



COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO COMO CATALISADORES PARA A DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H_2O_2)

F. P. SILVA¹, F. S. MOURA², T. P. DIONÍZIO² e A. CASELLATO²

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química

E-mail para contato: silva_fp@eq.ufrj.br

RESUMO – Frente à aplicação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) nas mais diversas áreas, surge a necessidade de sua remediação que, muitas das vezes ocorre utilizando-se a enzima catalase ou compostos que mimetizam sua função de decomposição em oxigênio molecular e água. Neste estudo, são mostradas a síntese, caracterização e atividade de um complexo de manganês (II) (L_iNO_2 -Mn) na degradação do poluente, bem como a comparação com outros baseados no mesmo ligante e outro metal sintetizados pelo Grupo de Pesquisa. Usando o ajuste de Lineweaver-Burk, a velocidade máxima ($V_{máx}$) encontrada foi de $4,82 \times 10^{-4}$, a afinidade enzimática (K_M) $1,63 \text{ mol.L}^{-1}$, o número de renovação (k_{cat}) de $4,97 \text{ min}^{-1}$, uma constante de especificidade (K_M/k_{cat}) de $3,06 \text{ L.min}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Com um K_M/k_{cat} desta magnitude, entende-se que L_iNO_2 -Mn só é menos eficiente catalisador que o complexo de cobre (II) comparado para esse substrato.

1. INTRODUÇÃO

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um composto extremamente versátil. Como oxidante, é superior ($E_0 = 1,77 \text{ V}$) ao permanganato de potássio ($KMnO_4$) ($E_0 = 1,7 \text{ V}$) e ao cloro (Cl_2) ($E_0 = 1,4 \text{ V}$) mas, a depender do pH, pode atuar também como agente redutor ($E_0 = -0,15 \text{ V}$), o que faz com que sua produção mundial aumente cada vez mais a cada ano desde que começou a ser comercializado (MATTOS et al., 2003). Sua decomposição gera oxigênio molecular e água (RODWELL et al., 2017; MATTOS et al., 2003).

Dentre a gama de aplicações que o H_2O_2 pode ter, ganham destaque a fabricação de antissépticos, células à combustível, síntese de medicamentos, cosméticos, higiene, bem como na área alimentícia e na etapa de branqueamento nas indústrias de papel e têxtil (MATTOS et al., 2003; CHEN et al., 2012), sendo seu extensivo uso responsável pela geração de um quadro de poluição ambiental, tornando necessária a sua remediação.

A degradação do H_2O_2 pode ocorrer à temperatura ambiente a uma velocidade de reação baixa, requerendo o uso de um catalisador para que ocorra com maior expressividade. Como opção, as catalases, metaloenzimas do grupo das oxirredutases, são atraentes (MATOS, 2011; RODWELL et al., 2017), bem como o uso de compostos que o desproporcionem usando mecanismos artificiais (MATOS, 2011).

Complexos ou compostos de coordenação como modelos funcionais da enzima catalase têm sido abordados em diversos trabalhos, como por Matos et al. (2011), Kupcewicz et al. (2012), Noritake et al., (2013), Ibrahim et al. (2014), Pires et al. (2015), dentre outros, o que demonstra o interesse crescente de grupos de pesquisa pelo estudo de sistemas miméticos.

Assim, o presente trabalho traz os resultados para a síntese e caracterização, bem como de ensaios qualitativos para verificação de atividade mimética e ensaio cinético de catalase de um complexo de manganês (II) ($\text{LiNO}_2\text{-Mn}$), comparando os parâmetros com outros baseados no mesmo ligante e outros metais de transição obtidos neste Grupo de pesquisa.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese do complexo de manganês (II)

O complexo foi obtido utilizando um ligante (LiNO_2) que foi preparado adicionando-se 2-hidroxi-5-nitrobenzaldeído, 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 manganês (II) à anterior (1:2) que permaneceu sob agitação magnética por mais 2 horas. A solução foi filtrada e mantida em repouso.

