



**Síntese, caracterização e investigação  
da atividade mimética de catalase e na  
degradação de corante reativo por um  
complexo de cobre(II)**

**Felipe Pereira da Silva**

**Projeto de Final de Curso**

**Orientadoras**

**Prof<sup>a</sup>. Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.**

**Prof<sup>a</sup>. Annelise Casellato, D.Sc.**

**Dezembro de 2020**

# SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE MIMÉTICA DE CATALASE E NA DEGRADAÇÃO DE CORANTE REATIVO POR UM COMPLEXO DE COBRE(II)

*Felipe Pereira da Silva*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química,  
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em  
Química Industrial.

Aprovado por:

---

Ana Carina Cruz de Mello, M.Sc.

---

Érika Christina Ashton Nunes Chrisman, D.Sc.

Orientado por:

---

Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.

---

Annelise Casellato, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ -Brasil  
Dezembro de 2020

## CIP - Catalogação na Publicação

P586s      Pereira da Silva, Felipe  
             Síntese, caracterização e investigação da atividade  
             mimética de catalase e na degradação de corante  
             reativo por um complexo de cobre(II) / Felipe  
             Pereira da Silva. -- Rio de Janeiro, 2020.  
             76 f.

             Orientador: Fabiana Valéria da Fonseca.  
             Coorientador: Annelise Casellato.  
             Trabalho de conclusão de curso (graduação) -  
             Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de  
             Química, Bacharel em Química Industrial, 2020.

             1. Complexos de coordenação. 2. Biomiméticos. 3.  
             Tratamento de efluentes. 4. Indústria Têxtil. I.  
             Valéria da Fonseca, Fabiana, orient. II.  
             Casellato, Annelise, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

**“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes.”**

Isaac Newton

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela oportunidade de está concluindo mais uma etapa. Aos meus pais, Luciene Pereira e João Mario, irmãos, Fabricia e Fabiano Pereira, madrinha, tias e primas, principalmente, Elizangela Mario e Lucimar Pereira, Adriana e Vera Nascimento, Roberta e Bia Chagas. Em especial, à minha mãe, por ter me acompanhado ao longo de toda essa jornada, dando o suporte necessário sempre que possível e me incentivando, apesar de todas as dificuldades encontradas.

Agradeço aos vários amigos que fiz nessa jornada, sobretudo a Johnny Mourão, Jonatha Soares, Mayara Louzada, Larissa Carreiro, Iago Mesquita, Michael Lopes, Thalles Couto, Mayara Martins, Gabriella Pinho, Marcella Santos, Rodolpho Estevam, e tantos outros pelas brigas, conselhos, risadas, saídas e, até mesmo, pela paciência (ou não) nas vezes em que eu deixei de confirmar alguma saída por conta do cansaço ou uma prova/evento importante na semana posterior.

A minhas orientadoras, conjuntamente, pela orientação, paciência, exemplo, confiança e amizade. Individualmente, à Prof<sup>a</sup>. Annelise por ter me apresentado o mundo da pesquisa, sempre disposta a ouvir meus desabafos e "descobertas". À Prof<sup>a</sup>. Fabiana, particularmente, pelas oportunidades que me deu ao longo dos anos, e também pela disponibilidade sempre que eu precisava de uma "aprovação" ou sugestão. É difícil conseguir agradar a duas "mães científicas" tão exigentes e distintas, mas saibam que eu dei o meu melhor.

Aos amigos do GRUSBIO, Thaís Petizero, Aline Cantuares e Fagner Moura, e LABTARE, Fabrício Presciliano, Déborah Bispo, Viviane Sá, Ariadne Minto, Andrea Heringer, Everton Gripa, Leandro Matosinhos, Sarah Dario, Alyne Moraes, Bianca Valverde, Kleby Soares, entre outros, pelos momentos de descontração nestes ambientes tão importantes para mim e todas as conversas sobre algum conteúdo importante na análise ou da vida mesmo.

Agradeço também à Me. Ana Carina e à Prof<sup>a</sup>. Érika Chrisman, na figura de banca, pelo aceite ao convite, disponibilidade e interesse no meu trabalho e suas contribuições, bem como a todos os professores sensacionais que tive o prazer de conhecer/ter aula na Escola de Química, em especial, às Prof<sup>as</sup>. Valéria Castro, Juacyara Campos, a própria Prof<sup>a</sup>. Érika, e o Prof. Armando Cunha, por quem tenho grande admiração.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

## **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE MIMÉTICA DE CATALASE E NA DEGRADAÇÃO DE CORANTE REATIVO POR UM COMPLEXO DE COBRE(II)**

Felipe Pereira da Silva

Dezembro, 2020

Orientadores: Prof<sup>ª</sup>. Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.  
Prof<sup>ª</sup>. Annelise Casellato, D.Sc.

Complexos ou compostos de coordenação são moléculas formadas de um ligante e um ou mais centros metálicos, tendo aplicações que vão desde a eletrodeposição de metais, fixação de nitrogênio e conversão de energia solar até a catálise. No presente trabalho, foi sintetizado, caracterizado e investigada a atividade de um complexo de cobre(II) (LCu) como mimético à enzima catalase e no auxílio à degradação de um corante reativo modelo em um processo oxidativo auxiliado por peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Da caracterização, a estrutura do composto foi confirmada através de difração de raios X em monocristal. O complexo mostrou-se ativo na decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, podendo ser considerado um mimético com  $V_{m\acute{a}x} = 3,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $K_M = 0,61 \pm 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $k_{cat} = 45,29 \pm 0,53 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{cat}/K_M = 81,15 \pm 0,88 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ L}$  e  $K_{ass} = 1,79 \pm 0,01 \text{ L mol}^{-1}$ , superior aos relatados na literatura, e com uma cinética de ordem 0,56. Além disso, nos ensaios preliminares utilizando o LCu como catalisador, usando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante, o mesmo removeu quase 100% da cor de amostras do corante em estudo em 60 min de ensaio para todas as condições estudadas, com remoção próxima a 80% no ensaio realizado em 180 min em condições de concentrações molares de LCu de 10% da usada na etapa anterior, respeitando uma cinética de pseudoprimeira ordem com uma  $k_{obs}$  de  $9,1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Tais resultados sugerem tanto que o LCu é promissor como mimético à catalase quanto como catalisador em processo oxidativo.

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>13</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>14</b>
3.1 QUÍMICA DE COORDENAÇÃO.....	14
3.1.1 Fundamentos básicos.....	14
3.1.2 Aplicações de compostos e complexos de coordenação.....	17
3.2 METALOENZIMAS.....	19
3.2.1 O cobre e as metaloenzimas de cobre.....	19
3.2.2 Catalase.....	21
3.2.3 Complexos de cobre(II) miméticos à catalase.....	24
3.3 A INDÚSTRIA DE TÊXTIL.....	25
3.3.1 Beneficiamento têxtil.....	25
3.3.2 Classificação de corantes têxteis.....	27
3.3.3 Legislação e processos empregados no tratamento de efluentes têxteis.....	30
3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	33
3.4.1 Fundamentos.....	33
3.4.2 POAs baseados em metais de transição.....	36
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>38</b>
4.1 SÍNTESE DO COMPLEXO.....	38
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO.....	39
4.3 CINÉTICA DE CATALASE .....	40
4.4 ENSAIOS PRELIMINARES DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE.....	41
<b>5. RESULTADOS.....</b>	<b>42</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO.....	42
5.1.1 Espectroscopia no Infravermelho (IV) .....	42
5.1.2 Espectroscopia Eletrônica no Ultravioleta-Visível (UV-vis) em solução e em estado sólido.....	44
5.1.3 Difração de raios X (DRX) em monocristal.....	46
5.1.4 Voltametria Cíclica (VC) .....	48
5.1.5 Outros dados relevantes.....	49
5.2 CINÉTICA DE CATALASE.....	50
5.3 ENSAIOS PRELIMINARES DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE REATIVO.....	54
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>60</b>
<b>7. PERSPECTIVAS E SUGESTÕES FUTURAS.....</b>	<b>61</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>62</b>
<b>APÊNDICE A - VARREDURAS DO CORANTE EM ESPECTRO.....</b>	<b>72</b>
<b>APÊNDICE B - CURVA ANALÍTICA PARA O CORANTE.....</b>	<b>73</b>
<b>APÊNDICE C - COEFICIENTES DE ABSORTIVIDADE MOLAR.....</b>	<b>74</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Componentes de um complexo de coordenação e arranjos geométricos mais comuns: (a) octaédrica; (b) tetraédrica e (c) quadrado planar. Fonte: adaptado de Atkins et al. (2018).....	15
Figura 2. Estruturas da (a) clorofila; (b) hemoglobina e (c) cobalamina.....	16
Figura 3. Catalisador de Jacobsen (a) livre e (b) imobilizado em membrana de quitosana. Fonte: adaptado de Rodrigues (2014).....	19
Figura 4. Esfera de coordenação geral de uma enzima do tipo (a) I, (b) II e (c) III. Fonte: Kaim et al. (2013).....	20
Figura 5. Famílias de catalases e suas funções. Fonte: Zamocky et al. (2008).....	22
Figura 6. Sítio ativo da catalase de ferro humana, uma catalase <i>heme</i> . Fonte: Putnam et al. (2000).....	23
Figura 7. Sítio ativo da manganês catalase de <i>Lactobacillus plantarum</i> , uma catalase <i>não heme</i> . Fonte: Barynin et al. (2001).....	23
Figura 8. Fluxograma do típico para o beneficiamento da indústria têxtil. Fonte: Braile e Cavalcanti (1993).....	27
Figura 9. Esquema de uma estação de tratamento de efluentes utilizando lodos ativados, tipicamente empregada para o tratamento de efluente têxtil. Fonte: Kunz et al. (2002).....	32
Figura 10. Esquema de síntese do LCu.....	39
Figura 11. Esquema de aparato utilizado para medição do volume de O <sub>2</sub> liberado.....	41
Figura 12. Estrutura química do corante Vermelho Drimarene X-6BN 150. Fonte: Araújo et al., 2006. ....	42
Figura 13. Espectros no IV para o ligante (L) e para o complexo (LCu) em pastilhas de KBr, entre 4000-400 cm <sup>-1</sup> . ....	43
Figura 14. Espectros eletrônicos em solução do L e do LCu em metanol espectroscópico, na região de 200 a 900 nm.....	44
Figura 15. Espectro eletrônico do LCu em estado sólido na região de 200-900 nm.....	45
Figura 16. Estrutura LCu obtida por DRX. Fonte: Dey et al. (2002b).....	47
Figura 17. Voltamograma cíclico do LCu sobreposto aos do Branco e do L a 100 mV s <sup>-1</sup> . ....	48
Figura 18. Dependência da velocidade inicial da reação de decomposição do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> com o pH para o LCu. Condições: [LCu] <sub>inicial</sub> = 9,08 x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 3,38 x 10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> , [Tampão] = 5,0 x 10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> . Fonte: Santos, 2017.....	50
Figura 19. Gráfico de cinética de catalase para o LCu. Dados tratados por <b>a</b> ) Michaelis-Menten, <b>b</b> ) Lineweaver-Burk, <b>c</b> ) Hanes e <b>d</b> ) Carvalho. Condições: [LCu] = 7 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> , pH=10. ....	51
Figura 20. Gráfico de log (v <sub>0</sub> ) x log ([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]) para obtenção da ordem de reação.....	53
Figura 21. Estruturas dos complexos com atividade mimética à catalase descritos na literatura. Fonte: Pires et al. (2015), Kaizer et al. (2006), Nath et al. (1993).....	54
Figura 22. Comportamento da absorvância sem a adição de complexo. Condições: C <sub>corante</sub> (inicial) = 100 mg L <sup>-1</sup> , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub> = 0,18 mol L <sup>-1</sup> .....	55
Figura 23. Concentração de corante ao longo do tempo para todas as razões molares ([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:[LCu]) <sub>inicial</sub> testadas. Condições: C <sub>corante</sub> = 20 mg L <sup>-1</sup> , [LCu] <sub>inicial</sub> = 5,1 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> . ....	56
Figura 24. Remoção de corante (%) ao longo do tempo para todas as razões molares ([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:[LCu]) <sub>inicial</sub> testadas. Condições: C <sub>corante</sub> = 20 mg L <sup>-1</sup> , [LCu] <sub>inicial</sub> = 5,1 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> . ....	56
Figura 25. Espectro eletrônico pós reação na região entre 450 e 700 nm para cada	

uma das condições $([H_2O_2]:[LCu])_{inicial}$ testadas em comparação com o espectro original. Condições: $C_{corante} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ , $[LCu]_{inicial} = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .....	57
Figura 26. Tentativa de ajuste dos dados de concentração ao longo do tempo para cinéticas de a) pseudoprimeira e b) pseudosegunda ordens para todas as razões molares $[H_2O_2]:[LCu]_{inicial}$ testadas. Condições: $C_{corante} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ , $[LCu]_{inicial} = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .....	58
Figura 27. Eficiência do processo com $[H_2O_2]_{inicial}$ e $[LCu]_{inicial}$ menores sendo empregadas (razão molar $([H_2O_2]:[LCu])_{inicial} = 57,65$ ). Condições: $C_{corante} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ , $[LCu]_{inicial} = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .....	58
Figura 28. Ajuste dos dados de concentração ao longo do tempo para cinéticas de a) pseudoprimeira e b) pseudosegunda ordens a razão molar $([H_2O_2]:[LCu])_{inicial}$ de 57,65. Condições: $C_{corante} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ , $[LCu]_{inicial} = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .....	59
Figura I.1. Espectro eletrônico de soluções de corante em variadas concentrações, na região de 190-800 nm. ....	72
Figura II.1. Curva analítica para (a) baixas concentrações de corante, (b) concentrações de corantes mais altas. ....	73
Figura III.1 Gráficos de $Abs_{m\acute{a}x}$ X Concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ) do L em (a) 400 nm, (b) 315 nm, (c) 277 nm, (d) 215 nm. ....	74
Figura III.2 Gráficos de $Abs_{m\acute{a}x}$ X Concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ) do LCu em (a) 626 nm, (b) 362 nm, (c) 241 nm, (d) 223 nm. ....	75

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação, principais características, fixação típica e poluentes associados.....	28
Tabela 2 - Potencial de oxidação de diferentes oxidantes.....	33
Tabela 3 - Principais bandas de L, LCu e suas respectivas atribuições na região do IV.....	44
Tabela 4 – Atribuições de bandas a cada transição eletrônica existente no L e no LCu.....	45
Tabela 5 - Dados cristalográficos do LCu sintetizado.....	47
Tabela 6 – Potenciais de picos anódicos e catódicos do LCu e suas atribuições....	49
Tabela 7 - PF e CM do LCu.....	49
Tabela 8 – Parâmetros cinéticos obtidos por cada modelo.....	51
Tabela 9 - Parâmetros cinéticos obtidos para complexos de cobre(II) miméticos à catalase descritos na literatura.....	53

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

•OH	Radicais hidroxila
$\epsilon$	absortividade molar
ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
Abs	Absorvância
Abs <sub>máx</sub>	Absorvância máxima
CCDC	<i>The Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CM	Condutividade molar
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DNA	ácido desoxirribonucleico
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de raios-X
ETE	Estação de trataento de efluentes
Fe <sup>2+</sup>	íons ferrosos
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrogênio
IV	Infravermelho
K <sub>ass</sub>	constante de associação
k <sub>cat</sub>	constante de <i>turnover</i>
k <sub>cat</sub> /K <sub>M</sub>	parâmetro de especificidade
K <sub>M</sub>	constante michaeliana
K <sub>obs</sub>	constante de velocidade observada
L	Ligante
LCu	[Bis-N-(2-hidroxietyl)salicilaldiminato]cobre(II) (complexo de cobre (II))
PF	Ponto de fusão
POAs	Processos Oxidativos Avançados
R•	Radical orgânico
UV	Ultravioleta
UV-Vís	Ultravioleta-visível
VC	Voltametria cíclica
V <sub>máx</sub>	velocidade máxima

## 1. INTRODUÇÃO

A poluição afeta sobremaneira o meio ambiente. Frente a vários acidentes com danos à natureza e com uma sociedade cada vez mais consciente e preocupada (ALONSO e COSTA, 2002), a legislação tem sido cada vez mais rigorosa, tornando necessário que a indústria num geral invista em soluções mais responsáveis e minimizem seus impactos ao máximo.

Neste cenário, devido a sua gama de aplicações, das quais se destacam as células à combustível, síntese de medicamentos, cosméticos, higiene, bem como na etapa de branqueamento nas indústrias de papel e têxtil (MATTOS et al., 2003; CHEN et al., 2012), a produção mundial de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) só tem aumentado desde que começou a ser comercializado (MATTOS et al., 2003).

Por ser um composto extremamente versátil, o  $H_2O_2$  pode atuar tanto como oxidante, sendo superior ( $E_0= 1,77$  V) ao permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ) ( $E_0= 1,7$  V) e ao cloro ( $Cl_2$ ) ( $E_0=1,4$  V), quanto como agente redutor ( $E_0= -0,15$  V), a depender do pH (MATTOS et al., 2003). Seu emprego como oxidante pode se dar na degradação de compostos orgânicos em processos comumente conhecidos como processos oxidativos avançados (POAs)

A decomposição do  $H_2O_2$  gera oxigênio molecular e água (RODWELL et al., 2017; MATTOS et al., 2003), e pode ser catalisada pelas catalases, metaloenzimas do grupo das oxirredutases, ou mesmo pela aplicação de compostos que utilizem mecanismos artificiais para seu desproporcionamento, chamados de miméticos, biomiméticos ou, simplesmente, compostos bioinspirados (MATOS, 2011; RODWELL et al., 2017).

A indústria têxtil, apesar de sua importância econômica (ABIT, 2017; ABIT, 2019), gera efluentes que contém compostos de difícil degradação que, se lançados em corpos d'água sem tratamento adequado, causam distúrbios na dinâmica biológica (KUNZ et al., 2002; CISNEIROS et al., 2002). Este tratamento pode ser feito usando tanto processos convencionais como a coagulação/floculação, quanto avançados como os POAs.

Os POAs baseiam-se na geração de radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ), catalisadas ou não por metais e na presença ou ausência de uma fonte de luz, sendo estes considerados uma boa opção para mineralização de matéria orgânica como a que

compõe estes efluentes (MALATO et al., 2002; RIBEIRO, 2012), podendo ocorrer em sistemas heterogêneos.

Complexos ou compostos de coordenação têm sido reportados na literatura tanto como modelos à enzima catalase (PIRES et al., 2015; MATOS et al., 2011; KAIZER et al., 2006; NATH et al., 1993), quanto na reação conhecida como cupro-Fenton, onde se utilizam fontes de cobre como catalisadores para a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  à  $\bullet\text{OH}$  (JAIN et al., 2019; WANG et al., 2015; HONG et al., 2014; VALENZUELA et al., 2008), fatos que motivam o presente estudo.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho objetiva sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade de um composto de coordenação de cobre(II) como mimético à enzima catalase e como catalisador na degradação de solução de um corante reativo modelo (Vermelho Drimarene X-6BN 150) em processo oxidativo.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar um composto de coordenação de cobre(II) baseado em um ligante do tipo base de Schiff;
- Avaliar a atividade do composto como mimético à catalase;
- Realizar estudos preliminares de degradação de solução do corante reativo Vermelho Drimarene X-6BN 150 auxiliados pelo composto em processo oxidativo.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

##### 3.1.1 Fundamentos básicos

Os elementos metálicos englobam 75% da Tabela Periódica e têm papel essencial na vida do homem, sendo sua principal fonte a crosta terrestre, a abundância de metais de transição bastante grande e suas explorações existentes quando o aproveitamento econômico é possível (TOMA, 2013).

A introdução de um orbital *d* em suas camadas de valência remete a um diferencial grande na química dos metais de transição, exigindo teorias e discussões que têm como centro a Química de Coordenação (TOMA, 2013), ramo da química inorgânica que se preocupa com o estudo dos compostos de coordenação (SOUZA, 2016).

Data de 1704 o primeiro relato de um composto de coordenação de que se tem notícia. Descrito por um fabricante de tintas artísticas em Berlim, o Azul da Prússia ( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ), como é conhecido, só teve sua fórmula e estrutura elucidadas quase três séculos depois e, nos dias atuais, continua sendo bastante utilizado como pigmento, principalmente por ser barato e ser de uma tonalidade azul intensa (TOMA, 2013).

Um composto de coordenação é um composto eletricamente neutro no qual pelo menos um dos íons presentes é um complexo (ATKINS et al., 2018). Os termos composto de coordenação (o composto total neutro) e complexo (um ou mais dos íons ou espécies neutras presentes em um composto) são muitas vezes trocados (ATKINS et al., 2018). Além disso, quando há ligações metal-carbono, os complexos são chamados organometálicos (BUFFON, 2002).

Compostos de coordenação podem, ainda, ser entendidos como resultado da reação na qual bases de Lewis (doadores de par de elétrons, um ligante) reagem com ácidos de Lewis (receptores de par de elétrons, íon metálico), um tipo de reação ácido-base característico tanto dos grupos principais quanto do bloco *d* (ATKINS et al., 2018).

Cada ligante em um complexo tem um único par de elétrons com o qual se liga ao íon ou átomo central formando ligações covalentes coordenadas, fazendo parte da esfera de coordenação do íon central, sendo os ligantes ditos coordenados ao metal quando formam complexos desta maneira (ATKINS et al., 2018). Ainda em 1893, Alfred Werner já introduzia que o íon metálico exercia atração sobre os ligantes, os mantendo firmemente presos ao seu redor (TOMA, 2013).

O número de pontos aos quais estes ligantes são ligados ao átomo do metal central é chamado de número de coordenação do complexo, sendo os mais comuns os números 6 e 4, apresentando estruturas octaédricas, tetraédricas e quadrado planares (BROWN et al., 2014; ATKINS et al., 2018). A Figura 1 mostra o esquema dos arranjos geométricos mais comuns para complexos de coordenação e seus componentes.

