

Reatividade do Complexo $[\text{Fe}(\text{BMIMAPY})\text{Cl}_2][\text{ClO}_4]$ na Oxidação do 3,5-di-*tert*-butilcatecol

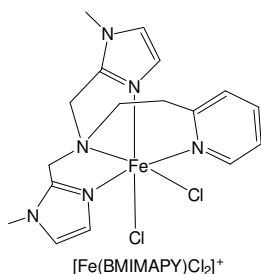
Marília R. Mello (PG); Roberto B. Faria* (PQ), Marciela Scarpellini (PQ)
faria@iq.ufrj.br

LDCB - Laboratório de Desenvolvimento de Compostos Bioinorgânicos, Instituto de Química, UFRJ, CEP 21949-909, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Palavras Chave: estudos cinéticos, processos oxidativos, branqueamento, catalisadores.

Introdução

A degradação de compostos aromáticos polifenólicos ocorre por um intermediário catecólico que é clivado em um produto com a incorporação de oxigênio molecular, através de mecanismos intra ou extradiol. Entretanto, catecóis também podem ser convertidos a hidroquinonas e quinonas pela oxidação mono e dieletrônica, respectivamente, na presença de oxigênio molecular.¹ Tais processos oxidativos apresentam grande apelo industrial como alternativa ao uso de espécies cloradas. Na busca de catalisadores eficientes para tais processos, o complexo² $[\text{Fe}(\text{BMIMAPY})\text{Cl}_2][\text{ClO}_4]$ foi utilizado na oxidação do substrato 3,5-di-*tert*-butilcatecol.



Resultados e Discussão

O estudo cinético do complexo foi acompanhado espectrofotometricamente em 400 nm, em metanol saturado com oxigênio, na presença do substrato 3,5-di-*tert*-butilcatecol, através da formação da 3,5-di-*tert*-butil-*o*-benzoquinona que possui uma banda característica ($\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$; $\epsilon = 1900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Para a determinação do perfil de pH empregou-se 100 μL de tampão aquoso (MES: 4,01; 4,53; 5,02; 5,51; 6,01 e 6,50; TRIS: 7,14; 7,49; 8,05; 8,52; 9,03 e 9,50). A este, foram adicionados 50 μL de uma solução do complexo em metanol ($[\text{C}]_{\text{final}} = 1,43 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), contendo 3,0 mL de metanol saturado com oxigênio. A reação foi iniciada com a adição de 100 μL de solução do substrato ($[\text{3,5DTBC}]_{\text{final}} = 0,165 \text{ mol L}^{-1}$), em metanol, a 25 °C.

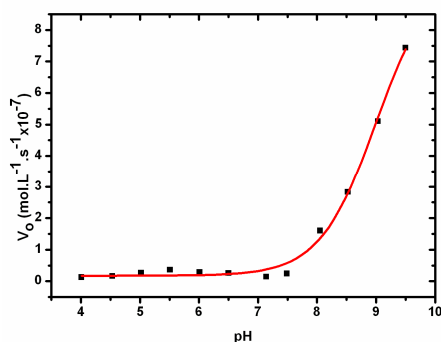


Figura 1. Perfil de pH

Subtraindo-se a velocidade inicial do branco (experimento sem catalisador, pois também ocorre a oxidação não catalisada do catecol), foram obtidas as velocidades iniciais em diferentes valores de pH, permitindo, através de ajuste sigmoidal, a determinação do pKa cinético de 8,3.

O efeito da concentração de substrato foi estudado em pH = 9,03 ($1,0 \times 10^{-3} \text{ M} \leq [\text{3,5-DTBC}] \leq 2,0 \times 10^{-2} \text{ M}$). Observou-se uma curva de saturação com comportamento do tipo Michaelis-Menten ($v = V_{\text{max}}[\text{S}]/(K_{\text{M}} + [\text{S}])$), levando aos parâmetros abaixo.

V_{max} (10^{-6} M s^{-1})	K_{M} (10^{-3} M)	K_{cat} (10^{-4} s^{-1})	K_{ass} (M^{-1})	E (10^{-2})
1,0±0,05	9,8±1,0	7,0	1,0×10 ²	7,1

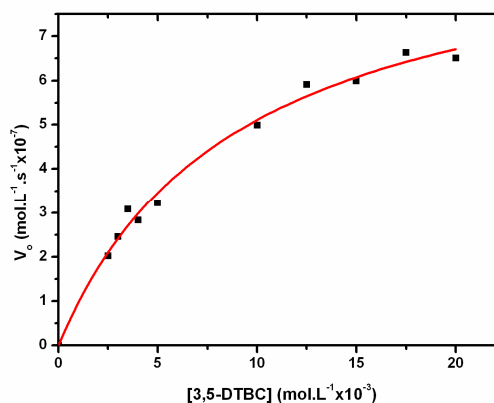


Figura 2. Dependência da velocidade da reação com a concentração do substrato 3,5-DTBC.

Conclusões

Os estudos cinéticos mostraram que este complexo tem uma atividade catalítica promissora na aplicação em processos oxidativos de branqueamento, em pH próximo de 9,0.

Agradecimentos

CAPES, FAPERJ, CNPq, PGQu/IQUFRJ.

¹ Palaniandavar, M. *et al. Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6038.

² Guimarães, M.V. *et al.*, 32ª Reunião Anual da SBQ, **2009**, QI-168.