2.2. Caracterização

O complexo foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho (IV), ultravioleta-visível (UV-Vis) e voltametria cíclica (VC). No caso da análise por VC, foi utilizada uma cela voltamétrica de 3 eletrodos sendo: de referência (calomelano), de trabalho (carbono vítreo) e um contra eletrodo de platina. As análises foram realizadas em atmosfera de N_2 em uma solução metanólica de TBAPF_6 0,05 mol.L^{-1} .

2.3. Ensaios de reatividade variando o pH

Para avaliar a influência do pH na degradação de H_2O_2 foram realizados ensaios reacionais nos pHs 3,5, 7,0 e 9,5. Foram adicionados à cubeta 1,50 mL de uma solução tampão (0,10 mol.L^{-1}), 1,20 mL de água, 0,20 mL de uma solução do complexo (10^{-3} mol.L^{-1}) e 0,10 mL de uma solução de peróxido de hidrogênio (10,07 mol.L^{-1}). Em seguida, foi realizado novo ensaio no meio mais ativo variando o pH de 0,5 em 0,5.

2.4. Ensaios para levantamento de parâmetros cinéticos

Foram realizados experimentos medindo-se o volume de oxigênio (O_2) liberado, produto da reação, utilizando-se um Erlenmeyer lacrado de 25,0 mL que continha 5,0 mL de tampão CHES no pH ótimo determinado anteriormente, 1,0 mL de complexo (concentração final $1,0 \times 10^{-5}$ mol.L^{-1}) e volumes variando de 0,1 a 1,0 mL de H_2O_2 10,07 mol.L^{-1} , completando-se com água até um volume final de 10,0 mL, e estava conectado a uma bureta de 50,0 mL preenchida com água, que era deslocada com o desprendimento gasoso. Por estar

se tentando uma comparação futura com a enzima catalase, os dados obtidos foram tratados por *fit* de Lineweaver-Burk, modelo linear amplamente utilizado este tipo de estudo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

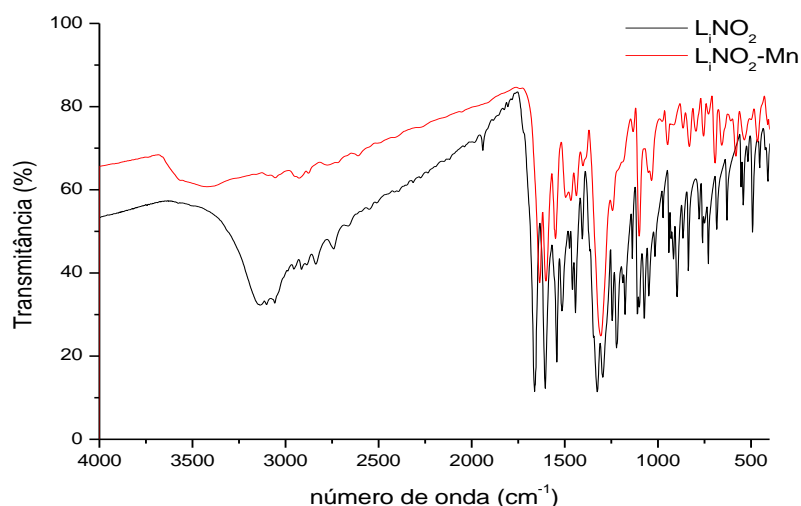
3.1. Síntese

Após um repouso de uma semana, foram obtidos cristais e um material sólido microcristalino de cor castanha que, posteriormente, descobriu-se serem o mesmo complexo, optando-se por testar o material sólido para este estudo.