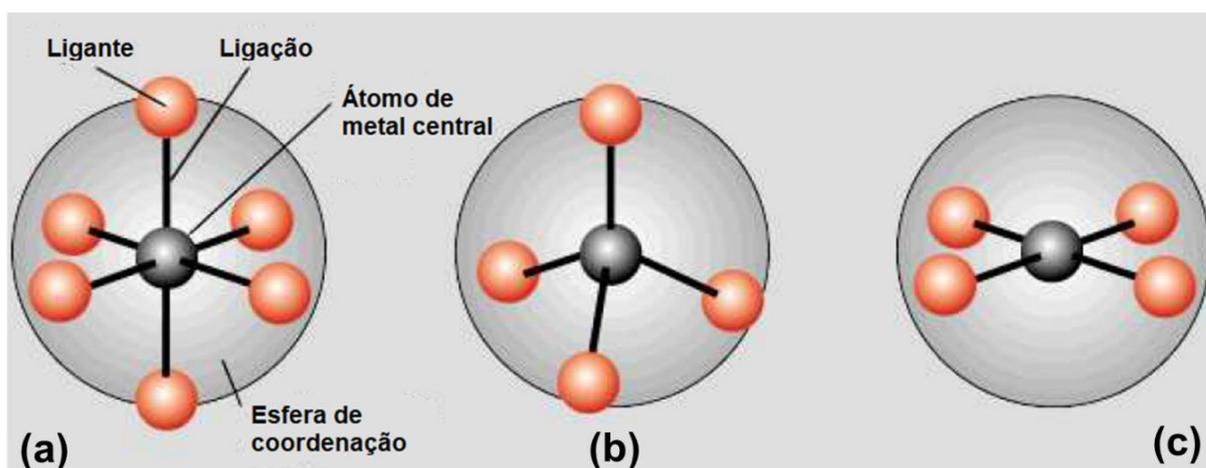


Figura 1. Componentes de um composto de coordenação e arranjos geométricos mais comuns: (a) octaédrica; (b) tetraédrica e (c) quadrado planar. Fonte: adaptado de Atkins et al. (2018).

Uma característica marcante em complexos de coordenação são as cores vivas (SOUZA, 2016). Com relação às cores que os complexos exibem, é sabido que elas são função da identidade dos ligantes e do metal, sendo que mudanças expressivas nesta propriedade sempre acompanham reações (ATKINS et al., 2018). O Quadro 1 mostra a relação de ligantes mais comuns.

Quadro 1 – Ligantes mais comuns

Ligante	Nome nos complexos	Ligante	Nome nos complexos
Azida, $N_3^-$	Azido	Oxalato, $C_2O_4^{2-}$	Oxalato
Brometo, $Br^-$	Bromo	Óxido, $O^{2-}$	Oxo
Cloreto, $Cl^-$	Cloro	Amônia, $NH_3$	Amin ou amino

Cianeto, CN <sup>-</sup>	Ciano	Monóxido de carbono, CO	Carbonil
Fluoreto, F <sup>-</sup>	Fluoro	Etilenodiamina, en	Etilenodiamina
Hidróxido, OH <sup>-</sup>	Hidroxo	Piridina, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	Piridina
Carbonato, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Carbonato	Água, H <sub>2</sub> O	Aqua

Fonte: adaptado de Atkins et al. (2018).

Outra propriedade relevante dos compostos de elementos de transição diz respeito ao paramagnetismo, isto é, a capacidade de serem atraídos por um campo magnético, que pode ser justificada por possuírem um certo número de elétrons desemparelhados (ATKINS et al., 2018; SOUZA, 2016).

Os complexos podem ocorrer tanto de maneira natural quanto sintética. No caso dos complexos naturais, a clorofila, a hemoglobina e a vitamina B<sub>12</sub> são complexos de magnésio, ferro e cobalto, respectivamente. A clorofila é responsável pela captação de energia do sol, enquanto a hemoglobina pela troca de gás carbônico por oxigênio na respiração e a vitamina B<sub>12</sub> (cobalamina) tem relevância para a manutenção do metabolismo (SOUZA, 2016; ATKINS et al., 2018). A Figura 2 mostra as estruturas destas moléculas.

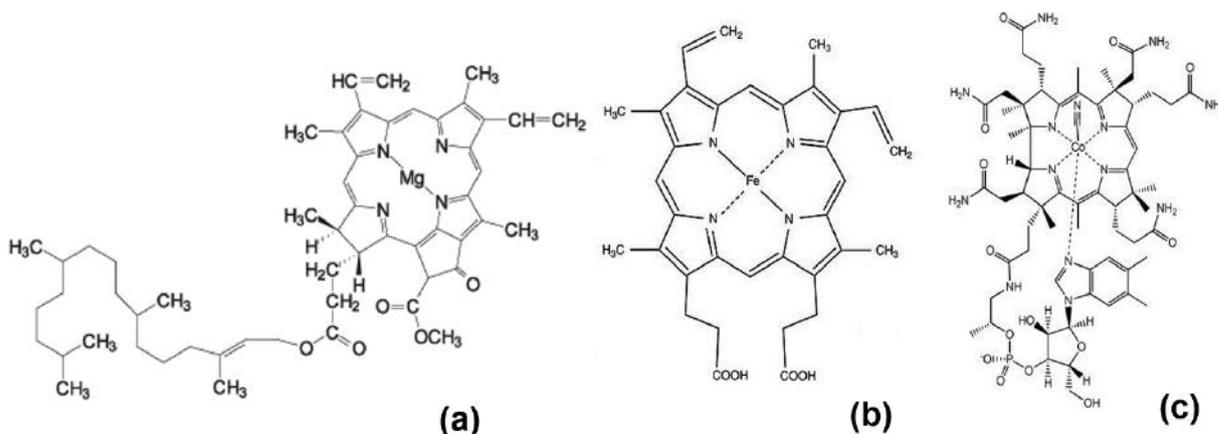


Figura 2. Estruturas da (a) clorofila; (b) hemoglobina e (c) cobalamina.

O estudo das estruturas, propriedades e aplicações de complexos formados entre os íons metálicos e uma variedade de ligantes é de grande interesse de pesquisadores da química moderna, principalmente por aspectos já apresentados como as suas participações em reações biológicas e riqueza de possibilidades de emprego em várias áreas (ATKINS et al., 2018; SOUZA, 2016).

### 3.1.2 Aplicações de compostos e complexos de coordenação

Os metais de transição e seus compostos são aplicados nas mais diversas áreas da ciência e engenharia, entre elas, a medicina e biologia e a físico-química (SOUZA, 2016; ATKINS et al., 2018). Especificamente, a eletrodeposição de metais, fixação de nitrogênio ( $N_2$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ), as recentes pesquisas sobre conversão de energia solar e a síntese de compostos são as aplicações que mais se destacam (ATKINS et al., 2018; SOUSA e PATROCÍNIO, 2014; NEZ e BATISTA, 2010).

Estão presentes em algumas enzimas (proteínas que agem como catalisadores biológicos) do corpo humano, sendo usados na síntese de outros compostos, principalmente, devido à sua propriedade catalítica, podendo formar compostos intermediários instáveis ou fornecer a superfície de contato adequada para a reação (SOUZA, 2016).

Dentre as aplicações, a eletrodeposição de metais (ou galvanoplastia) é um processo muito utilizado na indústria para a obtenção de revestimentos metálicos para as mais diversas aplicações (PECEQUILO e PANOSSIAN, 2010), onde um substrato é recoberto por uma camada de metal por meio da eletrólise, responsável por alterar características do substrato referentes à morfologia e resistência à corrosão e/ou desgaste mecânico (SANTANA et al., 2013).

Em seu trabalho, Watanabe e colaboradores (2009) estudaram o uso de íons  $Cu(II)$  previamente coordenados a aditivos orgânicos tipicamente utilizados em galvanoplastia como uma fonte alternativa de metal para banho de revestimento, tendo obtido êxito maior com a aplicação de um complexo com etilenodiamina e concluído que não é necessária a adição de aditivos livres aos banhos quando se trabalha com aditivos coordenados.

Quanto à fixação de  $N_2$  atmosférico, Nunes et al. (2003) relataram em seu trabalho a estrutura, função e modelagem das nitrogenases, especificamente a de molibdênio, e trouxeram vários complexos-modelo dos mais variados metais com atividade na fixação de  $N_2$  à amônia. Já Nez e Batista (2010) sintetizaram, caracterizaram e inseriram o  $CO_2$  em um composto de coordenação de cobre(II) com um grupo aquo coordenado com muita eficiência.

Em um mundo onde o petróleo é a principal fonte de receita para muitos países, o interesse pela temática energia tem sido uma realidade, principalmente no que diz respeito a fontes alternativas (BP, 2019). Nesse sentido, inúmeras pesquisas vêm sendo desenvolvidas a respeito de pilhas à combustível, como é o caso de Dionízio e colaboradores (2019) que empregaram um composto de coordenação de cobalto(II) em eletrodo modificado de pasta de carbono na reação de redução de oxigênio.

Sousa e Patrocínio (2014) discutiram os avanços e desafios na aplicação de complexos metálicos também na conversão de energia solar em combustíveis, comprovando que os compostos de coordenação se apresentam como catalisadores eficientes de reações fundamentais para a fotossíntese artificial, sendo os principais desafios para isso o aumento da velocidade e estabilidade destes catalisadores.

No campo das aplicações em medicina e biologia, Aranda e colaboradores (2020) investigaram a clivagem em relação ao DNA de vários complexos heterobinucleares de cobre(II)-platina(II) e suas inibições às proteínas quinase e fosfatase alcalina, concluindo que os compostos clivam com êxito o DNA e inibem as proteínas citadas. Já Rocha et al. (2010) investigaram a atividade antitumoral de complexos de paládio com vários ligantes halogenados e um contendo tioisocianato.

Com relação à catálise, provavelmente essa é uma das principais aplicações dos compostos de coordenação. Em reações químicas, um catalisador é uma substância que altera a velocidade de conversão de reagentes a produtos, sem ser consumido no processo (BUFFON, 2002). Um sistema catalítico pode tanto ser homogêneo, quando todos os componentes estão na mesma fase, quanto heterogêneo, quando algum componente ou vários estão em fase diferente.

Até 1960, catalisadores baseados em complexos organometálicos ou compostos de coordenação eram bem pouco utilizados e, geralmente, em escala laboratorial (BUFFON, 2002). Diferentemente, hoje em dia, estes são usados em diversos processos/reações como as de Fischer-Tropsch, carbonilação do metanol e as de isomerização, epoxidação, hidroformilação, oxidação, oligomerização, polimerização e metátese de olefinas (BUFFON 2002; CARDOSO, 2003).

Visando muitas vezes vantagens quanto à separação destes catalisadores e ganhos quanto a diminuição de suas inativações, tem sido uma tendência a imobilização deles em algum material sólido (CARDOSO, 2003; RODRIGUES, 2014). Geralmente, são escolhidos para suportes polímeros orgânicos como a polipiridina, a

polianilina e a quitosana, bem como aluminossilicatos e materiais mesoporosos (CARDOSO, 2003; RODRIGUES, 2014).

A Figura 3 mostra a estrutura do catalisador de Jacobsen, um complexo de manganês-salen, em suas formas livre e imobilizada em quitosana por coordenação do íon metálico aos grupos amino ( $\text{NH}_2$ ) da quitosana, bastante utilizado na oxidação do cicloocteno (RODRIGUES, 2014). De acordo com Rodrigues (2014), a presença do substrato junto com o oxidante no sistema membranosos é vantajosa por promover a difusão desses compostos ao sítio do catalisador onde a reação ocorre.

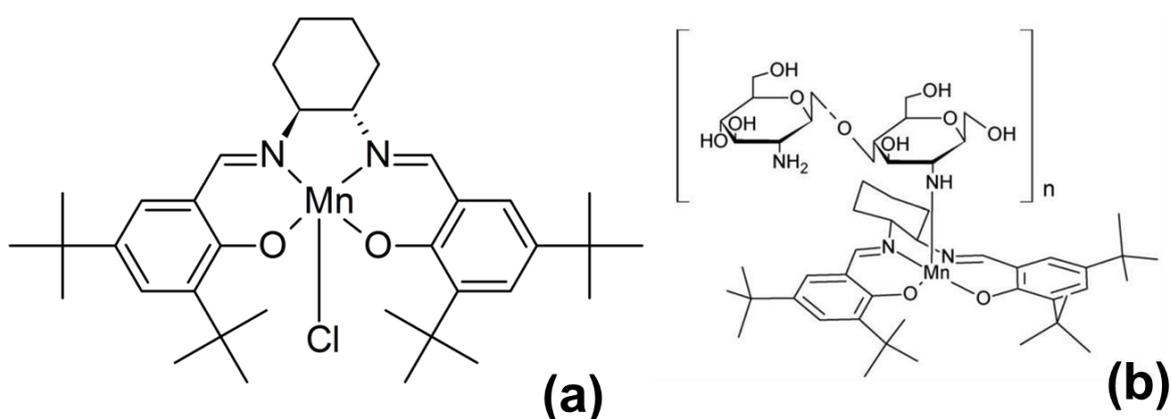


Figura 3. Catalisador de Jacobsen (a) livre e (b) imobilizado em membrana de quitosana. Fonte: adaptado de Rodrigues (2014).

## 3.2 METALOENZIMAS

### 3.2.1 O cobre e as metaloenzimas de cobre

O cobre é elemento traço no organismo humano, sendo encontrado em quantidades entre 0,075 e 0,01 g em um adulto de 70 kg (KAIM et al., 2013; OSREDKAR e SUSTAR, 2011). Apesar disso, assim como outros metais, é essencial à vida por compor organelas e facilitar biorreações (CRICHTON, 2012; HARE et al., 2015), o que motiva os estudos em química bioinorgânica, área interdisciplinar dedicada ao estudo dos metais nos organismos vivos (KAIM et al., 2013).

Dentre os metais, o cobre só perde em abundância para o ferro e o zinco, sendo estocado no fígado, desequilíbrios em sua concentração podem causar doenças que levam desde a deficiência no desenvolvimento, demência ou morte (KAIM et al., 2013). É encontrado no centro ativo de metaloenzimas que, por ser biologicamente

favorável sua interconversão entre as formas Cu(I) e Cu(II), facilita o transporte de elétrons e oxigênio (OSREDKAR e SUSTAR, 2011).

As enzimas são catalisadores biológicos altamente especializados. Excetuando-se alguns RNAs, todas as conhecidas são proteínas, fundamentais para que biorreações ocorram a uma taxa suficiente para a manutenção de todo o sistema vivo (LEHNINGER et al., 2008). De acordo com suas características e estruturas do centro ativo, as metaloenzimas de cobre podem ser classificadas conforme Quadro 2 (AGUILERA et al., 2013). A Figura 4 mostra a esfera de coordenação de cada tipo.

Quadro 2 – Classificação das metaloenzimas de cobre, características, atuação, esfera de coordenação e geometria da molécula

Tipo	Características relevantes	Atuação	Esfera de coordenação	Geometria da molécula
I	Na forma oxidada apresenta cor azul intensa associada a uma banda de transferência de carga em 600 nm do enxofre da cisteína para o centro de Cu <sup>2+</sup> .	Transferência de elétrons.	Constituída de dois nitrogênios doadores de elétrons de dois resíduos de histidina, enxofre oriundo de um resíduo de cisteína e um enxofre fracamente coordenado de um resíduo de metionina.	Tetraédrica distorcida
II	A forma oxidada destas enzimas gera uma coloração azul clara associada à transição d-d do complexo de Cu(II).	Catálise e reatividade redox.	Átomos de oxigênio e/ou nitrogênio.	Quadrado-planar ou tetraédrica distorcida
III	Centro ativo composto por dois íons cobre.	Ativação de O <sub>2</sub> para transporte e oxigenação.	Três histidinas para cada íon.	Trigonal planar

Fonte: adaptado de Koval et al. (2006).

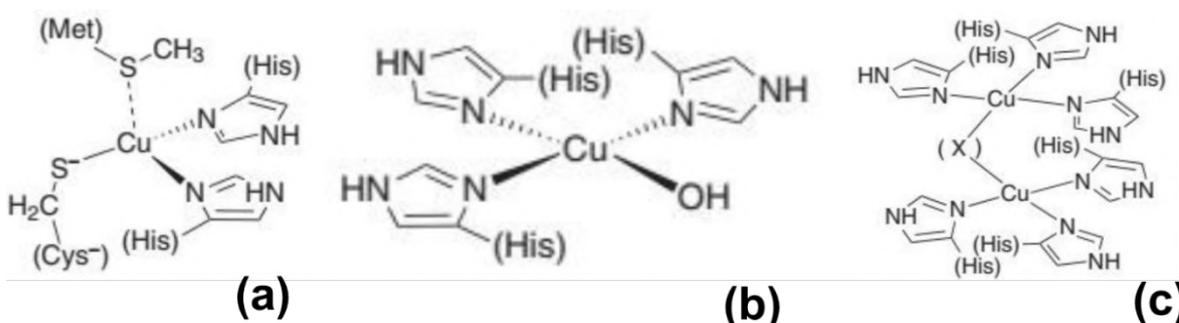


Figura 4. Esfera de coordenação geral de uma enzima do tipo (a) I, (b) II e (c) III. Fonte: Kaim et al. (2013).

Metaloenzimas de cobre e de ferro costumam desempenhar funções semelhantes nos mais variados organismos vivos. Assim, o Quadro 3 apresenta algumas enzimas de cobre, tipo de centro, suas funções e enzimas de ferro com a mesma função.

Quadro 3 – Enzimas de cobre, tipo de centro, função e enzima de ferro com função semelhante

Função	Enzima	Tipo de centro	Enzima de ferro semelhante
Transferência de elétrons ( $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + e^-$ )	Plastocianina	1 tipo I	Citocromos
	Azurina	1 tipo I	
Oxidases “azuis” ( $\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ )	Lacase	1 tipo I	Peroxidases ( <i>não heme</i> )
	Ascorbato oxidase	2 tipo I	---
	Ceruloplasmina	2 tipo I	---
Oxidases “não azuis” ( $\text{O}_2 \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O}_2$ )	Amino oxidase	1 tipo II	Peroxidases ( <i>heme</i> )
Monooxigenase ( $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{substrato oxidado}$ )	Dopamina $\beta$ -monooxigenase	8 tipo II	---
	Tirosinase	2 tipo III	Metano monooxigenase ( <i>não heme</i> )
Dioxygenases ( $\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{substrato oxidado}$ )	Quercetase	2 tipo II	Catecol dioxygenase ( <i>não heme</i> )
Transporte de oxigênio	Hemocianina	2 tipo III por n	Hemoglobina ( <i>heme</i> )
Funções no ciclo do nitrogênio	Nitrito redutase	3 tipo I, 3 “tipo II”	Nitrito redutase ( <i>heme</i> )

Fonte: adaptado de Kaim et al. (2013).

### 3.2.2 Catalase

O peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) é um composto extremamente versátil. Como oxidante, é superior ao permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) ( $E_0 = 1,7 \text{ V}$ ) e ao cloro ( $\text{Cl}_2$ ) ( $E_0 = 1,4 \text{ V}$ ) mas, a depender do pH, pode atuar também como agente redutor, conforme às Equações (1) e (2), respectivamente (MATTOS et al., 2003). Sua decomposição ocorre conforme a Equação (3) (RODWELL et al., 2017; MATTOS et al., 2003).



O  $\text{H}_2\text{O}_2$  é, também, metabólito natural em muitos organismos vivos (MATTOS et al., 2003) e, devido a sua vida longa e reatividade elevada, pode reagir com metaloproteínas de Fe(II) ao atravessar camadas lipídicas, gerando radicais hidroxila

que são tóxicos às células. Apesar disso, a presença de metaloenzimas como as catalases pode ser interessante para contornar este quadro.

Dentre as enzimas que possuem sítio ativo metálico, as catalases pertencem ao grupo das oxirredutases especializadas em catalisar a decomposição do  $H_2O_2$  e são encontradas em organismos aeróbicos como bactérias, plantas e animais (MATOS, 2011; RODWELL et al., 2017). São conhecidas duas famílias de catalase, uma composta pelo grupo *heme* e outra de estrutura *não heme* (ZAMOCKY et al., 2008), conforme é possível verificar na Figura 5.

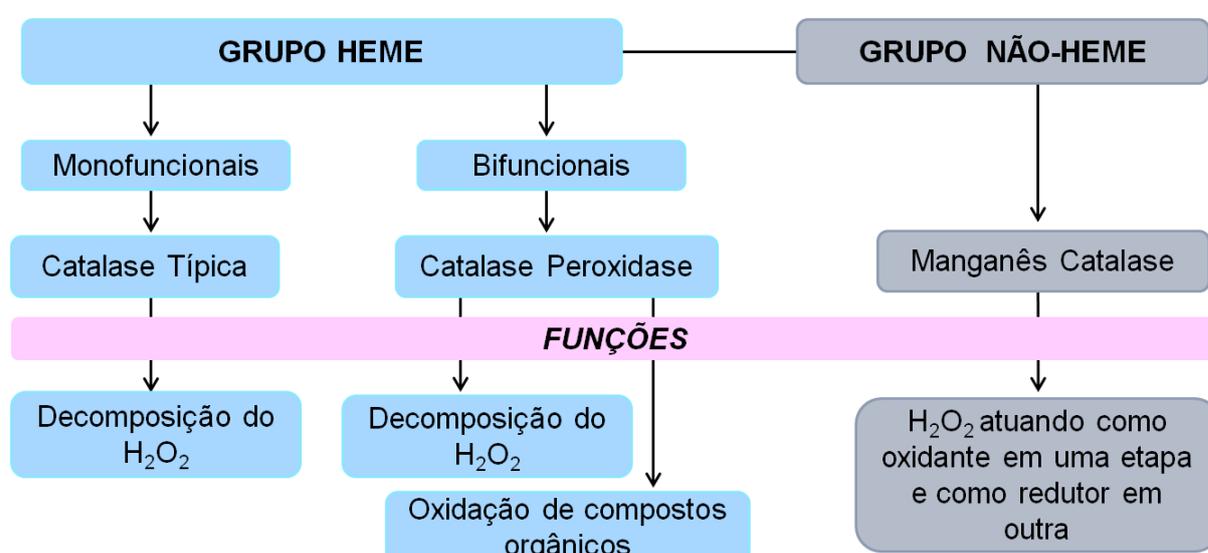


Figura 5. Famílias de catalases e suas funções. Fonte: Zamocky et al. (2008).

