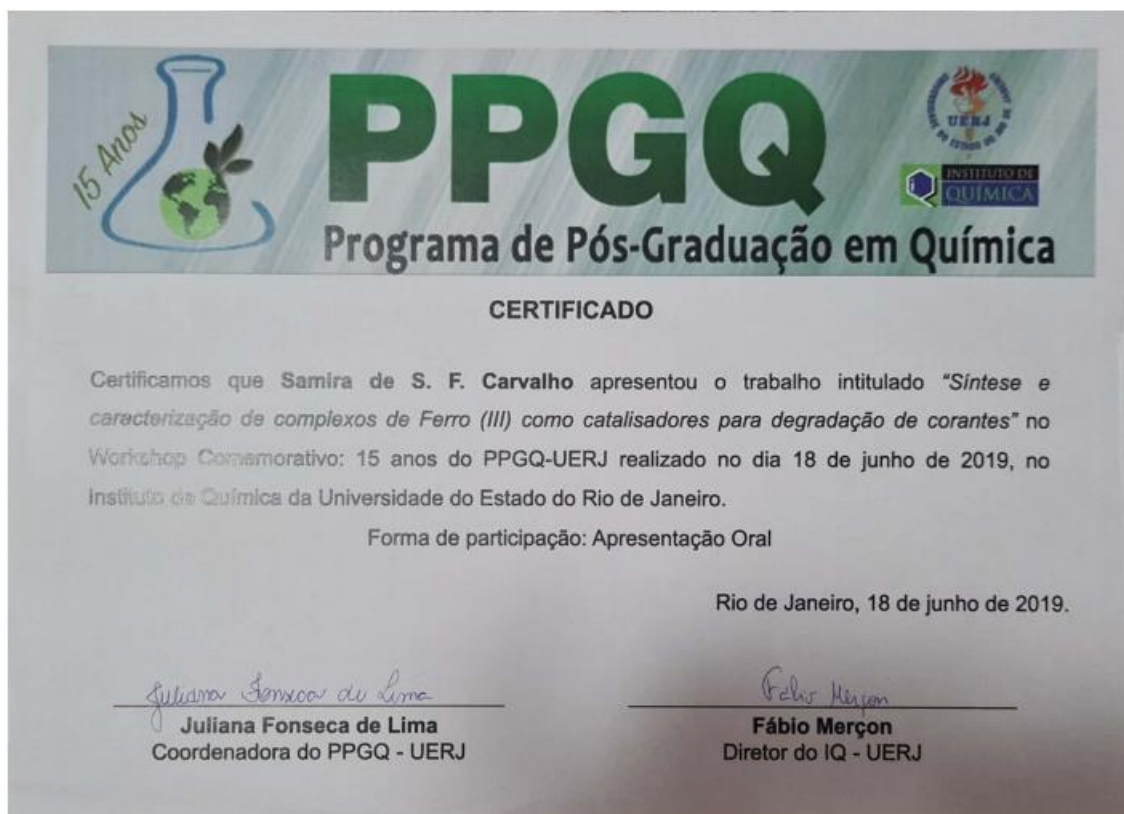
- [1] V. Katheresan, J. Kansedo, S.Y. Lau, J. Environ. Chem. Eng. 6 (2018) 4676–4697, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>.
- [2] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Bioresour. Technol. 77 (2001) 247–255, [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)0080-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)0080-8).
- [3] C.-H. Wu, J.-M. Chern, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 6450–6457, <https://doi.org/10.1021/ie0602759>.
- [4] N. Chahbane, D.-L. Popescu, D.A. Mitchell, A. Chanda, D. Lenoir, A.D. Ryabov, K.-W. Schramm, T.J. Collins, Green Chem. 9 (2007) 49–57, <https://doi.org/10.1039/7>

