

## APLICAÇÃO DE COMPLEXO DE COORDENAÇÃO COM Fe COMO CATALISADOR NA DESCONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES<sup>1</sup>

Willian Miguel da Silva Borges<sup>2</sup>

Kassiana Teixeira Magalhães<sup>3</sup>

Marco Aurélio de Lima Silva Rossi<sup>4</sup>

Janaína Alves Carvalho<sup>5</sup>

Mário César Guerreiro<sup>6</sup>

Cléber Paulo Andrada Anconi<sup>7</sup>

### RESUMO

Diversos compostos orgânicos são considerados responsáveis pela contaminação das águas superficiais e subterrâneas, principalmente em razão da sua elevada toxicidade e difícil degradação. No presente trabalho foi estudado a utilização do ligante ácido pirazina tetracarboxílico ( $C_8H_4N_2O_8$ ) para formação de complexo com o metal Fe e testado como catalisador em reações de oxidação na degradação do composto orgânico modelo azul de metileno (AM). O ligante ( $C_8H_4N_2O_8$ ) foi sintetizado a partir de uma reação de oxidação do tetrametil pirazina. A caracterização do ligante ( $C_8H_4N_2O_8$ ) utilizou espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e difratometria de raio X, o complexo ligante-Fe foi caracterizado por (FTIR). Os testes de oxidação mostraram que o complexo apresenta grande potencial de degradação de diferentes concentrações do AM. Nas reações de oxidação do AM, em apenas 10 minutos de reação houve oxidação de aproximadamente 95% na concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  e em 20 minutos de reação observou-se degradação de 60% na concentração de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de AM. A utilização do complexo mostrou ser uma alternativa atraente para o tratamento de efluentes com elevada carga orgânica.

**Palavras-chave:** Processos oxidativos avançados. Azul de metileno. Ácido pirazina tetracarboxílico

#### <sup>1</sup> Como citar este artigo:

BORGES, W. M. S. et al. Aplicação de complexo de coordenação com Fe como catalizador na descontaminação de efluentes. **ForScience**: revista científica do IFMG, Formiga, v. 5, n. 2, e00280, out. 2017. Edição especial.

<sup>2</sup> Doutorando em Química pela Rede Mineira de Química na Universidade Federal de Lavras (UFLA). Mestrado em Agroquímica pela UFLA. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/0070441619535641>. E-mail: will\_msb@hotmail.com.

<sup>3</sup> Doutoranda em Agroquímica pela UFLA. Graduada em Engenharia de Alimentos pela UFLA. Mestrado em Agroquímica pela UFLA. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/3841543996373159>. E-mail: kassianamagalhaes@yahoo.com.br.

<sup>4</sup> Doutorando em Química pelo Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC/USP). Mestrado em Química pela Rede Mineira de Química pela UFLA. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/9217040796158340>. E-mail: marcoalsrossi@gmail.com.

<sup>5</sup> Doutorando em Agroquímica pela Universidade Federal de Lavras (UFLA). Mestrado em Agroquímica pela UFLA. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/4224762592264142>. E-mail: janaquimica2006@hotmail.com.

<sup>6</sup> Doutorado e mestrado em Química pela UNICAMP. Atualmente é professor Associado I do Departamento de Química da Lavras. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/2564511433554475>. E-mail: guerreiro@dqi.ufla.br.

<sup>7</sup> Doutorado em Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Mestrado em Química pela UFMG. Atualmente é professor adjunto IV da UFLA. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/8481338682536171>. E-mail: cleberanconi@dqi.ufla.br.

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é conhecida por ser uma das principais fontes de poluição ambiental, devido às elevadas descargas de corantes em efluentes. O tratamento de efluentes industriais pode desempenhar um papel significativo na redução da poluição de águas fluviais. (KHATRI *et al.*, 2014).

Motivados pela crescente contaminação dos recursos hídricos, estudos e desenvolvimento de novas tecnologias que possam ser aplicadas em remediações ambientais tem despertado interesse da comunidade científica. Compostos organometálicos podem ser utilizados como catalisadores em processos de tratamento de efluentes. Esses compostos à base de metais de transição são de uma classe importante de catalisadores moleculares e possuem propriedades altamente ajustáveis, tais como números de coordenação, estados de oxidação de centros metálicos e as estruturas de ligação entre metais e ligantes (HAN *et al.*, 2015). O ácido pirazina tetracarboxílico tem apresentado um elevado potencial na preparação de complexos de coordenação, por ser um ligante heterocíclico nitrogenado que contém oxigênio e nitrogênio como doadores de par de elétrons (FANG *et al.*, 2008).