As catalases conhecidas como Catalase Típica ou Catalase Peroxidase são compostas pelo grupo *heme*. Suas principais diferenças residem no fato de que a Típica (encontrada no sangue, rins, mucosas, medula óssea e fígado) é monofuncional, realizando apenas a decomposição do  $H_2O_2$ , enquanto que a Peroxidase (presente no leite, leucócitos e plaquetas) é bifuncional, sendo responsável tanto por essa função, quanto pela redução de peróxidos visando a oxidação de substâncias orgânicas (ZAMOCKY et al., 2008).

Da família que possui estrutura *não heme*, a Manganês Catalase (Mn-Catalase) (encontrada em procariontes como as bactérias) têm sítio ativo composto por íons de manganês e, inicialmente, foi denominada como uma pseudo-catalase devido ao fato de não apresentar grupamento *heme* em sua estrutura (ZAMOCKY et al., 2008).

Vale ressaltar que as enzimas com grupamento *heme* possuem alta atividade catalítica. Apesar disso, Mn-Catalases podem atuar como eficientes modelos para a concepção de catalisadores com objetivos na diminuição de rejeitos ambientais, por exemplo (ALFONSO-PRIETO et al., 2009). As Figuras 6 e 7 apresentam as estruturas da Catalase Típica, uma catalase *heme*, e do sítio ativo da Mn-Catalase, uma catalase *não heme*.

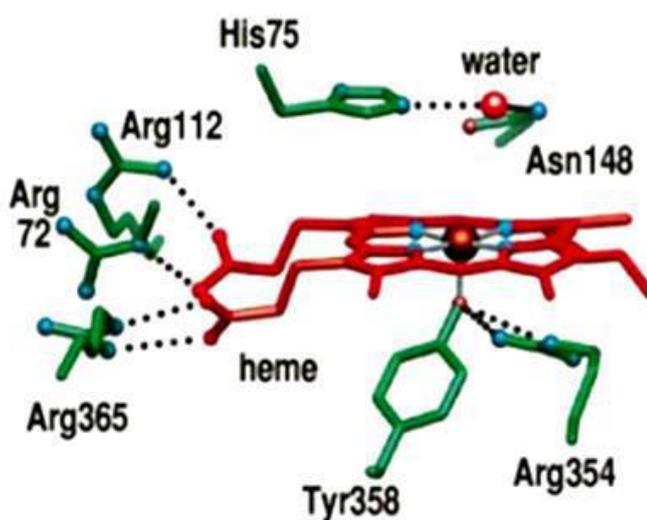


Figura 6. Sítio ativo da catalase de ferro humana, uma catalase *heme*. Fonte: Putnam et al. (2000).

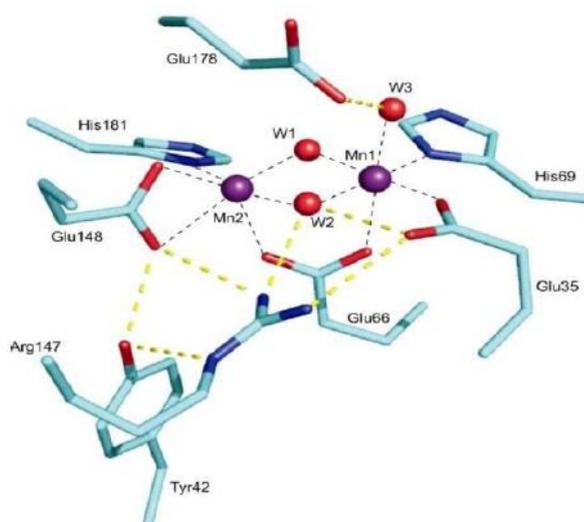


Figura 7. Sítio ativo da Mn-Catalase de *Lactobacillus plantarum*, uma catalase *não heme*. Fonte: Barynin et al. (2001).

### 3.2.3 Complexos de cobre(II) miméticos à catalase

Também chamados de bioinspirados, os biomiméticos são compostos de extrema importância do ponto de vista da reprodução de características de sistemas complexos como as enzimas. Num geral, suas simplicidades e baixos pesos moleculares são vantajosos para o estudo da função ou estrutura, bem como os mecanismos e processos de substâncias naturais, com pouca susceptibilidade a questões de temperatura e pH (MATOS, 2011; KAIM et al., 2013).

O uso de compostos como os de coordenação como miméticos a enzimas é de grande relevância, basicamente, pela susceptibilidade menor deles a condições pH e temperatura, por exemplo, com relação a sistemas biológicos mas, principalmente, devido ao custo elevado de produção dessas.

A Mn-Catalase possui sítio ativo binuclear de manganês que mostra grande eficiência na decomposição do  $H_2O_2$ , por analogia, complexos sintéticos com estrutura contendo centro metálico de manganês acabam por ser o foco de muitos grupos de pesquisa ao longo dos anos (BUSSI, 2014; NORITAKE et al., 2013).

Dentre as características que precisam ser avaliadas para que um composto de coordenação seja considerado um biomimético, o ambiente de coordenação, os potenciais redox e estados de oxidação durante o ciclo catalítico são as mais importantes por influenciarem na atividade catalítica (BUSSI, 2014).

Num geral, complexos com sítios binucleares de manganês têm sido destaque na reprodução do sítio ativo da enzima, enquanto que tanto estes quanto mononucleares têm apresentado boa atividade na degradação do  $H_2O_2$  (BUSSI, 2014, NORITAKE et al., 2013).

Além dos complexos de manganês, vários outros com sítios metálicos diferentes vêm sendo sintetizados buscando mimetizar a atividade de catalase. Destes, podemos destacar os de cobre por apresentarem atividade catalítica considerável (MATOS, 2011), o que justifica a ampla reportagem dos mesmos na literatura (PIRES et al., 2015; KAIZER et al., 2006; NATH et al., 1993; DEDE et al., 2009).

Entre os trabalhos mais relevantes, Dede et al. (2009) estudou a degradação de  $H_2O_2$  catalisada por 20 complexos de Cu(II), homo e heteronucleares com um ligante do tipo base de Schiff (ligante que apresenta grupo funcional contendo ligação

dupla carbono-nitrogênio com nitrogênio ligado ao grupo alquil ou aril), relatando que todos os compostos apresentaram atividade catalítica.

Pires et al. (2015) sintetizaram, caracterizaram e avaliaram a atividade de catalase tanto de um complexo mononuclear de Cu(II) quanto de um de Co(II) e um de Ni(II) com o ligante 1,3-bis[(2-aminoetil)amino]-2-propanol, concluindo que o complexo de Ni(II) foi o que apresentou melhor resultado, seguido do de Cu(II) e, de acordo com eles, este foi o primeiro complexo de Ni(II) com expressiva atividade de catalase.

Kaizer et al. (2006) estudaram a atividade do Cu[(N-N-ácido benzilantranílico)<sub>2</sub>(1,10-fenantrolina)], obtendo uma constante de eficiência  $k_{cat}/K_M$  de  $1,27 \text{ L s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , uma das mais altas para complexos de cobre(II) até então relatadas.

Já Nath e colaboradores (1993) apresentaram um estudo com três complexos de cobre(II) com os ligantes salicilidenoglicina, salicilideno-L-valina e salicilideno-L-metionina, que também apresentaram bons resultados frente à degradação do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , podendo ser considerados bons miméticos à catalase e também relevantes do ponto de vista da química bioinorgânica.

### 3.3 A INDÚSTRIA TÊXTIL

#### 3.3.1 Beneficiamento têxtil

O beneficiamento têxtil pode ser dividido em três grandes etapas: preparação, tingimento e/ou estampagem e o acabamento. A cadeia de produção começa pela seleção do substrato têxtil a ser utilizado, que pode ser de origem natural ou sintética. Este, pós fiação, vai passar por operações como engomagem, desengomagem, lavagem, branqueamento e mercerização antes das etapas posteriores (SIDDIQUE et al., 2017; YASSEN e SCHOLZ, 2019).

O tingimento e a estampagem dos tecidos podem ocorrer de maneira individual ou conjunta. No caso do tingimento, estes costumam empregar corantes têxteis mas, quando se opta por uma estampagem, utilizam-se pigmentos fixados com o auxílio de resinas (SIDDIQUE et al., 2017; YASSEN e SCHOLZ, 2019, HOLKAR et al., 2016). A peça quando sai dessa etapa passa, finalmente, pelo acabamento responsável por

melhorar, principalmente, a aparência do produto para uso final (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

De forma geral, grandes quantidades de água são requeridas no processamento têxtil, gerando grandes volumes de composição variada de efluente (SIDDIQUE et al., 2017). Estes efluentes serão enviados para uma estação de tratamento de efluentes (ETE). Na Figura 8 é apresentado um fluxograma típico para o beneficiamento da indústria têxtil. O Quadro 4 apresenta alguns aspectos sobre as etapas principais envolvidas.

Quadro 4 – Principais etapas e operações envolvidas no beneficiamento têxtil

<b>Etapas</b>	<b>Operação</b>	<b>Aspectos importantes</b>	<b>Principais poluentes</b>
Preparação	Escolha do substrato têxtil	Responsável pela escolha de uma fibra natural (lã, algodão) ou sintética (náilon, poliéster)	---
	Engomagem	Um dos mais complexos da cadeia. Interfere diretamente na próxima etapa. Nela, utilizam-se gomas próprias para cada fio geralmente goma de fécula de mandioca ou sintéticas) que, quando usadas nos tecidos, aumentam sua resistência mecânica, conseguindo melhor estiramento do tecido a ser trabalhado.	---
	Tecelagem e chamuscagem	Tecido passa por chamas para queima das fibrilas e sujeiras existentes, melhorando sua aparência visual,	---
	Desengomagem	Responsável por remover a goma adicionada anteriormente. Pode ser feita por via enzimática ou oxidativa. A vantagem da via oxidativa é que torna desnecessário o cozimento e o alvejamento.	Goma, enzimas, amido e ceras.
	Cozimento/Purga	Visa eliminar gorduras, resinas e afins.	Gorduras, resinas, etc.
	Alvejamento/Branqueamento	Utilização de produtos químicos como hipoclorito de sódio ou peróxido de sódio a fim de preparar o material para os processos posteriores. Visa trazer ao material uma coloração menos amarelada e mais homogênea. São usados produtos auxiliares como ácidos	Peróxido de hidrogênio, estabilizados orgânico, silicato de sódio, etc.

		sulfúrico ou clorídrico, soda cáustica e surfactantes.	
	Mercerização	Processo usado para aumentar a absorção dos corantes na próxima etapa.	---
	Secagem	Secar o material que vai seguir para tingimento ou estampagem.	---
Tingimento/Tinturaria		Uso de corantes têxteis para dar cor à fibra.	Cor, sais, surfactantes, metais, álcalis ou ácidos.
Estampagem/Estamparia		Aplicação de pigmentos com o objetivo de dar cor apenas à face do tecido. Utilizam-se resinas para auxiliar.	Cor, solventes e metais.
Acabamento		Utilização de processos mecânicos ou químicos na fibra, fio ou tecido que melhorem sua estrutura, deixando o mesmo pronto para o uso final, tais como a ramagem, a sanforização e a calandragem.	Resinas, ceras, solventes e amaciadores.

Fonte: adaptado de Holkar et al. (2016), Martins (1997), EPA (1997).

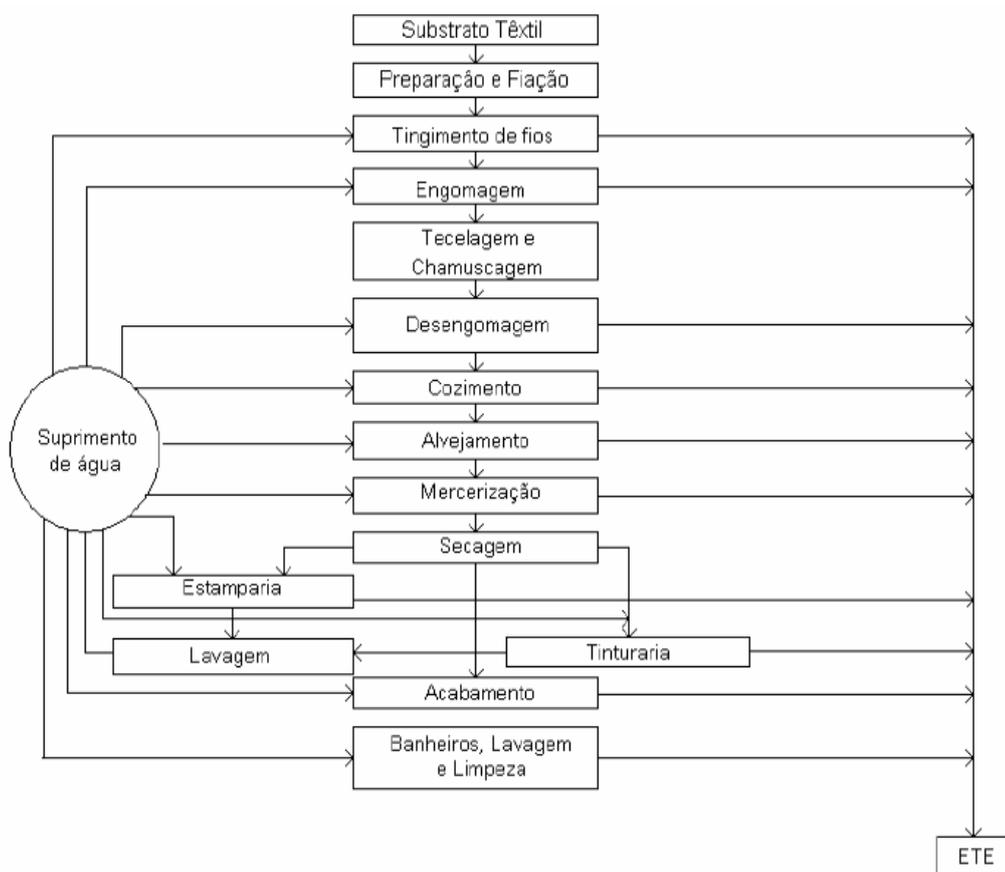


Figura 8. Fluxograma do típico para o beneficiamento da indústria têxtil. Fonte: Braille e Cavalcanti (1993).

### 3.3.2 Classificação de corantes têxteis

A indústria têxtil existe há mais de 4000 anos, porém a variedade de cores é bem mais recente e se deu já no século XXI devido aos produtores de pigmentos e corantes (BENKHAYA et al., 2020). Os corantes se diferem dos pigmentos por serem compostos orgânicos sintéticos oleosos ou hidrossolúveis, enquanto os pigmentos são insolúveis, permanecendo em forma de partículas (ORTEGA et al., 2020).

No tingimento de fibras são utilizados os mais variados corantes orgânicos. Estes são substâncias capazes de absorver parte do espectro visível por possuírem em suas estruturas um grupo cromóforo responsável pela cor (BENKHAYA et al., 2020). Um grupo funcional dito auxocromo permite a fixação e pode modificar sua cor (ASPLAND, 1992; BELTRAME, 2000), sendo o restante da molécula a matriz (LAURENT et al., 2010).

Dentre os requisitos para um bom corante, destacam-se a distribuição uniforme, estabilidade e elevado grau de fixação (CARREIRA, 2006). Mais de 10000 são utilizados para o tingimento das fibras (SALVADOR, 2011), sendo cerca de 8000 corantes sintéticos quimicamente diferentes listados no Color Index (C.I.) (CLARIANT, 2016) sob 40000 nomes comerciais, classificados com um nome de código indicando sua classe, cor e número do pedido.

Conforme a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT), a cadeia produtiva do setor têxtil no Brasil abrange da produção de fibras, fiação, tecelagem, malharia, acabamento até a confecção de vestuário (ABIT, 2017). Esta indústria possui importância significativa na economia brasileira, possuindo 25,2 mil empresas formais em todo o país, gerando 16,7% dos empregos e 5,7% do faturamento da indústria de transformação, com faturamento de US\$ 48,3 bilhões em 2018 (ABIT, 2019).

A Tabela 1 apresenta a classificação dos corantes existentes quanto à sua fixação, principais características, aplicação, fixações típicas e poluentes associados.

Tabela 1 – Classificação, principais características, fixação típica e poluentes associados

<b>Classe</b>	<b>Principais características</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Fixação típica (%)</b>	<b>Poluentes associados</b>
Ácidos	Possuem em sua estrutura grupamentos sulfônicos (SO <sub>3</sub> H e SO <sub>2</sub> H). Solúveis em água.	Fibras nitrogenadas como o couro, a seda, a lã, e	80-93	Cor, corantes não fixados e ácidos orgânicos.

Básicos	Possuem o grupamento amino (NH <sub>2</sub> ) em sua estrutura, apresentando cores bastante vivas.	algumas fibras acrílicas. Lã, seda, fibras acrílicas e acetato de celulose.	97-98	Dispersantes, sal, retardantes e ácidos orgânicos.
Cuba (ou à tina)	Possuem o grupo cetônico (>C=O) em suas estruturas. Costumam ser divididos em indigóides e antraquinônicos. Insolúveis em água.	Só aplicados pós redução em solução alcalina.	80-95	Cor, agentes oxidantes e redutores, álcalis.
Diretos	Corantes aniônicos, solúveis em água.	Algodão e celulose.	70-95	Cor, corante não fixado, fixadores, sal, antiespumantes, surfactantes, agentes catiônicos, retardantes e igualizantes.
Dispersos	Insolúveis em água, com afinidade com uma ou mais fibras hidrofóbicas, sendo aplicados com agentes dispersantes.	Náilon, triacetato, acrílicos e poliéster.	80-90	Cor, ácidos orgânicos, fosfatos, antiespumas, dispersantes, lubrificantes e agentes igualizantes.
Reativos	Apresentam grupamento azo (-N=N-) em suas estruturas. Altamente solúveis em água.	Celulose e algodão.	60-90	Cor, corantes hidrolisados, sal, álcalis, antirredutores, surfactantes e antiespumantes.
Sulfurosos	Derivados de ácido tiosulfônico, Insolúveis em água, boa solidez à luz e lavagem, pouco resistente ao cloro.	Fibras celulósicas.	60-70	Cor, agentes oxidantes e redutores, sal, álcalis e corantes não fixados.

Fonte: CETESB (2009), Fonseca (2003), Guaratini e Zanoni (2000).

Como é possível observar na Tabela 1, nenhuma classe é totalmente inserida na fibra, o que faz com que parte considerável esteja no efluente, gerando impactos ambientais se descartado sem tratamento adequado. É estimado que para cada quilo de tecido, 150 litros de água são necessários, dos quais cerca de 132 litros são descartados como efluente líquido (LEÃO et al., 2002).

Com relação aos corantes reativos, data de 1956 a realização de sua primeira síntese, quando descobriram que os mesmos podiam ser aplicados em várias fibras além do algodão, formando uma ligação bastante estável com as mesmas. Nestes corantes, o grupamento cromóforo é o azo (-N=N-), responsável pela cor do

tingimento, sendo a parte reativa responsável por ligar a fibra e o corante (ASPLAND, 1992).

A não fixação por completo dos mesmos à fibra ocasiona na geração de um efluente com alto teor de matéria orgânica, fortemente colorido e com baixa biodegradabilidade, (LUNA et al., 2014; DE SOUZA e PERALTA-ZAMORA, 2005; NEAMTU et al., 2002) não sendo facilmente tratados por métodos convencionais (TEMESGEN et al., 2018).

A falta de um tratamento adequado de efluentes desta indústria pode modificar sobremaneira o ecossistema, causando distúrbios na dinâmica biológica por diminuir a transparência e penetração de radiação solar nas águas, além de possuir efeitos sobre a saúde humana devido a propriedades cancerígenas (KUNZ et al., 2002; CISNEIROS et al., 2002).

### **3.3.3 Legislação e processos empregados no tratamento de efluentes têxteis**

A Resolução CONAMA 357/2005 instituiu que, para lançamentos em águas doces nas classes 2 e 3, destinadas ao abastecimento para consumo humano (após tratamento), à proteção das comunidades aquáticas, à recreação, à irrigação, à pesca amadora e à dessedentação de animais, não é permitida a presença de corantes artificiais que não possam ser eliminados por coagulação, sedimentação e filtração convencional (BRASIL, 2005).

Quanto a lançamentos em águas salinas, num geral, e doces do tipo classe 1, ainda de acordo com a CONAMA 357/2005, os corantes provenientes de fontes antrópicas devem ser virtualmente ausentes, assim como as salobras não devem possuir substâncias que produzam cor (BRASIL, 2005).

A Resolução CONAMA 430/2011 instituiu que o lançamento de efluentes não pode alterar a cor natural do corpo receptor de águas (BRASIL, 2011). Além disso, identificou que os lançamentos indiretos devem seguir normas ou outras formas de disposição do órgão ambiental competente e/ou diretrizes da operadora de tratamento de esgoto sanitário atuante, em caso de inexistência de legislação, sendo vedado o lançamento de poluentes orgânicos persistentes nos corpos d'água.

Para se adequar ao que a legislação requisita, torna-se necessário tratamento adequado dos efluentes da indústria têxtil. Quanto aos tratamentos empregados no

tratamento de efluentes, estes são, convencionalmente, classificados como primários, secundários e terciários (BELTRAME, 2000), possuindo funções bastante definidas:

- Tratamento primário: geralmente usado para remover parte dos sólidos suspensos e da matéria orgânica. Como exemplos desses processos, podem ser citados a decantação/sedimentação, coagulação/floculação e a flotação;
- Tratamento secundário: usado para a remoção de demais sólidos suspensos que sobraram do tratamento primário, bem como a matéria orgânica biodegradável. Como exemplos desses processos, podem ser citados os filtros biológicos e lodos ativados;
- Tratamento terciário: costumam ser usados para fazer um ajuste no que sobrou de matéria orgânica, de modo a ser possível o reuso da água. Os mais populares exemplos são os processos de separação por membranas e os oxidativos avançados como o Fenton, a fotoperoxidação e a fotocatalise heterogênea.