- b604990g.
- [5] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros, *Environ. Int.* 30 (2004) 953–971, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>.
- [6] Y.-B. Lu, C.-H. Wang, H.-J. Du, Y.-Y. Niu, *Inorg. Chim. Acta* 450 (2016) 154–161, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.05.039>.
- [7] A. Colombo, C. Dragonetti, M. Magni, D. Roberto, *Inorg. Chim. Acta* 431 (2015) 48–60, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.12.015>.
- [8] Y.-J. Wu, D.-C. Hu, X.-Q. Yao, Y.-X. Yang, J.-C. Liu, *Inorg. Chim. Acta* 453 (2016) 488–493, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.09.016>.
- [9] S.S.F. Carvalho, N.M.F. Carvalho, *Inorg. Chem. Comm.* 108 (2019) 107507, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.107507>.
- [10] J.-M. Hu, R. Guo, Y.-G. Liu, G.-H. Cui, *Inorg. Chim. Acta* 450 (2016) 418–425, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.06.042>.
- [11] H. Guo, Z. Yu, Y. Su, X.-D. Jiang, *Inorg. Chim. Acta* 508 (2020) 119625, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119625>.
- [12] L.-J. Li, L.-K. Yang, Z.-K. Chen, Y.-Y. Huang, B. Fu, J.-L. Du, *Inorg. Chem. Comm.* 50 (2014) 62–64, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.10.020>.
- [13] S. Lu-Lu, Z. Tian-Rui, Z. Li-Ming, L. Ke, L. Bao-Long, W. Bing, *Inorg. Chem. Comm.* 85 (2017) 16–20, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.04.028>.
- [14] Y.-Y. Yang, M.-Q. He, M.-X. Li, Y.-Q. Huang, T. Chi, Z.-X. Wang, *Inorg. Chem. Comm.* 94 (2018) 5–9, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.05.026>.
- [15] L.L. Shi, T.R. Zheng, L.M. Zhu, K. Li, B.L. Li, B. Wu, *Inorg. Chem. Commun.* 85 (2017) 16–20, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.04.028>.
- [16] Y.P. Wu, D.S. Li, Y.P. Duan, L. Bai, J. Zhao, *Inorg. Chem. Commun.* 36 (2013) 137–140, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2013.08.039>.
- [17] J. Li, A.N. Pham, R. Dai, Z. Wang, T.D. Waite, *J. Hazard. Mater.* 392 (2020) 122261, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122261>.
- [18] W. Wu, Z.-D. Luo, J. Wang, J. Liu, *Inorg. Chem. Comm.* 85 (2017) 2–4, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.03.025>.
- [19] Y. Pan, W. Liu, D. Liu, Q. Ding, J. Liu, H. Xu, M. Trivedi, A. Kumar, *Inorg. Chem. Comm.* 100 (2019) 92–96, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.12.025>.
- [20] D.F. Ollis, *Front. Chem.* 6 (2018) 378, <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00378>.
- [21] C.B. Liu, H.Y. Sun, X.Y. Li, H.Y. Bai, Y. Cong, A. Ren, G.-B. Che, *Inorg. Chem. Commun.* 47 (2014) 80–83, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.04.034>.
- [22] N.M.F. Carvalho, A. Horn Jr., O.A.C. Antunes, *Appl. Catal. A: Gen.* 305 (2006) 140–145, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.02.053>.
- [23] G. C. Silva, N. M. F. Carvalho, A. Horn Jr., E. R. Lachter, O. A. C. Antunes, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 426 (2017) 564–571, <http://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.08.037>.
- [24] A.C. Silva, T.L. Fernández, N.M.F. Carvalho, M.H. Herbst, J. Bordinhão, A. Horn Jr, J.L. Wardell, E.G. Oestreicher, O.A.C. Antunes, *Appl. Catal. A: Gen.* 317 (2007) 154–160, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.10.012>.
- [25] N.M.F. Carvalho, A. Horn Jr., A.J. Bortoluzzi, V. Drago, O.A.C. Antunes, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 90–98, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.07.010>.
- [26] N.M.F. Carvalho, A. Horn Jr., R.B. Faria, A.J. Bortoluzzi, V. Drago, O.A.C. Antunes, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 4250–4258, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.06.0121>.
- [27] M. F. Hossain, *Sustainable Development for Mass Urbanization*, Elsevier, 2019, <https://doi.org/10.1016/C2018-0-02563-3>.
- [28] N. Niklas, F.W. Heinemann, F. Hampel, T. Clark, R. Alsfasser, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 4663–4673, <https://doi.org/10.1021/ic0496774>.
- [29] K.-Y. Choi, H. Ryu, N.-D. Sung, S. Mancheol, *J. Chem. Crystallogr.* 33 (2003) 947–950, <https://doi.org/10.1023/A:1027485932736>.
- [30] W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* 7 (1971) 81–122, [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80009-0](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80009-0).
- [31] W.L. Driessen, W.L. Groeneveld, F.W. Van der Wey, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 89 (1970) 353–367, <https://doi.org/10.1002/recl.19700890403>.
- [32] J.S. Pap, B. Kriplil, I. Bors, D. Bogáth, M. Giorgi, J. Raizer, G. Speier, *J. Inorg. Biochem.* 117 (2012) 60–70, <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2012.08.012>.
- [33] G.B. Deacon, R.J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* 33 (1980) 227–250, [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80455-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80455-5).
- [34] T. Okuno, S. Ohba, Y. Nishida, *Polyhedron* 16 (1997) 3765–3774, [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(97\)00147-2](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(97)00147-2).
- [35] C.-F. Liu, C.-Y. Liu, Z.-G. Ren, J.-P. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2019) 1816–1824, <https://doi.org/10.1002/ejic.201900026>.
- [36] N.M.F. Carvalho, O.A.C. Antunes, A. Horn, *Dalton Trans.* (2007) 1023–1027, <https://doi.org/10.1039/b616377g>.
- [37] M. Procnier, L. Orzel, G. Stochel, R. Eldik, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2018) 3462–3471, <https://doi.org/10.1002/ejic.201800485>.

E3. Trabalho apresentado na IUPAC 2019 com premiação de 3º lugar



E4. Trabalho apresentado no PPGQ 2019



E5. Trabalho apresentado no SBQ- RIO 2017



XVI ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE
BRASILEIRA DE QUÍMICA – RIO DE JANEIRO

CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho **DEGRADAÇÃO DE CORANTES POR CATALISADORES HETEROGÊNEOS VERDES ATRAVÉS DO MODELO FÉNTON PREPARADOS EM PRESENÇA DE CAMELLIA SINENSIS**

foi apresentado por **SAMIRA DE SOUZA FERREIRA CARVALHO**

oralmente durante a **sessão coordenada** de Química Ambiental
no **XVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química Rio de Janeiro – SBQ-Rio 2017**,
realizado de 05 a 08 de dezembro de 2017, na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro.

Rio de Janeiro, 08 de dezembro de 2017.


David Rodrigues da Rocha
Presidente da Comissão Organizadora do
XVI Encontro Regional da SBQ-Rio