Os complexos de ferro vêm sendo aplicados, com os ligantes piridínicos, em diversas reações de oxidação. Tanase sintetiza em seu trabalho um catalisador, utilizando o ligante piridínico polidentado com ferro complexado para ser utilizado na degradação de hidrocarbonetos (TANASE *et al.*, 2010).

Os processos oxidativos avançados (POAs) são considerados uma tecnologia limpa para o tratamento de águas poluídas. Ele aplica o conceito de produção de radicais hidroxila (HO•) que irão atacar os poluentes orgânicos. A eficiência dos POAs baseia-se na geração desses radicais altamente reativos, que são espécies não seletivas e altamente oxidantes, que podem degradar poluentes, dando origem a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e, eventualmente, íons inorgânicos como produtos finais (GAMA, 2012).

Sendo assim, neste trabalho, o Fe<sup>3+</sup> foi complexado com o ácido pirazínico tetracarboxílico e testado como catalisador em reações do tipo Fenton para a degradação do corante azul de metileno.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Síntese do ligante ácido pirazina tetracarboxílico

O ligante ácido pirazina tetracarboxílico ( $C_8H_4N_2O_8$ ) foi sintetizado a partir da oxidação do tetrametil pirazina  $C_4H_{12}N_2$  98% (Sigma-Aldrich) com  $KMnO_4$ .

## 2.2 Síntese do complexo

Preparou-se uma solução do ligante ácido pirazina tetracarboxílico 10 mM e uma solução de ferro ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) 10 mM. A solução foi misturada adicionando-se uma proporção de 2:1 ferro/ligante. Em seguida, a solução foi levada à estufa, por 3 dias, à  $T = 60$  °C, até a completa secagem, restando apenas um sólido.

## 2.3 Caracterização do ligante ácido pirazina tetracarboxílico e complexo $[(C_8H_4N_2O_8) \cdot 2Fe]$

### 2.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

O ligante ácido pirazina tetracarboxílico e o complexo  $[(C_8H_4N_2O_8) \cdot 2Fe]$  foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho Shimadzu FTIR modelo-8201A.

### 2.3.2 Difractometria de raios X

As análises de difração de raios X do ligante ácido pirazina tetracarboxílico foram realizadas em um equipamento Shimadzu XRD-600.

## 2.4 Teste catalítico: Oxidação de Azul de Metileno

Utilizou na cinética de degradação 20 ml de solução de azul de metileno (AM), com concentração variando de 50 à 500  $mg L^{-1}$  (50  $mg L^{-1}$ ; 100  $mg L^{-1}$ ; 250  $mg L^{-1}$ ; 500  $mg L^{-1}$ ). Utilizou 0,025  $mol L^{-1}$  de  $H_2O_2$ , 50% e ferro/ligante ( $1 \times 10^{-5} mol L^{-1}$  /  $5 \times 10^{-6} mol L^{-1}$ ). Foram realizadas leitura no espectrofotômetro de UV visível no comprimento de onda de 665 nm.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Espectroscopia na região do infravermelho do ligante ( $C_8H_4N_2O_8$ )

O espectro de FTIR do ligante ácido pirazina tetracarboxílico Figura 1B apresenta bandas de deformação axial em  $3.593\text{-}3.485\text{ cm}^{-1}$ , indicando a presença do grupo O-H de ácido carboxílico. A ausência da banda em  $2.975\text{-}2.950\text{ cm}^{-1}$ , referente à deformação axial de  $\text{CH}_3$  observada no espectro Figura 1A tetrametilpirazina, confirma a oxidação do grupo metil no espectro do ligante, indicando, sua formação. A vibração a  $1.660\text{ cm}^{-1}$  na Figura 1B pode ser associada ao grupo carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) e em ambos os espectros as vibrações entre  $1.600\text{-}1.400\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao alongamento vibrações do  $\text{C}=\text{N}$ .

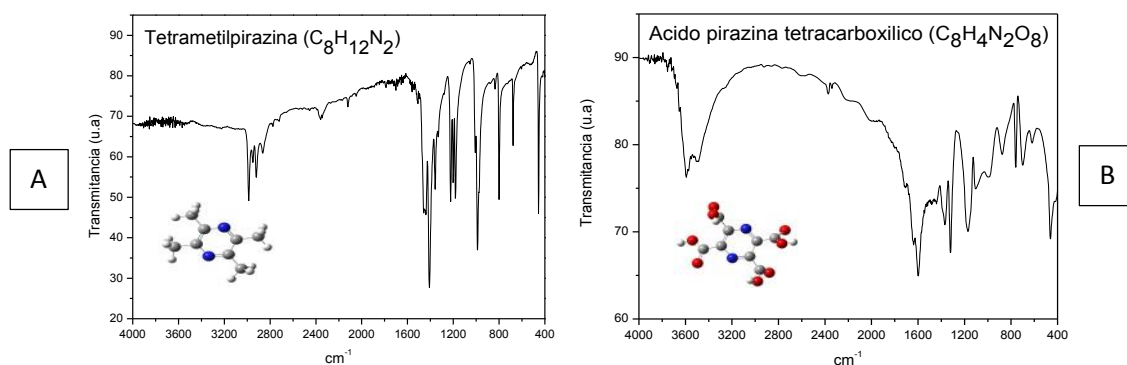


Figura 1- Espectro de infravermelho: A) 2,3,5,6 tetrametilpirazina B) ácido pirazina tetracarboxílico  
Fonte: Autor.