Os processos utilizados em tratamentos de efluentes têxteis podem ser físicos, químicos ou biológicos. Os físicos, geralmente, envolvem transferência de fase do poluente, sendo mais conhecidos a filtração, a adsorção, a sedimentação e a flotação (FURLAN, 2008). Destes, a adsorção atraiu atenção significativa devido à sua maior eficiência de descoloração para águas residuais contendo uma variedade de corantes (HOLKAR et al., 2016).

Quanto aos processos químicos, estes costumam estar associados a físicos ou biológicos, sendo um dos mais famosos a coagulação, baseada na adição de um produto químico com metal de valência elevada em sua estrutura (coagulante), capaz de desestabilizar as cargas do sistema em que o corante está presente, formando um lodo que precisa ser removido por sedimentação ou flotação (KUNZ et al., 2002).

Os processos biológicos podem ser aeróbios e anaeróbios ou mistos. Em especial, os corantes reativos dificilmente são removidos por processos deste tipo (CARREIRA, 2006), apresentando como desvantagem a geração de lodo e consumo alto de energia (caso aeróbio). A motivação para o estudo de processos deste tipo reside no fato de serem ecológicos, não produzirem metabolitos perigosos e o menor consumo de água comparados com métodos físicos/oxidação (HAYAT et al., 2015).

Além dos processos citados, a literatura apresenta processos baseados em culturas fúngicas, algas (HALKAR et al., 2016), bem como a possibilidade de processos combinados (KUNZ et al., 2002). A vantagem de utilizar processos combinados está na possibilidade de aumentar a eficiência do processo.

Kunz et al. (2002) ressaltam que, em geral, na indústria têxtil os processos de tratamento fundamentam-se na operação de sistemas físico-químicos integrados com processos biológicos, tipicamente precipitação-coagulação com lodos ativados, apresentando remoção de aproximadamente 80% da carga inicial de corantes, o que pode ser considerada uma eficiência relativamente alta.

Em seu trabalho, Metcalf e Eddy (1991) apud Kunz et al. (2002) apresentam o esquema de uma estação de tratamento de efluentes utilizando lodos ativados tipicamente empregada para o tratamento de efluente têxtil. A Figura 9 apresenta este esquema.

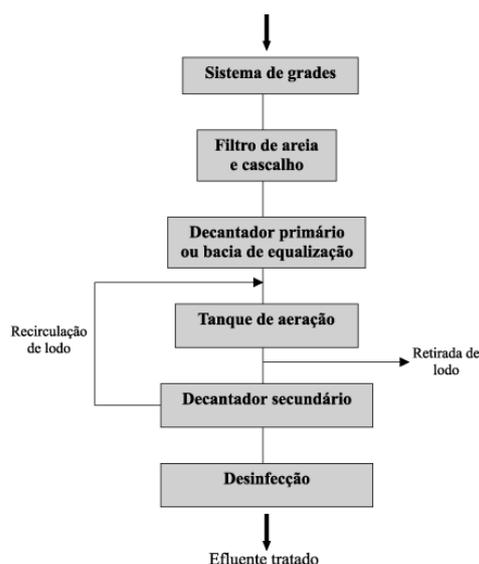


Figura 9. Esquema de uma estação de tratamento de efluentes utilizando lodos ativados, tipicamente empregada para o tratamento de efluente têxtil. Fonte: Kunz et al. (2002).

Os processos oxidativos avançados (POAs) são uma opção vantajosa para solucionar o problema da degradação de efluentes têxteis, porém, devido ao destaque recebido na atualidade e por ser um tópico de relevância no presente trabalho, serão tratados individualmente na próxima sessão.

## 3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

### 3.4.1 Fundamentos

Comumente, os POAs podem ser entendidos como processos baseados na geração de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) que, em condições ótimas, podem ser usados para a mineralização completa dos mais diversos contaminantes presentes no solo e efluentes à água, dióxido de carbono e íons inorgânicos em tempos relativamente curtos (MALATO et al., 2002; RIBEIRO, 2012).

O conceito de POA foi estabelecido em 1987 (GLAZE et al., 1987). Entre outras, sua utilização pode representar a solução para efluentes complexos, devido ao alto poder oxidante dos  $\bullet\text{OH}$ , extrema reatividade e baixa seletividade (MALATO et al., 2002), destruindo os poluentes ao invés de transferi-los de fase (HASSEMER, 2006).

Legrini et al. (1993) apontam que os  $\bullet\text{OH}$  ( $E_0 = 2,8 \text{ V}$ ) têm potencial de oxidação inferior apenas ao flúor (F) ( $E_0 = 3,03 \text{ V}$ ) (Tabela 2). É geralmente formado em reações resultantes da combinação de oxidantes como ozônio e peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores (NOGUEIRA et al., 2007).

Tabela 2 - Potencial de oxidação de diferentes oxidantes

Agente oxidante	Potencial de oxidação (V)
Flúor (F)	3,03
Radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ )	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio ( $\text{O}_3$ )	2,07
Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	1,78
Radical hidroperoxila ( $\bullet\text{HO}_2$ )	1,70

Fonte: adaptado de Legrini et al. (1993).

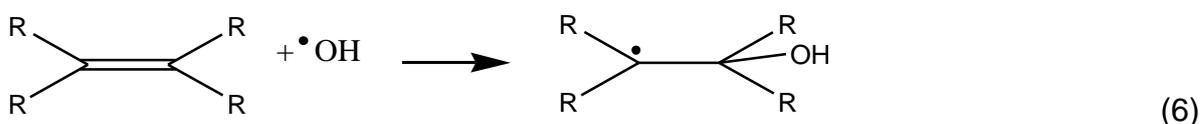
A reação dos  $\bullet\text{OH}$  com os compostos orgânicos vai depender da estrutura do contaminante, concentração do substrato ou mesmo a recalcitrância (BRITO e SILVA, 2012). Abstração de hidrogênio, adição eletrofílica e transferência eletrônica são as principais reações que podem ocorrer. Sobre elas (NOGUEIRA et al., 2007):

- *Abstração de hidrogênio*: geralmente ocorre com hidrocarbonetos alifáticos. Os  $\bullet\text{OH}$  formados oxidam compostos orgânicos por retirada de hidrogênio (Equação 4). Os radicais orgânicos formados ( $\text{R}\bullet$ ) sofrem adição de oxigênio

molecular, formando radicais peróxido (Equação 5), intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando à degradação do contaminante.



- *Adição eletrofílica:* geralmente ocorre em hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos. Os  $\bullet OH$  formados são adicionados à estrutura do poluente (Equação 6), em seguida, os radicais secundários formados podem novamente reagir com outros  $\bullet OH$  disponíveis, ou outros compostos, seguindo uma série de reações em cadeia, até cessar os  $\bullet OH$  disponíveis no sistema.



- *Transferência eletrônica:* ocorre quando as reações anteriores são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados e, num geral, leva os  $\bullet OH$  a íons hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) (Equação 7).



O menor consumo de energia frente a outras técnicas, a mineralização completa de poluentes ao invés de só mudá-los de fase (HASSEMER, 2006; MORAVIA, 2010) como ocorre em processos adsortivos (HUANG, 1993) e o fato de não adicionarem toxicidade ao efluente, uma vez que os  $\bullet OH$  só existem enquanto ocorre o processo de oxidação, indo a íons  $\text{OH}^-$ , que podem ser combinados com íons  $\text{H}^+$  (LIMA, 1998), são as principais vantagens destas tecnologias.

Dentre os sistemas típicos de POAs, existem processos homogêneos e heterogêneos, com e sem o uso de radiação. O Quadro 5 resume os principais existentes. Quanto à classificação, processos homogêneos são caracterizados pela formação de uma única fase, enquanto os heterogêneos formam sistemas polifásicos.

Quadro 5 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados

<b>Sistemas Homogêneos</b>	<b>Com irradiação</b>
	$\text{O}_3/\text{UV}$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UV (Foto-Fenton)
	Feixe de elétrons
	<b>Sem irradiação</b>
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>
	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (reação de Fenton) ou Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Fenton- <i>like</i> )
<b>Sistemas Heterogêneos</b>	<b>Com irradiação</b>
	TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV
	TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	<b>Sem irradiação</b>
	Eletro-Fenton

Fonte: adaptado de Huang et al. (1993).

O emprego de POAs pode ser realizado de maneira isolada ou em combinação com outras tecnologias, diminuindo o custo total. O primeiro caso é adequado para efluentes com carga orgânica baixa ou cujo tratamento convencional seja difícil (TEIXEIRA, 2002). Já o segundo quando os efluentes possuem alto grau de poluição, visando apenas uma oxidação parcial para que as substâncias possam ser eliminadas por processos biológicos ou físico-químicos convencionais (KUNZ et al., 2002).

### 3.4.2 POAs baseados em metais de transição

Data de 1894 o primeiro registro de uma oxidação catalítica utilizando Fe<sup>2+</sup> (íons ferrosos) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> desenvolvida por H.J.H. Fenton (HUANG et al., 1993). Tratava-se da oxidação do ácido málico que, 40 anos após, passou a ser conhecida como reação de Fenton, uma reação espontânea que ocorria conforme a Equação 8 (HABER e

WEISS, 1934). A partir da década de 60 passou a ser aplicada como um POA para a destruição de orgânicos recalcitrantes (NEYENS e BAEYENS, 2003).



Além da reação descrita na Equação 8, há possibilidades de reações de “sequestro” de  $\bullet OH$  (Equações 9 e 10) pelos íons  $Fe^{2+}$  ou o  $H_2O_2$  presentes, diminuindo a eficiência do processo, bem como reação de Fenton-*like* (Equações 9 e 12), que ocorrem em menor proporção devido ao fato de a cinética de redução do  $Fe^{3+}$  ser mais lenta que a oxidação do  $Fe^{2+}$  (GARCÍA-MONTAÑO et al., 2006; PIGNATELLO, 1992), mas são interessantes por promoverem uma continuação da reação de Fenton.



Algumas variedades do processo utilizam radiação ultravioleta (UV) combinada com os reagentes de Fenton ou, até mesmo, a luz solar. Este processo é conhecido como foto-Fenton, e é mais eficiente por reduzir a formação de complexos, bem como o aumento de  $\bullet OH$ , favorecendo a oxidação (NOGUEIRA et al., 2007). Seus custos tendem a ser reduzidos por permitir uso de menor concentração de fontes de ferro e uma luz natural, no segundo caso (GARCÍA-MONTAÑO et al., 2006), além de ser ambientalmente amigável.

Outras possibilidades envolvem a utilização do Fenton e foto-Fenton utilizando complexos de ferro na degradação de contaminantes, principalmente em reações foto-Fenton. Esta tem sido destacada como vantajosa devido a estabilidade do ferro em uma faixa mais ampla de pH em relação àquela na ausência de complexos (NOGUEIRA et al., 2007).

Dentre outras, a degradação de corantes por POAs baseados em compostos de coordenação tem sido bastante explorada. Ganha destaque o uso de complexos como o ferrioxalato, mas também são usados outros como o Fe(III)-salen, obtendo bons resultados ao empregar irradiação em conjunto (GAZI et al., 2010; MONTEAGUDO et al., 2008, DONG et al., 2007). Na presença de ferrioxalato, a geração de  $Fe^{2+}$  e a eficiência de absorção de luz aumentam, bem como ocorre a supressão de luz por intermediários (NOGUEIRA et al., 2007).

Há relatos na literatura de compostos de cobre e zinco sendo usados como potencializadores das reações de Fenton (CHAGAS et al., 2019), bem como o uso individual destes (FRIEDRICH et al., 2017). Complexos de cobre, níquel e cobalto são relatados na degradação de corantes (EI-BARADIE et al., 2014).

O uso de fontes de cobre associadas a peróxido de hidrogênio para a geração de  $\bullet\text{OH}$  caracteriza um processo chamado de POA cupro-Fenton (VALENZUELA et al., 2008). Similarmente ao processo Fenton convencional, este processo se desenvolve melhor em pHs inferiores a 4, quando a geração de  $\bullet\text{OH}$  é maior (JOHNSON et al., 1988), por mecanismo semelhante, como segue (Equações 13 a 15) (GOLDSTEIN et al., 1993; JOHNSON et al., 1988; NICHELA et al., 2013).



A degradação de vários corantes por processos que usam sais de cobre e peróxido de hidrogênio são descritas na literatura (AGUIAR e FERRAZ, 2007), tais como alaranjado de metila, vermelho de metila e alaranjado II (CHENG et al., 2014), poli B-411, remazol azul R, evans azul, alaranjado de metila 5 e azul reativo (SHAH et al., 2003).

São recentes os relatos do uso de complexos de cobre na literatura para esta aplicação porém, em geral, ocorre associada ao uso de luz (JAIN et al., 2019; WANG et al., 2015; HONG et al., 2014; JUN LI et al., 2014; WU et al., 2013), e/ou a ácidos orgânicos como os ácidos glucárico (VERMA et al., 2004). Dentre as vantagens de se utilizar complexos de cobre em POA associado a luz, ganha destaque sua eficiência em fotocatalise relatada por Luo et al. (2012) e Tasseroul et al. (2012).

Jun Li e colaboradores (2014) sintetizaram um complexo de cobre(II) com um ligante do tipo base de Schiff (salen, nesse caso) e obtiveram remoção de 64% da cor de uma solução de rodamina B em POA, aumentando para 89% quando empregou-se luz visível em conjunto com o complexo e o peróxido. Porém, não identificaram as concentrações utilizadas, bem como as condições experimentadas.

EI-Baradie et al. (2014), entre outros, sintetizaram e aplicaram três complexos de cobre(II) na degradação do corante índigo carmim, usado para o tingimento de calças *jeans*. Os complexos sintetizados obtiveram constantes de taxas entre 0,021 e 0,091  $\text{min}^{-1}$  na degradação de uma solução de  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  do corante, 0,02 g dos

catalisadores, 0,02 mol L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio e aos 30°C, mas sem remoções totais de corantes nos 30 minutos de ensaio realizado.

#### 4. METODOLOGIA

Todos os reagentes, solventes aplicados foram obtidos de fontes comerciais e usados sem tratamento prévio. Quanto à água utilizada, esta era deionizada em todas as etapas desenvolvidas.

##### 4.1 SÍNTESE DO COMPLEXO

A síntese do complexo de cobre(II) escolhido para o presente trabalho, o [Bis-N-(2-hidroxiethyl)salicilaldiminato]cobre(II) (massa molecular de 391,91 g mol<sup>-1</sup>), foi realizada *in situ*, e seguiu metodologia adaptada dos procedimentos realizados por Dey et al. (2002) e De et al. (1999), conforme segue.

O complexo (LCu) foi obtido utilizando-se um ligante (L) que foi preparado adicionando-se salicilaldeído, solubilizado em metanol, a uma solução da etanolamina (1:1) e que, ao serem misturados, ficaram sob agitação magnética por 2 horas. Fez-se, então, a adição de uma solução metanólica de acetato de cobre(II) monohidratado (Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) à anterior (1:2), obtendo-se uma solução verde escura, que permaneceu sob agitação magnética por mais 2 horas. A solução foi filtrada e mantida em repouso. Os cristais de cor verde-oliva foram recolhidos após três dias de repouso da solução sobre a bancada. A Figura 10 apresenta o esquema de síntese.

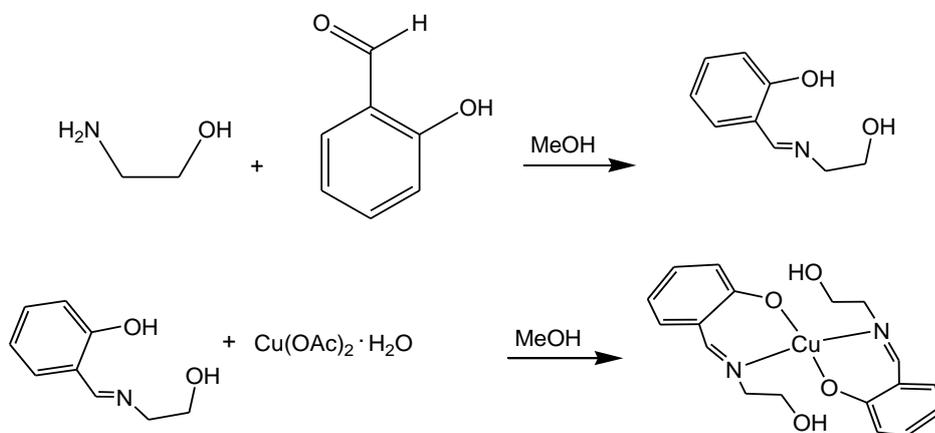


Figura 10. Esquema de síntese do LCu.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO

O complexo foi caracterizado a partir das técnicas de Espectroscopia no Infravermelho (IV), Espectroscopia Eletrônica no Ultravioleta-Vísivel (UV-vis), Espectroscopia no UV-vis por reflectância difusa, Difração de raios-X em monocristal (DRX), Voltametria Cíclica (VC), Ponto de Fusão (PF) e Condutividade Molar (CM). O Quadro 6 mostra resumo com as técnicas, algumas observações, equipamento utilizado e local onde foram obtidos os resultados.

Quadro 6 – Técnicas empregadas, observações, equipamento utilizado e local de obtenção dos resultados

<b>Técnica</b>	<b>Observações</b>	<b>Equipamento utilizado</b>	<b>Local de obtenção dos resultados</b>
IV	Absorção de ligações químicas específicas presentes no material. Processo de absorção da radiação por transições vibracionais. Leituras na região de 4000-400 $\text{cm}^{-1}$ em pastilhas de brometo de potássio (KBr).	Espectrofotômetro FT-IR Nicolet Magna-IR 760	Laboratório de Instrumentos e Pesquisas do Departamento de Química Inorgânica, IQ-UFRJ.
UV-vis	Absorção de grupos funcionais presentes nas moléculas em solução. Processo de absorção da radiação por transições eletrônicas. Análises realizadas na região de 200-900 nm em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm. Metanol espectroscópico foi utilizado para a diluição.	Espectrofotômetro Shimadzu UV-2600.	Laboratório de Instrumentos e Pesquisas do Departamento de Química Inorgânica, IQ-UFRJ.
UV-vis por reflectância difusa	Absorção de grupos funcionais presentes nas moléculas em estado sólido. Processo de absorção da radiação por transições eletrônicas. Análises realizadas na região de 200-900 nm usando pastilhas de $\text{BaSO}_4$ (sulfato de bário).	Espectrofotômetro Shimadzu UV-2600.	Laboratório de Instrumentos e Pesquisas do Departamento de Química Inorgânica, IQ-UFRJ.
DRX	Obtenção de dados sobre cristalinidade do material.	Difratômetro Bruker D8 Venture com radiação $\text{Mo K}\alpha$ ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ).	Laboratório Multiusuário de Cristalografia (LDRX), UFF.
VC	Voltamogramas obtidos em atmosfera de nitrogênio, utilizando como eletrólito suporte uma solução metanólica de hexafluorofosfato de Tetrabutilamônio (TBAPF <sub>6</sub> , 0,05 mol L <sup>-1</sup> ). Medidas realizadas na faixa de -1,5 V a +1,5 V, com	Potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 128N utilizando um sistema de três eletrodos: eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho, eletrodo de referência de $\text{Ag/AgCl/Cl}^-$ (3 mol L <sup>-1</sup> ) e eletrodo auxiliar de platina.	Laboratório de Química de Materiais Avançados, IQ-UFRJ.

	velocidade de varredura de 100 mV s <sup>-1</sup> .		
PF	Obtenção da temperatura onde o material sólido muda para a fase líquida.	Determinador de PF simples a seco da Fistom, modelo 430.	Laboratório do Grupo de Síntese de Biomiméticos do Departamento de Química Inorgânica, IQ-UFRJ.
CM	Medições de condutância resultantes da soma da contribuição individual de cada íon presente na solução. A concentração empregada na solução de complexo foi de 1,0 × 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> , em metanol.	Condutímetro microprocessado Analyser, modelo 650M.	Laboratório do Grupo de Síntese de Biomiméticos do Departamento de Química Inorgânica, IQ-UFRJ.

Vale ressaltar que parte da caracterização aqui apresentada foi desenvolvida em parceria com Santos (2017) e aceita para publicação em Revista sobre este material.

#### 4.3 CINÉTICA DE CATALASE

Foram realizados experimentos medindo-se o volume de oxigênio (O<sub>2</sub>) liberado, produto da reação, utilizando-se um Erlenmeyer lacrado de 25,0 mL que continha 5,0 mL de tampão CHES (concentração final 0,05 mol L<sup>-1</sup>) em pH 10, 0,7 mL de complexo (concentração final 7 × 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>) e volumes variando de 0,2 e 1,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (concentrações finais de 0,21 a 1,07 mol L<sup>-1</sup>), completando-se com água até um volume final de 10,0 mL, e estava conectada a uma bureta de 50,0 mL preenchida com água, que era deslocada com o desprendimento gasoso. A Figura 11 mostra um esquema do aparato utilizado. Os dados obtidos foram tratados por cinética de Michaelis-Menten, bem como por *fit* de Lineweaver-Burk, Hanes e de Carvalho, visando comparação.