### 3.2 Difratometria de raios X

O difratograma de raios X do ligante (ácido pirazina tetracarboxílico) é apresentado na Figura 2.

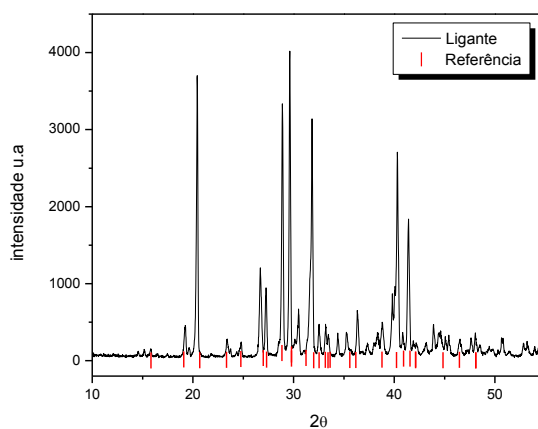


Figura 2- Difração de raios X (DRX) do ligante ácido pirazina tetracarboxílico  
Fonte: Autor.

O difratograma de raios X apresenta picos finos que indicam a alta cristalinidade do ligante ácido pirazina tetracarboxílico. O perfil de difração revela a possibilidade do composto apresentar mais de uma fase cristalina, devido à presença de vários picos. Após a análise do ligante ácido pirazina tetracarboxílico observou-se que as difrações do ligante praticamente coincidem com os padrões de difração (número do PDF 000-52-2354) banco de dados deste ligante, confirmando assim sua formação.

### 3.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) $[(C_8H_4N_2O_8) \cdot 2Fe]$

Uma proposta para investigar a coordenação do ferro ao ligante é comparar o deslocamento da banda C=N do ligante com o complexo  $[(C_8H_4N_2O_8) \cdot 2Fe]$ , Figura 3 é possível observar este deslocamento para a região de maior frequência do complexo em relação ao ligante. Este deslocamento aparenta ser característico de coordenação do nitrogênio do anel pirazínico ao ferro. Verifica-se, então, uma possível proposta da estrutura para o complexo Figura 3C, em que os dois grupos carboxilatos e o nitrogênio se coordenam com o átomo de ferro (LEAL NETO, 2006)

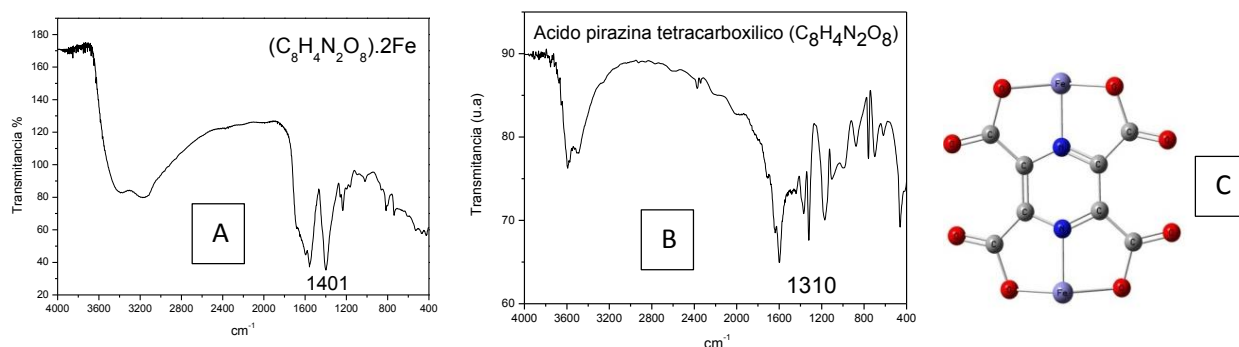


Figura 3 - Espectro do infravermelho: A) Complexo  $[(C_8H_4N_2O_8) \cdot 2Fe]$  B) Ligante  $(C_8H_4N_2O_8)$  C) Estruturado modo de coordenação ligante/ ferro III

Fonte: Autor.