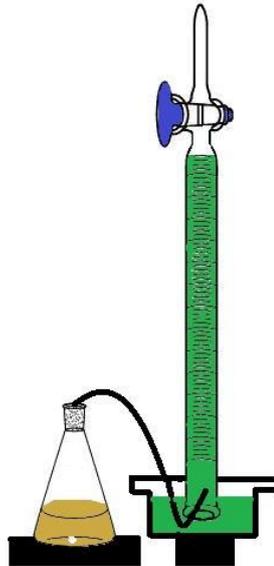
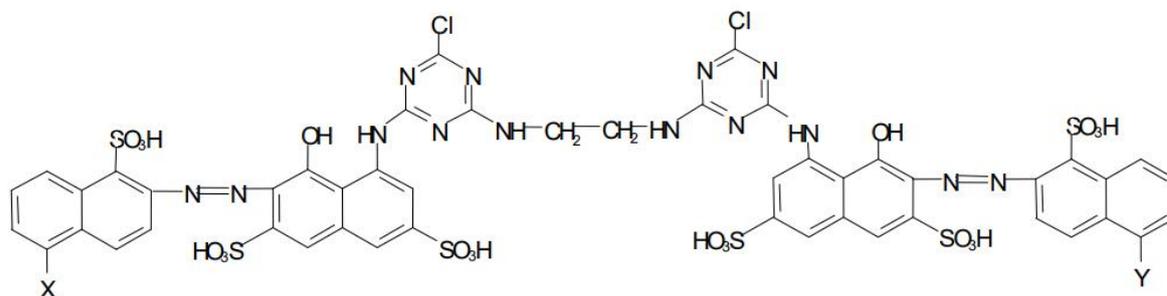


Figura 11. Esquema de aparato utilizado para medição do volume de O<sub>2</sub> liberado.

#### 4.4 ENSAIOS PRELIMINARES DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE

Os ensaios foram desenvolvidos em bécheres de 600,0 mL, utilizando um equipamento Jar Test, a uma velocidade de 200 rpm. Ao bécher era adicionado um volume de 300,0 mL de uma solução de 20 mg L<sup>-1</sup> do corante reativo vermelho Drimaren X-6BN (estrutura química na Figura 12), de onde eram retiradas alíquotas de volume igual ao de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que seria adicionado. Em seguida, 0,6 g de complexo (concentração final de 5,1 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>) era adicionado e agitado por 5 minutos quando, então, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> era adicionado, mantendo a agitação. As concentrações finais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizadas foram de 3,5 10<sup>-2</sup>, 0,11 e 0,18 mol L<sup>-1</sup>, que representam razões molares H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:LCu de 6,87, 20,60 e 34,33, respectivamente. Em tempos predeterminados, uma alíquota era retirada do meio, filtrada com um filtro seringa de 0,45 µm para remover o catalisador em solução e tinha sua absorvância medida em 516 nm, com o auxílio de um Espectrofotômetro UV-1800 Shimadzu UV. Foi escolhido o comprimento de onda de 516 nm por ser aquele onde a absorvância era máxima, obtida a partir da varredura de concentrações entre 5 e 100 mg L<sup>-1</sup> de corante (Figura A.1, Apêndice A). As concentrações de corante foram obtidas a partir de curvas analíticas relacionando concentração de corante e absorvância (Figura B.1, Apêndice B). Visando diminuir as concentrações dos reagentes e levantamento cinético, foi realizado novo ensaio com

a mesma concentração de corante, mas com concentrações finais de  $2,94 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $5,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de complexo (razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{LCu}$  de 57,65).



*Mistura de 3 moléculas: tipo 1:  $X=Y= \text{SO}_3\text{H}$ ; tipo 2:  $X= \text{SO}_3\text{H}$ ,  $Y= \text{H}$ ; tipo 3:  $X=Y= \text{H}$*

Figura 12. Estrutura química do corante Vermelho Drimarene X-6BN 150. Fonte: Araújo et al., 2006.

## 5. RESULTADOS

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO

Parte da caracterização aqui apresentada foi desenvolvida em parceria com Santos (2017) e aceita para publicação em Revista sobre este material.

#### 5.1.1 Espectroscopia no Infravermelho (IV)

A região do espectro mais comumente avaliada em análises de IV é a que corresponde ao IV-médio, localizada entre  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , justamente por ser esta a região onde ocorrem absorções de energia que provocam vibrações moleculares como estiramentos e deformações angulares características de grupos orgânicos relevantes, quando a luz eletromagnética incide sobre estes compostos (SILVERSTEIN et al., 2005; SKOOG et al., 2006).

A Figura 13 apresenta tanto os espectros no IV do ligante (L), quanto do complexo (LCu) em pastilhas de KBr.

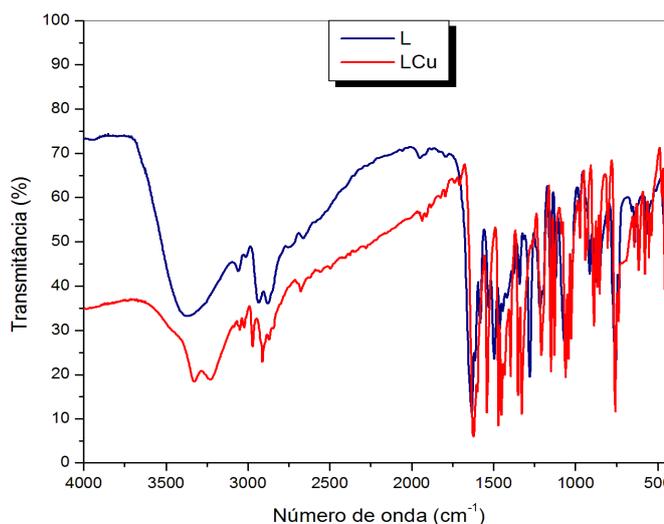


Figura 13. Espectros no IV para o ligante (L) e para o complexo (LCu) em pastilhas de KBr, entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

A análise dos espectros no IV (Figura 13), obtidos em pastilhas de KBr, mostraram bandas características dos grupos funcionais presentes no ligante, com algum deslocamento, o que pode ser atribuído a maior rigidez das ligações, pela influência da ligação dos átomos coordenantes (N, O) ao metal. As vibrações presentes podem ser do tipo estiramento ( $\nu$ ) ou deformação angular ( $\delta$ ), simétrica ( $s$ ) ou assimétrica ( $_{\text{assim}}$ ) (SILVERSTEIN et al., 2005).

A existência de uma banda entre 3374 e 3328  $\text{cm}^{-1}$  sugere a existência de um estiramento da ligação O-H de álcool na estrutura de ambos os compostos. Observaram-se bandas que podem ser relacionadas a estiramentos assimétricos do (-C-H) das metilenas, bem como uma fina e intensa na região entre 1634 e 1624  $\text{cm}^{-1}$ , o que evidencia a presença de imina, característica de ligantes deste tipo (base de Schiff).

Absorções características de estiramentos da ligação C=C do anel aromático referentes ao grupo fenol oriundo do L foram identificadas entre 1613 e 1599  $\text{cm}^{-1}$ . Além destas, bandas correspondentes a deformações angulares resultantes das ligações (C-H)<sub>(CH<sub>2</sub>)</sub> foram observadas entre 1471 e 1462  $\text{cm}^{-1}$ .

O estiramento do C-O<sub>fenol</sub> em 1216  $\text{cm}^{-1}$  no L também foi deslocado para 1207  $\text{cm}^{-1}$  no LCu. Não foram observadas no LCu a deformação angular O-H<sub>fenol</sub> existente no L em 659  $\text{cm}^{-1}$ , sugerindo coordenação do O ao Cu, bem como não foram observados sinais que pudessem ser atribuídos à contra íons, sugerindo que os complexos obtidos sejam neutros.

A Tabela 3 apresenta as principais bandas de L e LCu e suas atribuições na região do IV, bem como os valores de referência.

Tabela 3 - Principais bandas de L, LCu e suas respectivas atribuições na região do IV

Vibração	L (cm <sup>-1</sup> )	LCu (cm <sup>-1</sup> )	Referência (SILVERSTEIN et al., 2005) (cm <sup>-1</sup> )
v (O-H) <sub>(álcool)</sub>	3374	3328	3332
v (C-H) <sub>(aromático)</sub>	3060	3051	3051
v <sub>ass</sub> (C-H) <sub>(CH<sub>2</sub>)</sub>	2934	2911	2926
v (C=N) <sub>(imina)</sub>	1634	1624	1624
v (C=C) <sub>(aromático)</sub>	1613	1599	1599
v (C-O) <sub>(fenol)</sub>	1216	1207	1207
v (C-O) <sub>(álcool)</sub>	1066	1085	1085
δ <sub>s</sub> (C-H) <sub>(CH<sub>2</sub>)</sub>	1462	1471	1465
δ (C-H) <sub>(aromático)</sub>	758	760	900-675
δ (O-H) <sub>(fenol)</sub>	659	---	650
δ (C=C) <sub>(aromático)</sub>	640	644	642

Fonte: Silverstein et al. (2005).

### 5.1.2 Espectroscopia Eletrônica no Ultravioleta-Visível (UV-vis) em solução e em estado sólido

A técnica de UV-vis foi utilizada para obter informações a respeito das transições eletrônicas que ocorrem no material. Esta foi realizada tanto em solução, utilizando metanol espectroscópico para a diluição, quanto em estado sólido (reflectância difusa), utilizando BaSO<sub>4</sub>.

A Figura 14 apresenta tanto os espectros eletrônicos no UV-vis do ligante (L), quanto do complexo (LCu) em solução, na região de 200 a 900 nm.

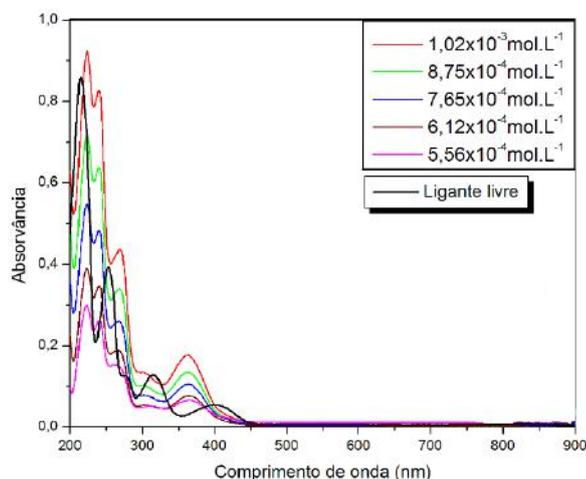


Figura 14. Espectros eletrônicos em solução do L e do LCu em metanol espectroscópico, na região de 200 a 900 nm.

A presença de grupos cromóforos nos compostos é responsável pelas suas cores. No espectro eletrônico em solução, foram identificadas transições intraligantes  $\pi-\pi^*$  e  $n-\sigma^*$  entre 215 e 400 nm para o L, com comprimentos deslocados para valores entre 223 e 362 no LCu, além de uma banda em 626 nm apenas neste último.

Para atribuição das bandas à transição eletrônica, é necessário o cálculo da absorvidade molar ( $\epsilon$ ). Esta pode ser obtida a partir do coeficiente angular da reta de um gráfico que relaciona as absorvâncias máximas ( $Abs_{m\acute{a}x}$ ) com as concentrações. Os coeficientes de  $\epsilon$  para o LCu encontram-se no Apêndice C.

Valores de  $\epsilon$  baixos são característicos para transições do tipo d-d. Como estas ocorrem em compostos metálicos, só poderiam ocorrer no LCu. A partir da  $\epsilon$ , nesse caso, a transição d-d ocorre em 626 nm, concordando com o que De et al. (1999) e Miessler et al. (2014) sugerem em seus trabalhos.

Transições intraligantes do tipo  $\pi-\pi^*$  ocorridas no anel aromático foram identificadas no LCu em 362 nm, que possui valor de  $\epsilon$  intermediário (DEY et al., 2002b).

Quanto ao UV-vis em estado sólido, sua aplicação permite a obtenção de informações acerca do comportamento do complexo em ambientes diferentes. A comparação dos deslocamentos de bandas em solução e no estado sólido retorna indicativos sobre as possíveis interações entre complexo e solvente (DOS SANTOS, 2017). A Figura 15 apresenta o espectro eletrônico do LCu em estado sólido.

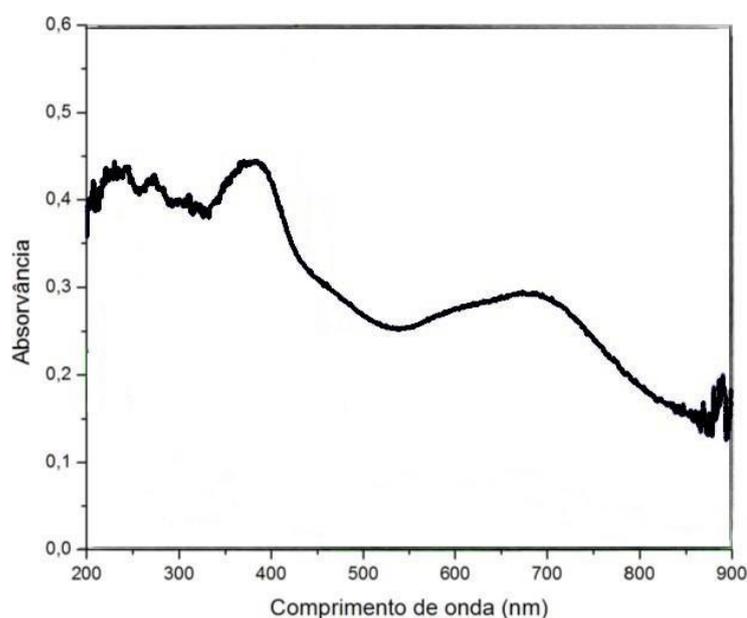


Figura 15. Espectro eletrônico do LCu em estado sólido na região de 200-900 nm.

A Tabela 4 apresenta as atribuições das bandas existentes para cada transição eletrônica no L e no LCu.

Tabela 4 – Atribuições de bandas a cada transição eletrônica existente no L e no LCu

Transição eletrônica	L		LCu (em solução)		LCu (estado sólido)
	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
d-d	---	---	626	147,57	683
	400	1775,69			
$\pi-\pi^*$	315	4416,19	362	2622,08	375
	277	4278,65			
$n-\sigma^*$	215	13370,61	241	13259,35	231
			223	14715,75	

A partir dos resultados obtidos para o espectro do LCu em estado sólido, percebeu-se que a transição d-d sofreu pequeno deslocamento para um comprimento de onda maior ao se comparar o composto em solução e no estado sólido (de 626 nm para 683 nm).

As transições intraligantes apresentaram pouquíssimas variações, tendo a  $\pi-\pi^*$  apresentado valor de 375 nm (362 nm em solução) e a  $n-\sigma^*$  231 nm (241-223 nm em solução), sugerindo que o LCu não sofre alterações no seu ambiente de coordenação em solução e no estado sólido.

### 5.1.3 Difração de raios X (DRX) em monocristal

A partir da do DRX em monocristal, foi possível a confirmação da estrutura química do LCu. A técnica se baseia no princípio de que os átomos se distribuem em materiais cristalinos de maneira idêntica às estruturas moleculares definidas pelo DRX, sendo o cristal resultante descrito em termos de uma unidade elementar que se repete em três dimensões (BOEYENS, 2008), delimitadas pelos eixos (a, b e c) e ângulos entre esses eixos ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ).

Da análise, concluiu-se que o complexo sintetizado possui os parâmetros relatados por Dey et al. (2002b), pós comparação com os dados apresentados no banco de dados *The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)*, confirmando-se as estruturas de LCu. A Tabela 5 apresenta os dados cristalográficos do composto reportado e a Figura 16 apresenta o Ortep que representa o composto identificado por Dey et al. (2002b).

Tabela 5 - Dados cristalográficos do LCu sintetizado

Composto	YCu
Fórmula empírica	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cu
Massa molecular (g mol <sup>-1</sup> )	391,91
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c
<u>Dimensões da cela unitária</u>	
a (Å)	18,319 (2)
b (Å)	4,806 (1)
c (Å)	19,786 (2)
A	----
B	98,83° (1)
Γ	----
V (Å <sup>3</sup> )	1721,3 (4)
Z	4
Dc (g cm <sup>-3</sup> )	1,512
R1	0,436
wR2	0,1322

Fonte: Dey et al. (2002b)

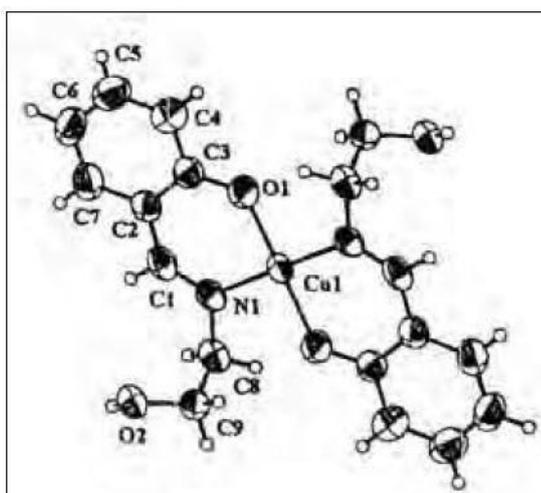


Figura 16. Estrutura LCu obtida por DRX. Fonte: Dey et al. (2002b).

Conforme a Figura 16, o Cu<sup>2+</sup> está complexado a duas moléculas do ligante

pelo oxigênio do fenol e pelo grupamento imina, confirmando que o LCu apresenta um centro mononuclear e as proporções 2:1 entre ligante e metal, respectivamente. Marques (2017) em seu trabalho fez análise do DRX pelo pó, concluindo que, como os picos do difratograma eram estreitos, este material também apresenta alta cristalinidade e pureza.

#### 5.1.4 Voltametria Cíclica (VC)

A partir da técnica de voltametria cíclica (VC) é possível obter informações acerca do potencial redox de processos presentes no LCu, incluindo processos referentes ao L. Na Figura 17 é apresentado o voltamograma do LCu sobreposto ao do L e do branco.

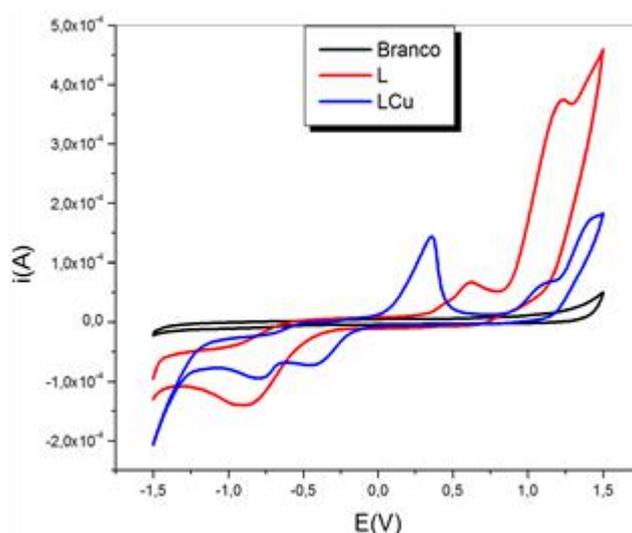


Figura 17. Voltamograma cíclico do LCu sobreposto aos do Branco e do L a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

O estudo eletroquímico através da VC (Figura 17) revelou a presença de dois picos de redução nos voltamogramas do L e do LCu, por volta de  $-0,42 \text{ V}$  e  $-0,78 \text{ V}$ , atribuídos a redução do  $\text{Cu(II)}$  a  $\text{Cu(I)}$  e do  $\text{Cu(I)}$  a  $\text{Cu(0)}$ , respectivamente (SARGENTELLI et al., 1997).

Dois picos de oxidação no LCu também foram observados, um deles referente ao processo  $\text{Cu(0)/Cu(II)}$  em  $+0,34 \text{ V}$  (MONFARED, et al., 2007) e o segundo atribuído ao grupo álcool em  $+1,09 \text{ V}$  com o pico deslocado para um potencial menor quando relacionado ao L livre ( $+1,23 \text{ V}$ ). No L, além do pico de oxidação citado, ainda há um

em +0,61 V, que pode ser atribuído ao grupo fenol, e um de redução em -0,90 V, que pode ser atribuído ao grupamento imina.

A Tabela 6 resume os potenciais de picos anódicos e catódicos do LCu e suas atribuições.

Tabela 6 – Potenciais de picos anódicos e catódicos do LCu e suas atribuições

Concentração (mol L <sup>-1</sup> )	Atribuições	
	Epa (V) vs. Ag/AgCl/Cl <sup>-</sup>	Epc (V) vs. Ag/AgCl/Cl <sup>-</sup>
9,87 x 10 <sup>-4</sup>	+0,34 [Cu(0)/Cu(II)]	-0,42 [Cu(II)/Cu(I)]
	+1,09 [álcool]	-0,78 [Cu(I)/Cu(0)]

### 5.1.5 Outros dados relevantes

A análise do ponto de fusão (PF) é relevante na verificação da estabilidade do composto, bem como para a escolha de uma faixa de temperatura de trabalho. Este também é um critério utilizado para analisar o grau de pureza dos mesmos, sendo bem definido para sólidos mais puros (CONSTANTINO et al., 2004).

A partir da condutividade molar (CM) é possível sugerir se determinado composto possui está em sua forma iônica (GEARY, 1971). A 25°C, a faixa de condutividade para eletrólitos 1:1 está entre 80-115 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup> e do tipo 2:1, nas mesmas condições, está no intervalo de 160-220 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup> (GEARY, 1971).

A Tabela 7 apresenta os dados de PF e CM do LCu.

Tabela 7 - PF e CM do LCu

Propriedade	Valor
PF (°C)	170
CM (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	7,57

O LCu apresentou PF de acordo com a faixa descrita na literatura (DEY et al., 2002a, 2002b). O complexo respeita relação estequiométrica 2:1, sendo 2 mols de ligante com carga negativa (-1) e 1 mol do metal com carga positiva (+2), associado aos valores de baixa CM, é um indicativo de que o LCu é neutro, não liberando íons em solução (BAYOUMI, 2013 apud CHANDRA, 2005; KARIPCIN, 2014), corroborando com os resultados obtidos por IV e DRX.

Quanto à reatividade do LCu, Santos (2017) estudou a degradação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> frente ao complexo em pHs entre 7,0 e 10,0, construindo a curva mostrada na Figura 18, que mostra a dependência da velocidade inicial da reação catalisada pelo LCu, verificando um pH<sub>ótimo</sub> ≥9,3 por modelo Boltzmann.

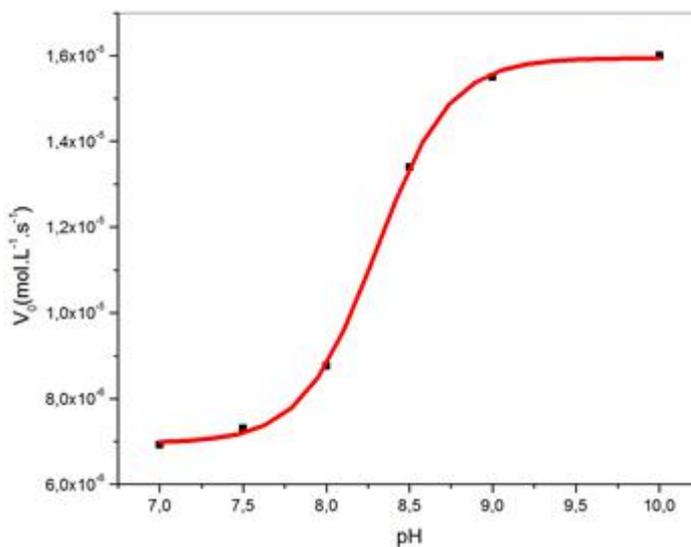


Figura 18. Dependência da velocidade inicial da reação de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com o pH para o LCu. Condições: [LCu]<sub>inicial</sub> = 9,08 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>inicial</sub> = 3,38 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>, [Tampão] = 5,0 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>. Fonte: Santos, 2017.

Uma outra informação relevante diz respeito à estrutura do LCu. Seu valor de momento magnético reportado é de 1,75 μB, sugerindo que o mesmo possua uma geometria quadrado planar (TARAFDER et al., 2002; DE et al., 1999).

## 5.2 CINÉTICA DE CATALASE

A degradação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> frente ao LCu, atividade de catalase, foi verificada em pH 10. Os resultados foram obtidos por velocidade inicial (v<sub>0</sub>) em função da [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e tratados pelo modelo de Michaelis-Menten, modelo amplamente utilizado no tratamento de dados enzimáticos (e biomiméticos), bem como pelos modelos lineares de Lineweaver-Burk, Hanes e Carvalho (CARVALHO et al., 2010) visando a comparação. As equações correspondentes aos modelos encontram-se no Quadro 7. A Figura 19 apresenta os gráficos característicos que retornaram os resultados.

Quadro 7 - Equações dos modelos utilizados para a determinação dos parâmetros cinéticos

Ajustes	Equações
Michaelis-Menten	$v_0 = v_{m\acute{a}x} [S_0] ([S_0] + K_M)^{-1}$
Lineweaver- Burk	$v_0^{-1} = K_M (v_{m\acute{a}x} [S_0])^{-1} + v_{m\acute{a}x}^{-1}$
Hanes	$[S_0] v_0^{-1} = [S_0] v_{m\acute{a}x}^{-1} + K_M v_{m\acute{a}x}^{-1}$
Carvalho	$[S_0] = v_{m\acute{a}x} [S_0] v_0^{-1} - K_M$

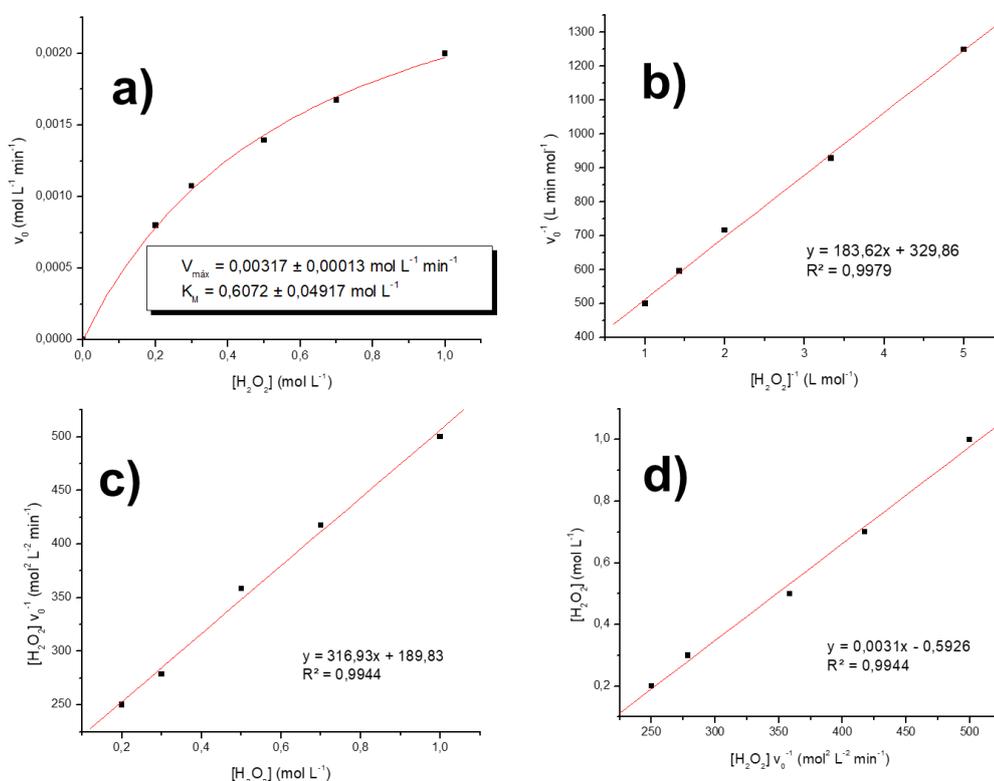


Figura 19. Gráfico de cinética de catalase para o LCu. Dados tratados por a) Michaelis-Menten, b) Lineweaver-Burk, c) Hanes e d) Carvalho. Condições: [LCu]=  $7 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, pH=10.

Ambos os modelos utilizados apresentaram excelente adesão aos dados obtidos experimentalmente, como é possível verificar na Figura 19. A partir do ajuste não linear, caso do modelo Michaelis-Menten, e coeficientes angulares e lineares da regressão linear, caso dos demais modelos, foi possível o cálculo de parâmetros como velocidade máxima ( $V_{m\acute{a}x}$ ), constante michaeliana ( $K_M$ ), constante de *turnover* ou número de ciclos catalíticos ( $k_{cat}$ ), parâmetro de especificidade ( $k_{cat}/K_M$ ) e constante de associação ( $K_{ass}$ ). A Tabela 8 resume os resultados obtidos.

Tabela 8 – Parâmetros cinéticos obtidos por cada modelo

Parâmetros (unidades)	Michaelis-Menten	Lineweaver-Burk	Hanes	Carvalho	Média (LB, Hanes e Carvalho)
$V_{m\acute{a}x}$ (mol L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) (10 <sup>-3</sup> )	3,17 ± 0,00	3,03 ± 0,03	3,16 ± 0,03	3,12 ± 0,00	3,10 ± 0,05
$K_M$ (mol L <sup>-1</sup> )	0,61 ± 0,05	0,56 ± 0,01	0,60 ± 0,01	0,59 ± 0,05	0,58 ± 0,02
$k_{cat}$ (min <sup>-1</sup> )	45,29 ± 0,53	43,31 ± 0,46	45,08 ± 0,43	44,29 ± 0,03	44,22 ± 0,72
$k_{cat}/K_M$ (L mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	81,15 ± 0,88	79,67 ± 0,13	76,29 ± 1,56	82,24 ± 1,42	79,40 ± 2,44
$K_{ass}$ (L mol <sup>-1</sup> )	1,79 ± 0,01	1,84 ± 0,02	1,69 ± 0,05	1,86 ± 0,03	1,80 ± 0,07

Como podemos observar na Tabela 8, os modelos lineares utilizados obtiveram valores bastante próximos aos de Michaelis-Menten. Considerando o valor dos parâmetros obtidos pelo modelo de Michaelis como referência, o erro verdadeiro relativo ficou em torno de 0 a 4% para cada parâmetro destes modelos, na maioria dos casos, o que pode ser considerado um erro bastante pequeno, sendo o de Carvalho o que apresentou valores mais próximos ainda à referência (0-3%) (CHAPRA e CANALE, 2001).

O complexo pode ser considerado mimético à enzima catalase, com uma  $V_{m\acute{a}x}$  de  $3,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , uma afinidade com o substrato ( $K_M$ ) de  $0,61 \pm 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , um  $k_{cat}$  de  $45,29 \pm 0,53 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{cat}/K_M$  de  $81,15 \pm 0,88 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$  e uma  $K_{ass}$  de  $1,79 \pm 0,01 \text{ L mol}^{-1}$ .

A constante michaeliana,  $K_M$ , é exclusiva para cada enzima, podendo ser relacionada a várias constantes cinéticas envolvidas. Tem relação com a estabilidade do complexo, quanto menor o valor, mais estável (LEHNINGER et al., 2008). A  $K_{ass}$ , numericamente, é calculada como a inversa do  $K_M$ , e mede a força da ligação da enzima com o substrato, sendo mais forte, quanto maior o seu valor.

A  $k_{cat}$  está relacionada com o número de ciclos catalíticos, ou seja, número de mols de substrato convertidos em produto por unidade de tempo por mol de enzima. Quando relacionada ao  $K_M$ , razão  $k_{cat}/K_M$  ou constante de especificidade, indica quão eficiente a enzima é para o substrato (PINTO e MENEZES et al., 2009; LENINGER et al., 2008).

Para obtenção de informações acerca da ordem de reação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  frente à sua degradação catalisada pelo LCu e da constante de velocidade ( $k$ ), foi utilizado um gráfico do tipo  $\log(v_0) \times \log([\text{H}_2\text{O}_2])$ , onde o coeficiente angular corresponde à ordem

de reação e o linear vale  $\log k$  (ATKINS e PAULA, 2004). Os resultados estão presentes na Figura 20.

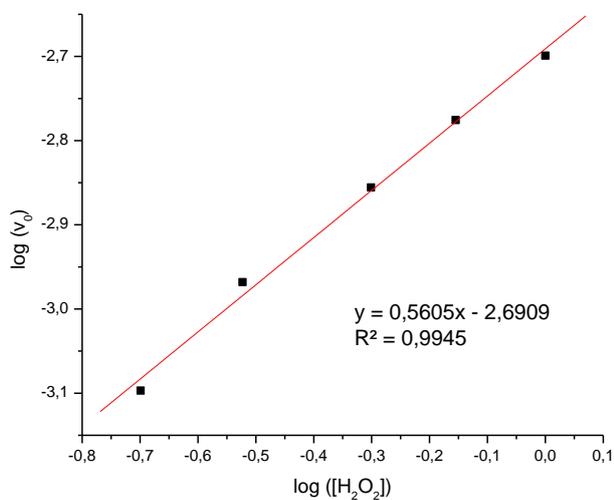


Figura 20. Gráfico de  $\log(v_0)$  x  $\log([H_2O_2])$  para obtenção da ordem de reação.

Assim, a equação cinética de catalase utilizando o LCu como catalisador pode ser escrita conforme a Equação (16).

$$(-r_{H_2O_2}) = 2,04 \cdot 10^{-3} [H_2O_2]^{0,56} \quad (16)$$

A Tabela 9 apresenta os parâmetros cinéticos reportados na literatura para vários complexos de cobre(II) com atividade mimética de catalase. Na Figura 21 são mostradas as estruturas de (1) e (2) e as estruturas propostas para (3), (4) e (5).

Tabela 9 - Parâmetros cinéticos obtidos para complexos de cobre(II) miméticos à catalase descritos na literatura

Complexos	$K_M$ (mol L <sup>-1</sup> )	$k_{cat}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{cat} / K_M$ (mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> L)	$K_{ass}$ (L mol <sup>-1</sup> )
LCu	0,61	0,755*	1,35*	1,79
(1)	17,4	$1,54 \cdot 10^{-3}$	$8,87 \cdot 10^{-5}$	$5,75 \cdot 10^{-2}$ *
(2)	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$6,62 \cdot 10^{-2}$	1,27	19,23*
(3)	$7,06 \cdot 10^{-3}$ *	0,909*	$7,77 \cdot 10^{-3}$ *	141,61*
(4)	$1,2 \cdot 10^{-2}$ *	2,02*	$5,84 \cdot 10^{-3}$ *	84,81*
(5)	$1,00 \cdot 10^{-2}$ *	2,53*	$3,98 \cdot 10^{-3}$ *	99,59*

\*(re)calculado

Fonte: Pires et al. (2015), Kaizer et al. (2006), Nath et al. (1993).

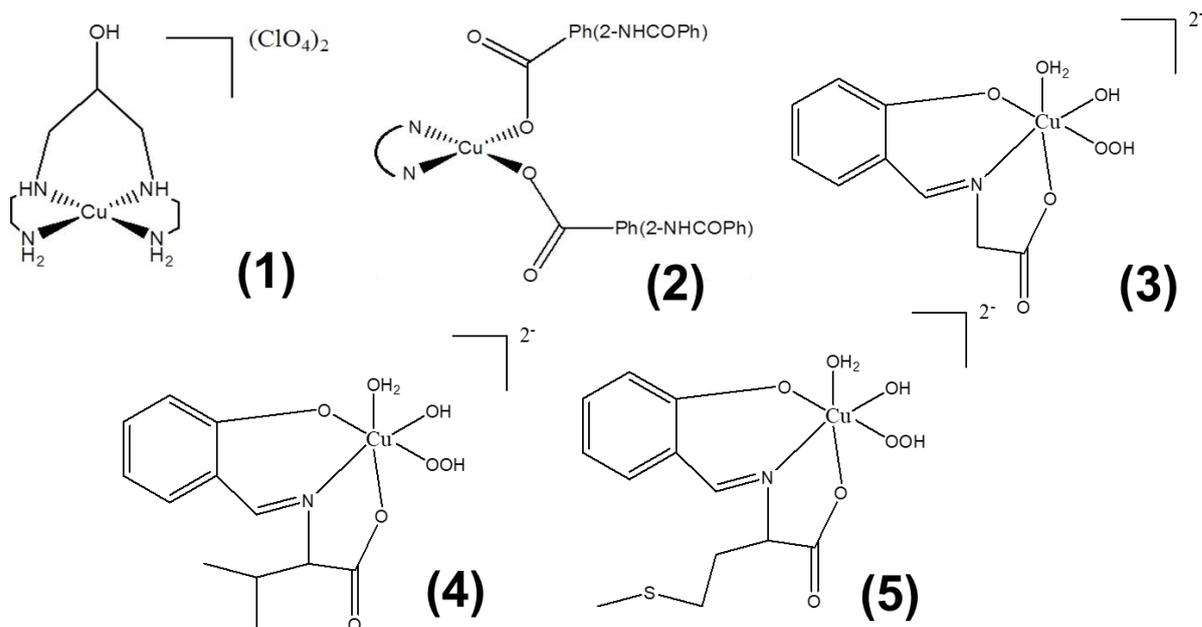


Figura 21. Estruturas dos complexos com atividade mimética à catalase descritos na literatura. Fonte: Pires et al. (2015), Kaizer et al. (2006), Nath et al. (1993).

Para efeitos comparativos, é sabido que, numericamente, o  $K_M$  é a concentração de substrato quando a velocidade inicial é igual a metade da  $V_{máx}$  e mede afinidade da enzima pelo substrato, sendo o do complexo (3) o menor, ele tem uma ligação mais forte pelo  $H_2O_2$  (substrato). Já a  $K_{ass}$ , como já dito anteriormente, mede a força da ligação da enzima com o substrato, sendo o do composto (3) o maior, a ligação dele com o substrato é mais forte.

Quanto ao  $k_{cat}$ , ele não é a melhor maneira de se medir a eficiência catalítica, e sim a relação dada do  $k_{cat}/K_M$ , ou constante de especificidade. Esta é um pouco maior para o LCu, o que indica que ele é mais eficiente catalisador que os demais para este substrato, apesar de a do composto (2) ser bastante próxima (cerca de 6% menor).

### 5.3 ENSAIOS PRELIMINARES DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE REATIVO

Visando obter informações acerca da degradação do corante reativo frente ao oxidante, peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), realizou-se um ensaio com a máxima concentração molar de  $H_2O_2$  inicial ( $[H_2O_2]_{inicial}$ ) que seria utilizada nos ensaios, bem como uma concentração de corante inicial ( $C_{corante(inicial)}$ ) maior e na ausência de LCu.

Os resultados, dados em  $\text{Abs}/\text{Abs}_{\text{inicial}}^{-1}$  ao longo do tempo, podem ser observados na Figura 22.

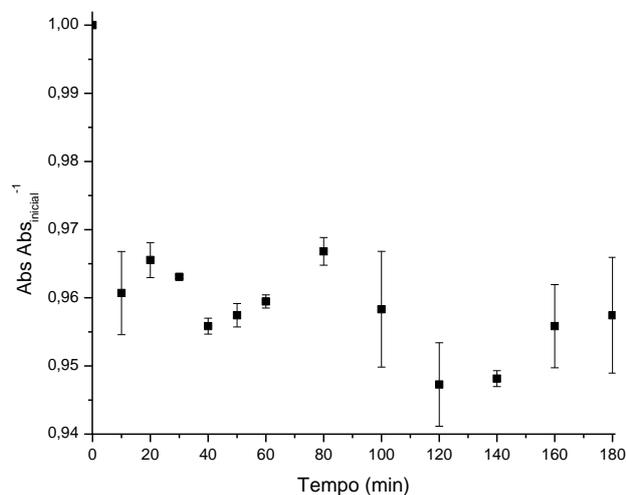


Figura 22. Comportamento da absorvância sem a adição de complexo. Condições:  $C_{\text{corante}}(\text{inicial}) = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 0,18 \text{ mol L}^{-1}$ .

Da Figura 22 é possível observarmos que a variação da absorvância ao longo do tempo é bastante pequena, o que evidencia que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  sozinho não é capaz de degradar o corante nestas condições, justificando a utilização de um catalisador para que a degradação da solução de corante reativo ocorra.

Um potencial POA cupro-Fenton foi utilizado no presente trabalho, utilizando como fonte de cobre um complexo de cobre(II) sintetizado e previamente caracterizado. A eficiência da reação utilizando o complexo de cobre(II) em estudo na mineralização do corante foi determinada em função do tempo e é mostrada nas Figuras 23 e 24.

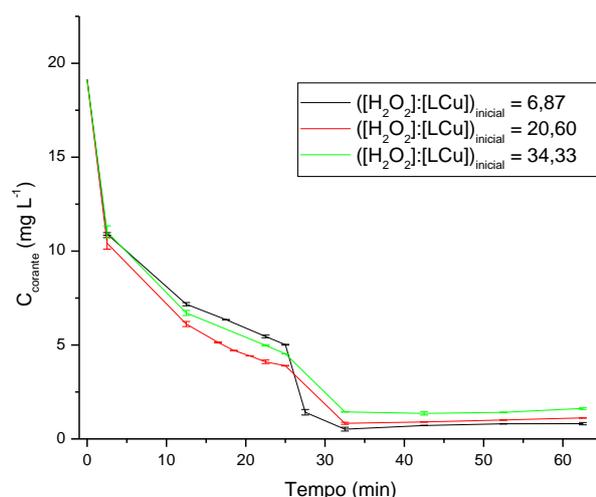


Figura 23. Concentração de corante ao longo do tempo para todas as razões molares  $([H_2O_2]:[LCu])_{inicial}$  testadas. Condições:  $C_{corante} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[LCu]_{inicial} = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

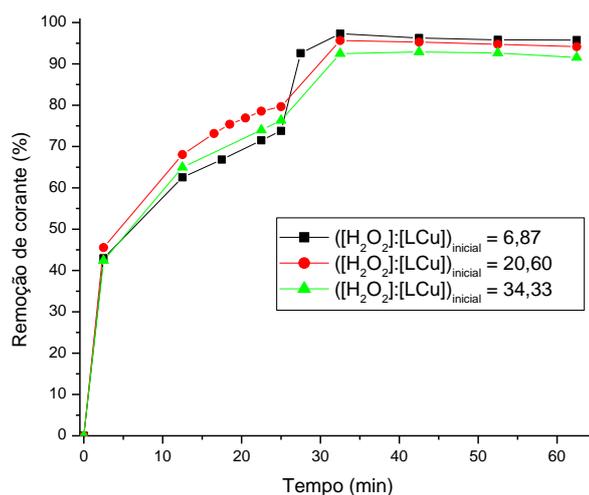


Figura 24. Remoção de corante (%) ao longo do tempo para todas as razões molares  $([H_2O_2]:[LCu])_{inicial}$  testadas. Condições:  $C_{corante} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[LCu]_{inicial} = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

É possível observar na Figura 23 o comportamento da concentração de corante ao longo do tempo e na Figura 24 a remoção deste percentualmente. Os experimentos foram realizados em duplicata e, como pode ser observado nos resultados da Figura 24, as remoções foram muito parecidas para todas as condições estudadas, tendo sido de mais de 40% já nos primeiros 2,5 minutos de ensaio, corroborando para o que Wardman e Candeias (1996) falam acerca de a reação ser bastante rápida.

Pós tempo reacional, foram obtidos os espectros eletrônicos no UV-vis para todas as condições estudadas. Na Figura 25 são mostrados os espectros eletrônicos

pós 1 h de tratamento comparados ao espectro da solução de corante reativo modelo bruta.