### 3.4 Testes catalíticos em diferentes concentrações de AM

Foram realizados testes para avaliar a atividade catalítica do complexo *in situ* na proporção de 2:1 Fe/Ligante para degradação da molécula de AM, em diferentes concentrações Figura 4.

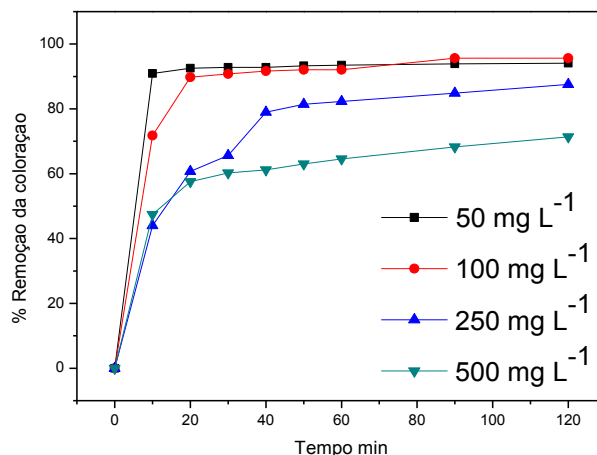


Figura 4 - Teste da atividade catalítica do complexo nas proporções 2 :1 Fe/Ligante em diferentes concentrações de AM.  $\text{H}_2\text{O}_2 = [0,025 \text{ molL}^{-1}]$ ;  $\text{Fe} = [1 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}]$  / Ligante =  $5 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$   
Fonte: Autor.

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

#### 4 CONCLUSÃO

A obtenção do ligante ácido pirazina tetracarboxílico pode ser confirmada por meio das caracterizações realizadas que validaram a sua formação. O ligante para a formação do complexo com ferro  $[(\text{C}_8\text{N}_2\text{O}_8\text{H}_4) \cdot 2\text{Fe}]$  apresentou-se como um material interessante para uso em processos catalíticos.

Os testes realizados apontam a eficiência do complexo na proporção 2:1 (ferro/ligante), revelando remoção de 95% de AM nos testes de oxidação.

#### REFERÊNCIAS

FANG, S. R. et al. Synthesis, crystal structure of a new Co(II) complex with pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylic Acid. **Journal of Chemical Crystallography**, New York, v. 38, n. 5, p. 393–396, 21 mar. 2008.

GAMA, M. R. Processos fenton como alternativa na remoção de interferentes endócrinos e outros micropoluentes ambientais. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro, v. 4, n. 6, p. 777–787, 24 nov. 2012.

HAN, J. et al. Coordination chemistry of  $[\text{Co}(\text{acac})_2]$  with N-Doped graphene: Implications

for Oxygen Reduction Reaction Reactivity of Organometallic Co-O 4 -N Species. **Angewandte Chemie International Edition**, Belim, v. 54, p. 12622–12626, 2 set. 2015.

KHATRI, A. et al. A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 87, p. 1–8, 5 set. 2014.

LEAL NETO, J. **Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico de alguns compostos organometálicos de estanho e metais de transição**. 2006. 131 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1994.

TANASE, S. et al. Hydrocarbon oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, catalyzed by iron complexes with a polydentate pyridine-based ligand. **Topics in Catalysis**, New York, v. 53, n. 15–18, p. 1039–1044, 2 jun. 2010.

## **APPLICATION OF COORDINATION COMPLEX WITH FAITH AS A CATALYST IN THE DECONTAMINATION OF EFFLUENTS**

### **ABSTRACT**

Several organic compounds are considered responsible for contamination of surface water also groundwater, mainly because of their high toxicity and difficult natural degradation. In this work, the use of the ligand pyrazine tetracarboxylic acid (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) to complex formation with the metal Fe was studied as well as tested as a catalyst in oxidation reactions of the organic compound, methylene blue (MB) was used as a model compound. The ligand (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) was synthesized from a tetramethyl pyrazine oxidation reaction. The characterization of ligand (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) was performed using vibrational spectroscopy in the infrared (FTIR) and ray X diffraction the also the Fe-ligand complex was characterized by (FTIR). The performed oxidation tests showed that the compound has potential degradation in different concentrations AM. According to the MB oxidation reactions, after 10 minutes of reaction were observed the oxidation of approximately 95 % at a concentration of 50 mg L<sup>-1</sup> and 60% the oxidation after 20 minutes of reaction at the concentration of 500 mg L<sup>-1</sup>. The use of this complex presents as an attractive alternative for the oxidation of effluents with high organic load

**Keyword:** Advanced oxidation processes. Methylene blue. Pyrazine tetracarboxylic acid.

**Submetido em:** 24/06/2016

**Aprovado em:** 15/07/2016

**Publicado em:** 06/10/2017