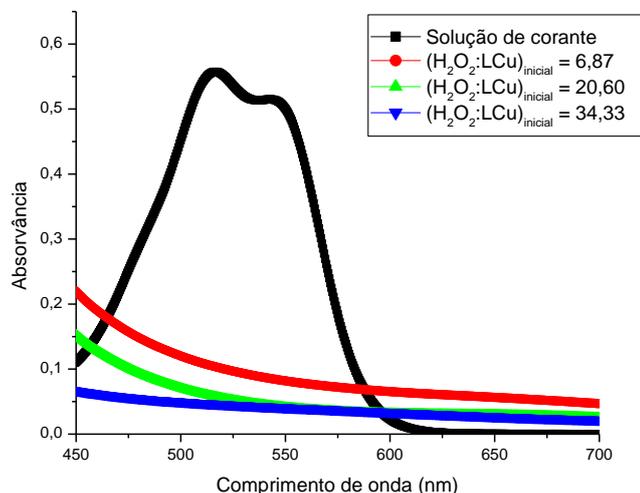


Figura 25. Espectro eletrônico pós reação na região entre 450 e 700 nm para cada uma das condições  $([H_2O_2]:[LCu])_{inicial}$  testadas em comparação com o espectro original. Condições:  $C_{corante} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[LCu]_{inicial} = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

Na Figura 25 observa-se redução considerável dos picos, sendo bastante pequeno principalmente para a reação em que empregou-se uma  $[H_2O_2]_{inicial}$  mais alta. Como todas as condições mostraram resultados satisfatórios, é possível sugerir que LCu seja promissor no POA para a degradação do poluente utilizado no presente estudo.

A CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005) estabelece para lançamentos em águas doces nas classes 2 e 3, não será permitida presença de corantes artificiais que não possam ser eliminados por coagulação, sedimentação e filtração convencional, o que significa que os resultados obtidos também sugerem adequação à legislação.

Os dados de concentração de corante ao longo do tempo foram tratados conforme cinéticas de remoção de pseudoprimeira e pseudosegunda ordens utilizando-se o método integral de análise cinética (FOGLER, 2009; LEVENSPIEL, 1962; SCHMAL, 2011). O tratamento de dados para ordem zero não se mostrou favorável em nenhum momento durante o presente estudo. É possível observar os gráficos plotados na Figura 26.

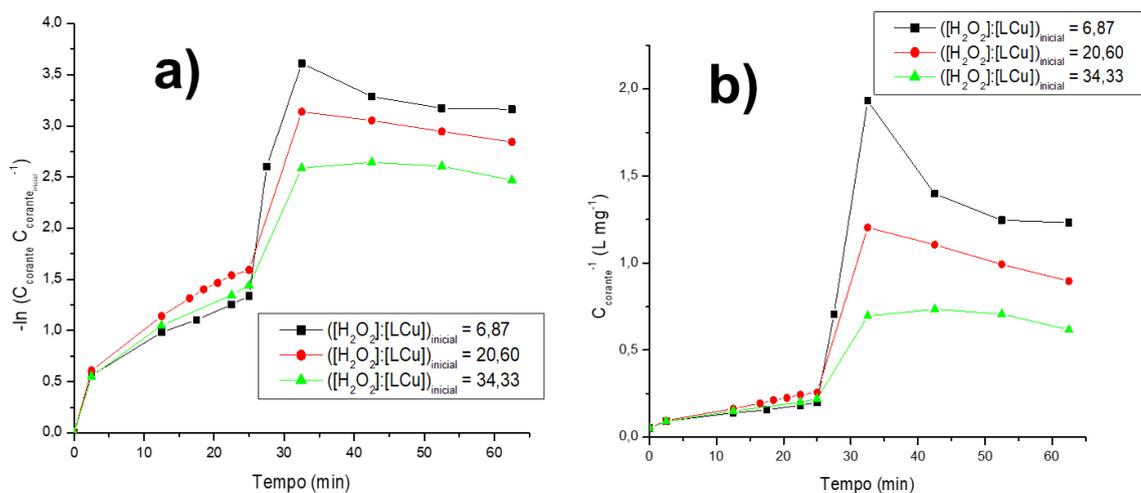


Figura 26. Tentativa de ajuste dos dados de concentração ao longo do tempo para cinéticas de a) pseudoprimeira e b) pseudosegunda ordens para todas as razões molares  $[H_2O_2]:[LCu]_{inicial}$  testadas. Condições:  $C_{corante} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[LCu]_{inicial} = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

Dos gráficos exibidos na Figura 26, percebe-se que nenhum dos dois ajustes respondem bem aos dados experimentais obtidos. A tentativa de usar outro método de análise cinética, como o método diferencial, também não se mostrou eficiente. Apesar disso, é possível verificar que o gráfico Figura 26.b) apresenta uma porção linear nos primeiros 25 minutos.

Assim, realizou-se um novo ensaio em que se utilizava 10% da  $[LCu]_{inicial}$ , a menor  $[H_2O_2]_{inicial}$  estudada em ensaios anteriores e mesma  $C_{corante}$ . Os resultados de  $Abs_{inicial}^{-1}$  ao longo do tempo e de remoção de corante relativo ao longo do tempo podem ser observados na Figura 27.

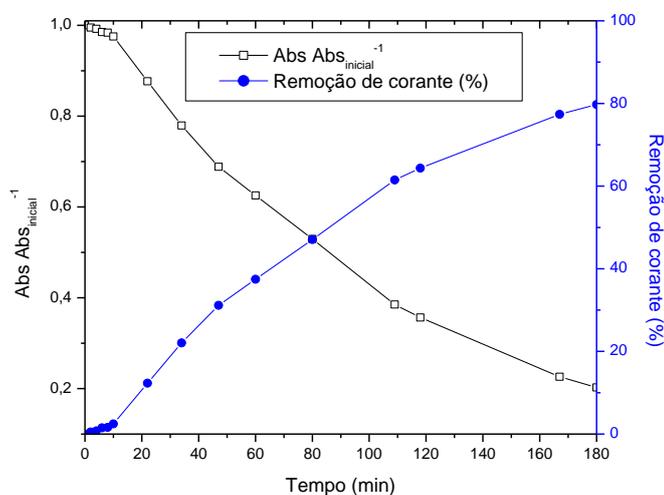


Figura 27. Eficiência do processo com  $[H_2O_2]_{inicial}$  e  $[LCu]_{inicial}$  menores sendo empregadas (razão molar  $([H_2O_2]:[LCu])_{inicial} = 57,65$ ). Condições:  $C_{corante} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[LCu]_{inicial} = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

A partir da Figura 27 é possível observar que, nestas condições, a degradação de corante foi mais lenta, sendo por volta de 2% aos 10 minutos de ensaio. Efetivamente, por volta de 30 minutos a mineralização de cerca de 20% foi observada, com quase 80% de remoção ao final do tempo reacional estabelecido (180 minutos). Estes resultados foram também tratados por método integral de análise cinética. A Figura 28 mostra os resultados obtidos.

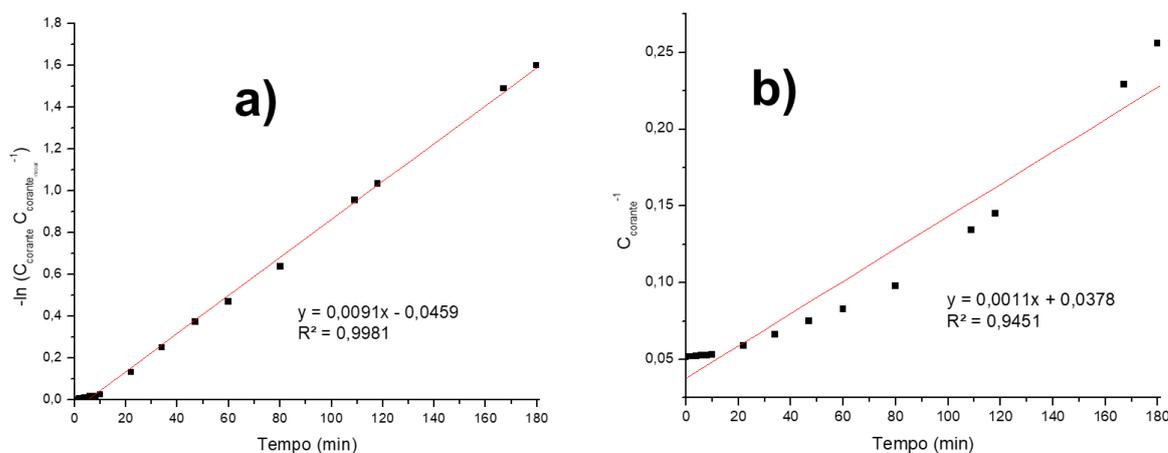


Figura 28. Ajuste dos dados de concentração ao longo do tempo para cinéticas de a) pseudoprimeira e b) pseudosegunda ordens a razão molar  $([\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{LCu}])_{\text{inicial}}$  de 57,65. Condições:  $C_{\text{corante}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{LCu}]_{\text{inicial}} = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

Da Figura 28 é possível perceber que o ajuste dos dados experimentais foi melhor para uma cinética de pseudoprimeira ordem, com uma constante de velocidade observada ( $k_{\text{obs}}$ ) de  $9,1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , corroborando com os ajustes que geralmente são vistos na literatura para POAs num geral (MARTINS et al., 2011; AMORIM et al., 2009; VIANNA et al., 2008; SILVA et al., 2019). Dessa forma, a modelagem cinética da remoção pode ser expressa pela Equação (17)

$$(r_{\text{corante}}) = 9,1 \cdot 10^{-3} C_{\text{corante}} \quad (17)$$

É interessante se salientar que os experimentos foram feitos sem o auxílio de luz UV ou outra fonte, por exemplo, e sem ajuste de pH. Quanto à luz, muito provavelmente, a adição dela tornaria o processo ainda mais eficiente, assim como é comum se ver na literatura para POAs. Quanto ao pH, o inicial da solução era de 4,4 e foi acompanhado ao longo do processo para efeitos de verificação quanto à ocorrência de grande variação ao longo do tempo reacional pós adição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e do

LCu. Verificou-se que, num geral, o pH variou, no máximo, 0,5, ficando em torno de 4,5 em todas as condições, sendo mais baixos que isso apenas na condição  $([H_2O_2]:[LCu])_{inicial} = 34,33$ , onde o volume total de  $H_2O_2$  era o maior utilizado.

## 6. CONCLUSÃO

Um composto de coordenação de cobre(II) (LCu) com um ligante do tipo base de Schiff foi sintetizado e caracterizado pelas técnicas espectroscópicas de IV e UV-vis em solução e no estado sólido, bem como a técnica eletroquímica de VC e outras. A técnica de DRX em monocristal mostrou-se útil na elucidação da estrutura do composto.

O composto pode ser considerado um potencial mimético à enzima catalase. Os parâmetros cinéticos obtidos através do modelo de Michaelis-Menten e, num geral, com pouca variação quanto aos modelos lineares de Lineweaver-Burk, Hanes e Carvalho foram de  $V_{m\acute{a}x} = 3,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $K_M = 0,61 \pm 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $k_{cat} = 45,29 \pm 0,53 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{cat}/K_M = 81,15 \pm 0,88 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ L}$  e  $K_{ass} = 1,79 \pm 0,01 \text{ L mol}^{-1}$ , superior aos relatados na literatura. Apresentou ordem de reação de 0,56 para o  $H_2O_2$ .

Dos ensaios preliminares utilizando o LCu como catalisador em processo oxidativo, usando o  $H_2O_2$  como oxidante, percebeu-se que o mesmo foi bastante promissor removendo quase 100% da cor de amostras do corante em estudo em 60 min de ensaio para todas as condições estudadas. Além disso, a remoção foi próxima a 80% em ensaio realizado em 180 min em condições de concentrações molares de LCu de 10% da usada na etapa anterior, respeitando uma cinética de pseudoprimeira ordem com uma  $k_{obs}$  de  $9,1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

## **7. PERSPECTIVAS E RECOMENDAÇÕES FUTURAS**

- Propor um mecanismo para o comportamento cinético do LCu;
- Suportar, caracterizar e realizar ensaios de cinética de catalase para o composto em matrizes orgânicas, inorgânicas e mistas, visando comparação e barateamento;
- Quantificar o LCu que é lixiviado para o meio reacional na degradação do corante por espectrometria de absorção atômica.

## REFERÊNCIAS

- AGUIAR, A., FERRAZ, A., Fe<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> reduction by phenol derivatives associated with Azure B degradation in Fenton-like reactions. **Chemosphere**, v. 66, p. 947–954, 2007.
- AGUILERA, F; MCDOUGALL, C; BEGNAN, B. M. Origin, evolution and classification of type-3 copper proteins: lineage-specific gene expansions and losses across the Metazoa. **BMC Evolutionary Biology**, v. 13, p. 1–12, 2013.
- ALFONSO-PRIETO, M. et al. The molecular mechanism of the catalase reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 11751–11761, 2009.
- ALONSO, A.; COSTA, V. Ciências Sociais e Meio Ambiente no Brasil: um balanço bibliográfico. **Revista Brasileira de Informações Bibliográficas em Ciências Sociais**, n. 53, p.35-78, 2002.
- AMORIM, C.C. et al. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, p. 543-550, 2009.
- ARANDA, E.E. et al. Heterobinuclear copper(II)-platinum(II) complexes with oxindolimine ligands: Interactions with DNA, and inhibition of kinase and alkaline phosphatase proteins. **Journal of inorganic biochemistry**, v. 203, p. 110863, 2020.
- ARAÚJO, F.V.F. et al. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. **Química Nova**, v. 29, p. 11-14, 2006.
- ASPLAND, J.R. Part 2: Practical application of reactive dyes. **A series on dyeing**, v. 24, p. 35-40, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO – ABIT. **O Setor Têxtil de Confecção e os Desafios de Sustentabilidade**. 1. ed., Brasília: CNI, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO – ABIT. **Perfil do setor**, 2019. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 20 abr. 2020.
- ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**. 7. ed, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2004.
- ATKINS, P. et al. **Princípios de Química**: Questionando a vida moderna e o meio ambiente. 7. ed. Porto Alegre: Bookman, 2018.
- BAYOUMI, A. H.; ALAGHAZ, A. M.; ALJAHDALI, M. Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cr(III) Complexes with N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Chelating Schiff's Base Ligand Incorporating Azo and Sulfonamide Moieties: Spectroscopic, Electrochemical Behavior and Thermal Decomposition Studies. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, p. 9399 – 9413, 2013.

BARYNIN, V. V. Crystal structure of manganese catalase from *Lactobacillus plantarum*. **Structure**, v. 9, p. 725-738, 2001.

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

BENKHAYA, S. A Review On Classifications, Recent Synthesis And Applications Of Textile Dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 115, p. 107891, 2020.

BOEYENS, J.C.A. **Chemistry from First Principles**. 1. ed. Springer: South Africa, 2008.

BP GLOBAL. **BP Statistical Review of World Energy**. 68. ed. Londres: BP Global, 2019.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J. E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. 1. ed. São Paulo: CETESB, 1993.

BRASIL. Resolução CONAMA n. 357/2005, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 18 mar. 2005. p. 58-63.

BRASIL. Resolução CONAMA n. 430/2011, de 13 de maio de 2011. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 14 mai. 2011.

BRITO, N. N. B., SILVA, V. B. M., Processo Oxidativo Avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, p. 36-47, 2012.

BROWN, T.L. et al. **Chemistry the central science**. 13. ed. New York: Pearson, 2014.

BUFFON, R. Catálise por compostos de coordenação. **Revista Chemkeys**, v. 10, p. 1-42, 2002.

BUSSI, G.G.A. **Investigação da promiscuidade catalítica de novos complexos metálicos**. Rio de Janeiro, 2014. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

CARDOSO, M.J.S. **Complexos de manganês com bases de Schiff**: aplicação em catálise homogênea e heterogênea. Porto, 2003. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade do Porto, 2003.

CARREIRA, M.F. **Sistemas de Tratamento de Efluentes Têxteis – uma análise comparativa das tecnologias usadas no Brasil e na península Ibérica**. Florianópolis, 2006. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção)-Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

CARVALHO, N. M. F. et al. Uso de equações lineares na determinação dos parâmetros de Michaelis-Menten parameters. **Química Nova**, v. 33, p. 1607-1611, 2010.

CHAGAS, P.M.B. et al. Akaganeita dopada com cobre: compostos orgânicos como potencializadores da reação Fenton. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE*, 20., 2019, São Paulo. **Livro de programa versão online**. São Paulo: SBCat, 2019, v.20, p. 30.

CHAPRA, S.C.; CANALE, R.P. **Métodos Numéricos para Engenharia**. 5. ed. Porto Alegre: AMGH Editora, 2011.

CHENG, L. et al. Efficient H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Oxidation of Organic Dyes Catalyzed by Simple Copper(II) Ions in Bicarbonate Aqueous Solution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 3478–3485, 2014.

CHEN, S. et al. Electrochemical sensing of hydrogen peroxide using metal nanoparticles: a review. **Microchim Acta**, v. 180, p. 15–32, 2012.

CLARIANT. Clariant and PolyOne present their colour trend forecasts for plastics. **Additives for Polymers**, v. 2016, p. 3-4, 2016.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil – série P + L**. São Paulo: CETESB, 2009.

CONSTANTINO, M. G. et.al. **Fundamentos de Química Experimental**. 1. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2004.

CRICHTON, R. R. **Biological Inorganic Chemistry: A New Introduction to Molecular Structure and Function**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2012.

DEDE, B. et al. Novel homo- and hetero-nuclear copper(II) complexes of tetradentate Schiff bases: Synthesis, characterization, solvent extraction and catalase-like activity studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.163, p.1148-1156, 2009.

DE, R. L. et al. Synthesis and structural studies on bis-N-(2-hydroxyethyl)-X salicylaldiminato complexes of cobalt(III) and copper(II). **Indian Journal of Chemistry**, v. 38A, p. 1010-1014, 1999.

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

DEY, M. et al. Mono-, di- and tri-nuclear Ni(II) complexes of N-, O-donor ligands: structural diversity and reactivity. **Inorganic Chemistry Communications**, v.5, p. 924-928, 2002a.

DEY, M. et al. Synthesis, structural diversity, inter-conversion and reactivity of Cu(II) complexes of hydroxy-rich molecules. **Inorganic Chemistry Communications**, v.5, p. 380-383, 2002b.

DIONÍZIO, T.P. et al. Atividade eletrocatalítica de um complexo de cobalto(II) frente à reação de redução de oxigênio. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE*, 20., 2019, São Paulo. **Livro de programa versão online**. São Paulo: SBCat, 2019, v.20.

DONG, X. et al. Mechanism and kinetics model of degradation of synthetic dyes by UV-vis/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Ferrioxalate complexes. **Dyes and Pigments**, v. 74, p. 470-476, 2007.

DOS SANTOS, R.D. et al. A nickel(II) coordination polymer derived from a tridentate Schiff base ligand with N,O-donor groups: synthesis, crystal structure, spectroscopy, electrochemical behavior and electrocatalytic activity for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electroreduction in alkaline médium. **Transition Metal Chemistry**, v. 42, p. 1-10, 2017.

EI-BARADIE, K. et al. Synthesis and characterization of Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes of a number of sulfadrag azodyes and their application for wastewater treatment. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 121, p. 180–187, 2014.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Profile of the Textile Industry**. Washington: EPA, 1997.

FOGLER, Scott. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

FONSECA, F.V. **Estudo da degradação de corantes reativos por oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fotoativado com radiação ultravioleta**. Rio de Janeiro, 2003. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

FRIEDRICH, L.C. et al. Estudo mecanístico das reações Fenton e cupro-Fenton por análise voltamétrica *in situ*. **Química nova**, v. 40, p. 769-773, 2017.

FURLAN, F.R. **Avaliação da eficiência do processo de coagulação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis**. Florianópolis, 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

GARCÍA-MONTANÕ, J. et al. Environmental assessment of different photo-Fenton approaches for commercial reactive dye removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, p. 218-225, 2006.

GAZI, S. et al. Photodegradation of organic dyes in the presence of [Fe(III)-salen]Cl complex and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under visible light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, p. 894–901, 2010.

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

GLAZE, W.H.; KANG, J.W.; CHAPIN, D.H. The Chemistry of water treatment involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **The Journal of the International Ozone Association**, v.9, p.335-352, 1987.

GOLDSTEIN, S. et al. The Fenton reagents. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 15, p. 435–445, 1993.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, V.B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 7-78, 2000.

HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 147, p. 332-351, 1934.

HARE, D. J. et al. Imaging metals in biology: balancing sensitivity, selectivity and spatial resolution. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p. 5941–5958, 2015

HASSEMER, M.E.N. **Oxidação fotoquímica - UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. Florianópolis, 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental)-Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

HAYAT, H. et al. Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 154, p. 149-153, 2015.

HOLKAR, C.R. et al. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351-366, 2016.

HONG, X. et al. Two low-dimensional Schiff base copper(I/II) complexes: syntheses, characterization and catalytic activity for degradation of organic dyes. **CrystEngComm**, v. 00, p. 1-3, 2014.

HUANG, C. P., DONG, C., TANG, Z.; Advanced Chemical Oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 31, p. 361-377, 1993.

JAIN, H. Synthesis of a Highly Efficient Multifunctional Copper (II)-Pyridyl Complex for Adsorption and Photocatalytic Degradation of Organic Dyes. **Energy Technology & Environmental Science**, v. 4, p. 4952 –4961, 2019.

JUN LI et al. Synthesis and characterization of multifunctional Schiff base and Cu(II) complex: Degradation of organic dyes and an optical property investigation. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 50, p. 62–64, 2014.

JOHNSON, G.R.A. et al. Reaction of the Aquacopper(I) ion with hydrogen-peroxide—evidence for a Cu III (Cupryl) intermediate. **Journal of the Chemical Society—Faraday Transactions I**, v. 84, p. 501–510, 1988.

KAIM, W. et al. **Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life**. 2. ed. New Jersey: Willey, 2013.

KAIZER, J. et al. Synthesis, structure and catalase-like activity of Cu(N-baa)<sub>2</sub>(phen) (phen = 1,10-phenanthroline, N-baaH = N-benzoylanthranilic acid). **Inorganic Chemistry Communications**, v. 9, p. 1037–1039, 2006.

KARIPCIN, F. et al. Mono-, trinuclear nickel(ii) and copper(ii) dioxime complexes: synthesis, characterization, catecholase and catalase-like activities, dna cleavage studies. **Journal. Chilean Chemical Society**, v.59, p. 2539-2544, 2014.

KOVAL, I. A. et al. Synthetic models of the active site of catechol oxidase: mechanistic studies. **Chemical Society Reviews**, v. 35, p. 814-840, 2006.

KUNZ, A. *et al.* Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Química Nova**, v. 25, p.78-82, 2002.

LEÃO, M. D. *et al.* **Controle ambiental na indústria têxtil**: acabamento de malhas. 1. ed. Belo Horizonte: Editora Segrac., 2002.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 671-698, 1993.

LEHNINGER, A.L. *et al.* **Lehninger Principles of Biochemistry**. 5. ed. New York: W.H. Freeman and Company, 2008.

LEVENSPIEL, Octave. **Chemical Reaction Engineering**. 3. ed. New York: Wiley, 1962.

LIMA, A.M. **Tratamento de Efluentes Têxteis com Peróxido de Hidrogênio fotoativado com radiação UV**. Rio de Janeiro, 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos)-Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1998.

LUNA, L.A.V. *et al.* Aquatic toxicity of dyes before and after photo-Fenton treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 276, p. 332-338, 2014.

LUO, Y. *et al.* Influence of polarity of the peripheral substituents of porphyrin molecules on the photocatalytic activity of Cu(ii) porphyrin modified TiO<sub>2</sub> composites. **Catalysis Science Technology**, v. 2, p. 841-846, 2012.

MALATO, S. *et al.* Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, p. 1-15, 2002.

MARQUES, M. B. **Síntese e caracterização de esfera de quitosana contendo íons cobre (II) para aplicação na catálise heterogênea visando a degradação de peróxido de hidrogênio**. Rio de Janeiro, 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

MARTINS, G.B.H. **Práticas Limpas Aplicadas às Indústrias Têxteis de Santa Catarina**. Florianópolis, 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção)-Universidade Federal de Santa Catarina, 1997

MARTINS, L.M. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, p. 261-270, 2011.

MATOS, I. O. ; ALVES, W. Atividade eletrocatalítica de sistemas biomiméticos da enzima catalase. **Química Nova**, v. 34, p. 1588-1594, 2011.

MATTOS, I. *et al.* Peróxido de hidrogênio: importância e determinação: revisão. **Química Nova**, v. 26, p. 373-380, 2003.

METCALF, L.; EDDY, H.P. **Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse**. 3. ed., New York: McGraw-Hill, 1991.

MESSLER, G.L.; FISHER, P.J.; DONALD, A.T. **Inorganic Chemistry**. 5. ed., USA: Pearson, 2014.

MONFARED, H. et al. Synthesis, structural characterization and electrochemical studies of a nicotinamide-bridged dinuclear copper complex derived from a tridentate hydrazone Schiff base ligand. **Journal of Inorganic and General Chemistry**, v. 633, p. 1945 -1948, 2007.

MONTEAGUDO, J.M. et al. Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 83, p. 46–55, 2008.

MORAVIA, W.G. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas**. Belo Horizonte, 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Sanitária e Ambiental)-Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

NORITAKE, Y. et al. Manganese salen complexes with acid-base catalytic auxiliary: Functional mimetics of catalase. **Inorganic Chemical**, v. 52, p. 3653-3662, 2013.

LAURENT, A.D. et al. Simulation de la perception des couleurs de colorants organiques. **Techniques de l'Ingénieur**, AF 6810, p. 3-4, 2010.

NATH, M. et al. Copper(II) complexes of (salicylidene)amino acid schiff bases as models: peroxidase and catalase. **Indian Journal of Chemistry**, v. 32A, p. 108-113, 1993.

NEAMTU, M. et al. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 53, p. 93-99, 2002.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, p. 33- 50, 2003.

NEZ, D.; BATISTA, S.C. Síntese e caracterização de compostos de coordenação para a fixação de CO<sub>2</sub> de relevância bioinorgânica. *In*: SEMINÁRIO NACIONAL, 2010, Tubarão. **Anais 1º Seminário Nacional**. Tubarão: SEMINÁRIO NACIONAL, v. 1, 2010.

NICHELA, D.A. et al. Nitrobenzene degradation in Fenton-like systems using Cu(II) as catalyst. Comparison between Cu(II)- and Fe(III)-based systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 1148–1157, 2013.

NOGUEIRA, R.F.P. *et al.* Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, p. 400-408, 2007.

NUNES, F.S. et al. Fixação de nitrogênio: estrutura, função e modelagem bioinorgânica das nitrogenases. **Química nova**, v. 26, p. 872-879, 2003.

ORTEGA, F.V. et al. Cosmetic dyes as potential photosensitizers of singlet oxygen generation. **Dyes Pigments**, v. 176, p. 108248, 2020.

OSREDKAR, J.; SUSTAR, N. Copper and Zinc , Biological Role and Significance of Copper/Zinc Imbalance. **Clinical Toxicology**, p. 1-18, 2011.

PECEQUILO, C.V.; PANOSSIAN, Z. Estudo do mecanismo de eletrodeposição do cobre a partir do HEDP por meio da técnica eletroquímica de medição do potencial de circuito aberto. *In*: INTERCORR 2010, 2010, Fortaleza. **Anais INTERCORR 2010**. Fortaleza: INTERCORR, 2010.

PIGNATELLO, J.J. Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup>-catalysed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science Technology**, v. 26, p. 944-951, 1992.

PINTO, G. F.; MENEZES, R. R. **Cinética Enzimática**. Rio de Janeiro: E-papers, 2009.

PIRES, B. et al. Synthesis and Characterization of Cobalt(III), Nickel(II) and Copper(II) Mononuclear Complexes with the ligand 1,3-bis[(2-aminoethyl)amino]-2-propanol and their catalase-like activity. **PloS One**, v. 10, p.1- 21, 2015.

PUTNAM, C.D. et al. Active and Inhibited human catalase structures: Ligand and NADPH binding and catalytic mechanism. **Journal of Molecular Biology**, v. 296, p. 295 – 309, 2000;

RIBEIRO, T.F.S. **Avaliação da ozonização e O<sub>3</sub>/UV seguido de membranas para o reuso de efluentes da indústria do petróleo**. Rio de Janeiro, 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

ROCHA, F.V. 3,5-Dimethyl-1-thiocarbamoylpyrazole and its Pd(II) complexes: Synthesis, spectral studies and antitumor activity. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 45, p. 1698-1702, 2010.

RODRIGUES, C. **Estudos de complexos de rutênio(III) e complexos polímero-suportados em reações de hidrogenação e hidroformilação de substratos orgânicos**. São Carlos, 2014. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Federal de São Carlos, 2014.

RODWELL, V. et al. **Bioquímica Ilustrada de HARPER**. 30. ed., Porto Alegre: AMGH Editora Ltda., 2017.

SALVADOR, T. **Degradação de corantes têxteis por processos oxidativos avançados do tipo Fenton**. Curitiba, 2011. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal do Paraná, 2011.

SANTANA, R.A.C. et al. Otimização das condições de operação para eletrodeposição da liga Ni-W usando a metodologia de superfície de resposta. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 83, p. 148-154, 2013.

SANTOS, A.C. **Síntese e caracterização de compostos de coordenação e seu potencial como miméticos de catalase**. Rio de Janeiro, 2017. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

SARGENTELLI, V.; BENEDETTI, A.V.; MAURO, A.E. Preparation, Characterization and Electrochemical Studies of Dinuclear Copper(II) Complexes with Pseudohalides and Bidentate Amines on Platinum Electrode in Acetonitrile. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 8, p. 271-274, 1997.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea: Aplicação na Engenharia Química**. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Sinergia, 2011.

SHAH, V. et al. Decolorization of dyes with copper(II)/organic acid/hydrogen peroxide systems. **Applied Catalysis B—Environmental**, v. 46, p. 287–292, 2003.

SIDDIQUE, K. et al. Textile Wastewater Treatment Options: A Critical Review. **Enhancing Cleanup of Environmental Pollutants**, p. 183-207, 2017.

SILVA, L.L.S. et al. Evaluation of Nano Zero-Valent Iron (nZVI) Activity in Solution and Immobilized in Hydrophilic PVDF Membrane for Drimaren Red X-6BN and Bisphenol-a Removal in Water. **Processes**, v. 7, p. 904-922, 2019.

SILVERSTEIN, R.M. et al. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2005.

SKOOG, Douglas A. et al. **Principles of Instrumental Analysis**. 6. Ed., Boston: Cengage Learning, 2006.

SOUSA, S.F.; PATROCÍNIO, A.O.T. A química de coordenação e a produção de combustíveis solares. **Química Nova**, v. 37, p. 886-895, 2014.

SOUZA, A. **Química de coordenação**. 1. ed. São Cristóvão: UFSE, 2016.

TARAFDER, M.T.H. et al. Coordination chemistry and bioactivity of Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> complexes containing bidentate Schiff bases derived from S-benzylidithiocarbamate and the X-ray crystal structure of bis[S-benzyl-β-N-(5-methyl-2-furylmethylene)dithiocarbazato]cadmium(II). **Polyhedron**, v. 21, p. 2547-2554, 2002.

TASSEROUL, L. Kinetic study of *p*-nitrophenol photodegradation with modified TiO<sub>2</sub> xerogels. **Chemical Engineering Journal**, v. 191, p. 441-450, 2012.

TEIXEIRA, C.P.A.B. **Estudo comparativo de diferentes tipos de processos oxidativos avançados**. Campinas, 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Civil)- Universidade Estadual de Campinas, 2002.

TEMESGEN, F. et al. Biosorption of reactive red dye (RRD) on activated surface of banana and orange peels: Economical alternative for textile effluent. **Surfaces and Interfaces**, v. 12, p. 151–159, 2018.

TOMA, H.E. **Química de coordenação, organometálica e catálise**. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2013.

VALENZUELA, R. et al. Copper catechol-driven Fenton reactions and their potential role in wood degradation. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 61, p. 345–350, 2008.

VERMA, P. et al. Decolorization of synthetic dyes using a copper complex with glucaric acid. **Chemosphere**, v. 54, p. 291–295, 2004.

VIANNA, V.B. et al. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova**, v. 31, p. 1353-1358, 2008.

WANG, X. et al. Two novel Anderson-type polyoxometalate-based metal–organic complexes with high-efficiency photocatalysis towards degradation of organic dyes under UV and visible light irradiation. **RSV Advances**, v. 5, p. 14020–14026, 2015.

WARDMAN, P.; CANDEIAS, L.P. Fenton Chemistry: An Introduction. **Radiation Research**, v. 145, p. 523-531, 1996.

WATANABE, R.H. et al. Organic additive-copper(II) complexes as plating precursors. **Surface and coatings technology**, v. 204, p. 497-502, 2009.

WU, Y. et al. Two new Cu(II) complexes constructed by mixed-organic tectonics: Structures, magnetic properties and photocatalytic degradation of organic dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 36, p. 137–140, 2013.

YASSEN, D.A.; SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, p. 1193–1226, 2019.

ZAMOCKY, M. et al. Evolution of catalases from bacteria to humans. **Antioxidant Redox Signaling**, v. 10, p.1527-1548, 2008.

## APÊNDICE A - VARREDURAS DO CORANTE EM ESPECTRO

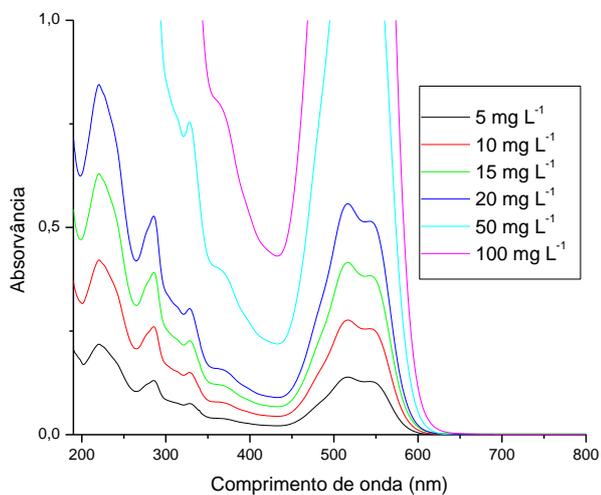


Figura I.1. Espectro eletrônico de soluções de corante em variadas concentrações, na região de 190-800 nm.

## APÊNDICE B - CURVA ANALÍTICA PARA O CORANTE

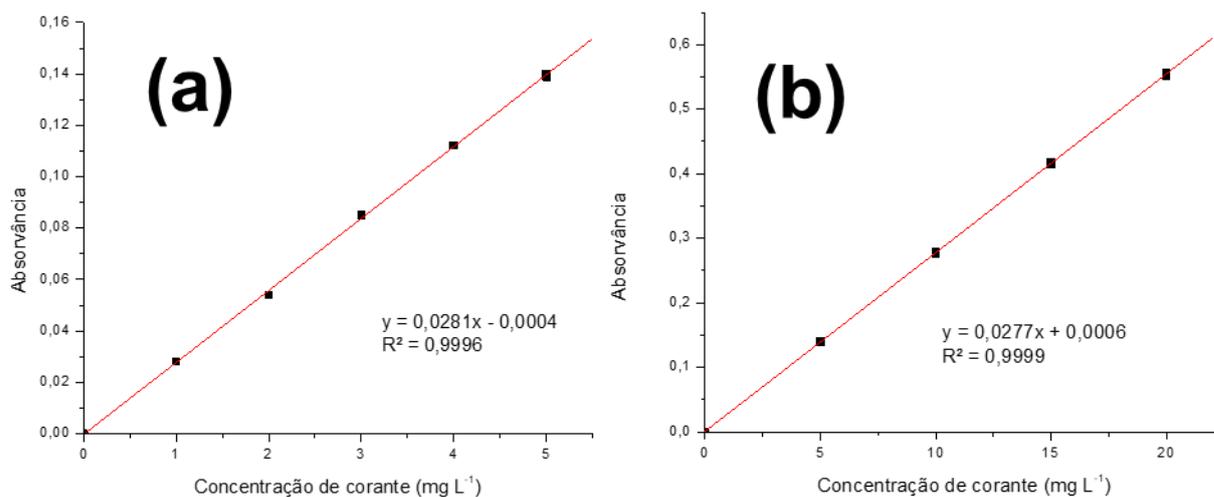


Figura II.1. Curva analítica para (a) baixas concentrações de corante, (b) concentrações de corantes mais altas.

## APÊNDICE C - COEFICIENTES DE ABSORTIVIDADE MOLAR

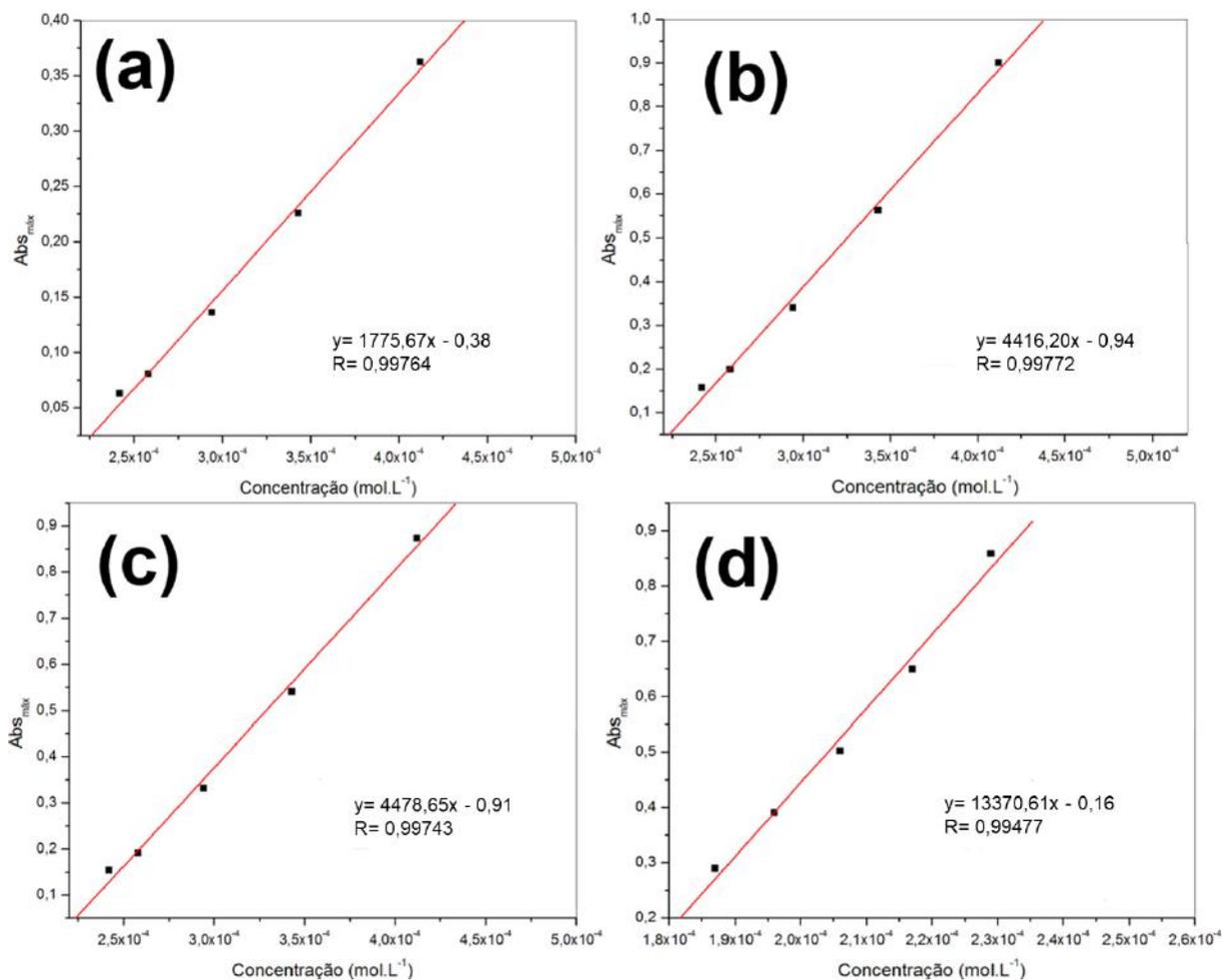


Figura III.1 Gráficos de  $Abs_{max}$  X Concentração ( $mol.L^{-1}$ ) do L em (a) 400 nm, (b) 315 nm, (c) 277 nm, (d) 215 nm.

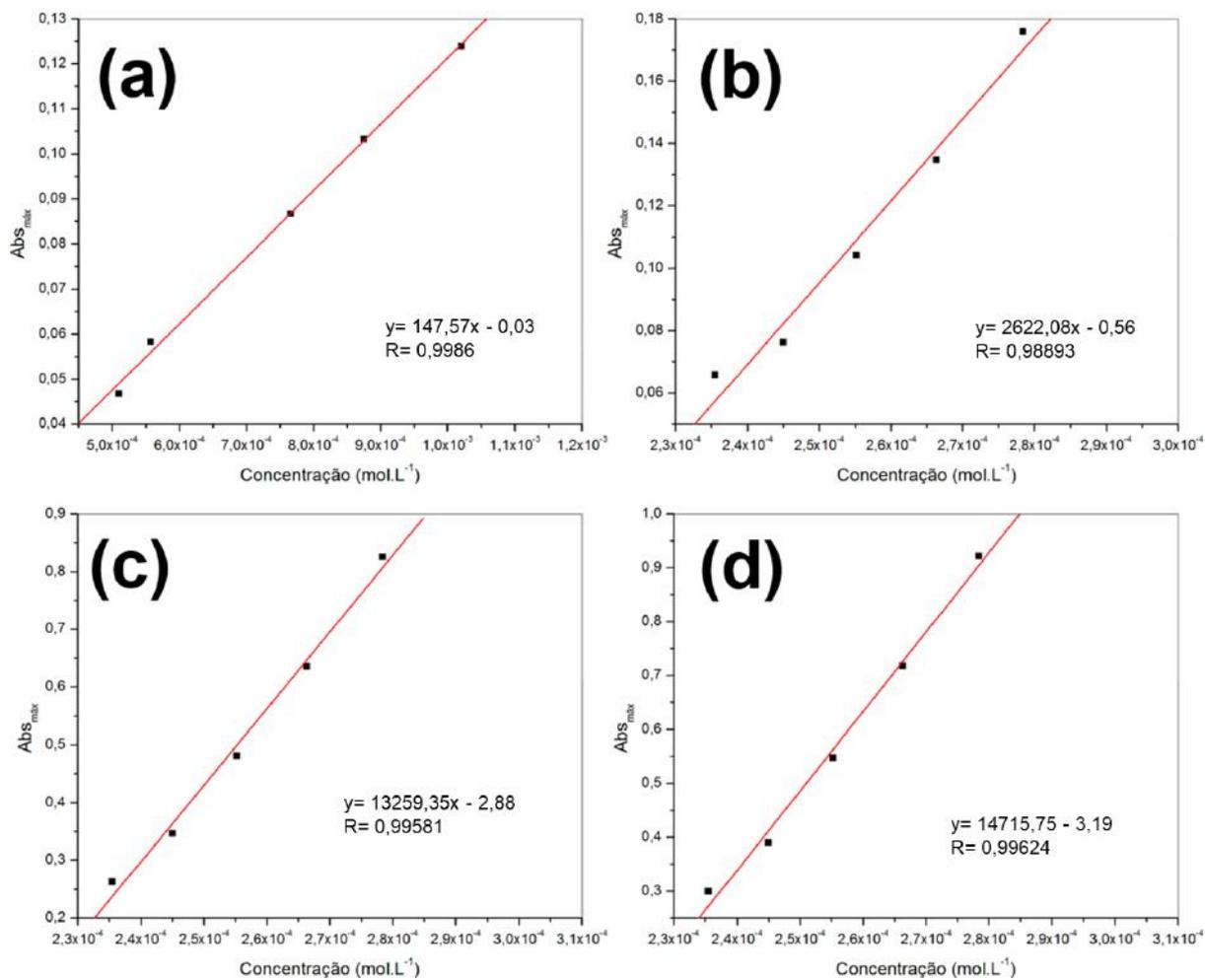


Figura III.2 Gráficos de  $Abs_{max}$  X Concentração ( $mol.L^{-1}$ ) do LCu em (a) 626 nm, (b) 362 nm, (c) 241 nm, (d) 223 nm.