3.2. Caracterização

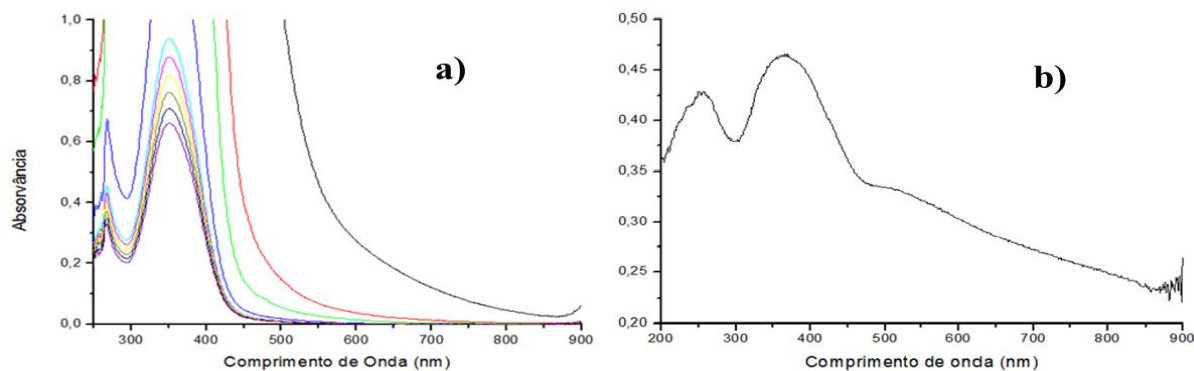
Os espectros no IV obtidos em KBr (Figura 1) mostraram bandas características dos grupos funcionais presentes no ligante (L_iNO_2), com algum deslocamento, o que pode ser atribuído a maior rigidez das ligações, pela influência da ligação dos átomos coordenantes (N, O) ao metal. Uma banda em 1662 cm^{-1} no espectro do L_iNO_2 foi atribuída a $\nu C=N$, já para o L_iNO_2-Mn esta banda teve um deslocamento para 1635 cm^{-1} . A $\nu C-O_{\text{fenol}}$ em 1222 cm^{-1} no ligante também foi deslocada para 1244 cm^{-1} no L_iNO_2-Mn . Já a $\delta O-H_{\text{fenol}}$ no ligante em 684 cm^{-1} , não foi encontrada no complexo, sugerindo coordenação do O ao Mn.

Figura 1 – Espectro no IV obtido para o ligante (L_iNO_2) e o complexo (L_iNO_2-Mn).



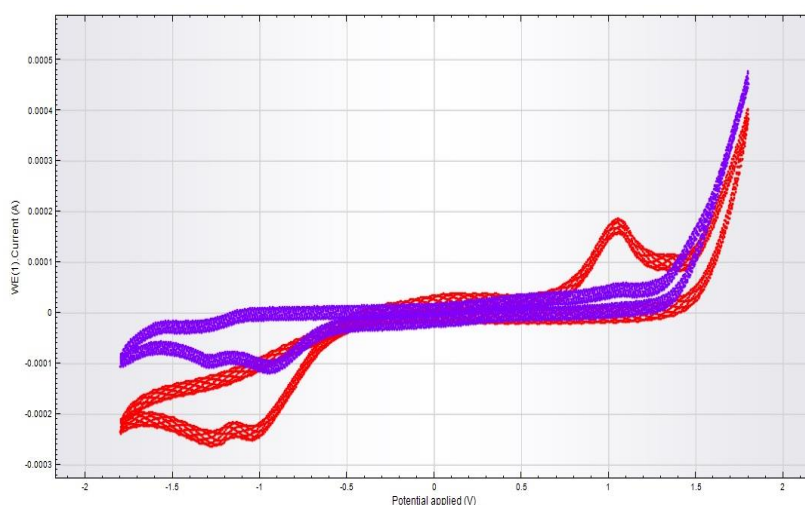
Os espectros eletrônicos do complexo em solução e no estado sólido (Figura 2 - a) e b)) apresentaram uma banda por volta de 521 nm, atribuída à transição d-d do íon Mn (II). As bandas entre 350 e 268, no espectro em solução, 365 e 254 nm, no estado sólido, foram atribuídas às transições intraligantes $\pi-\pi^*$ e transferência de carga do ligante para o metal.

Figura 2 – Espectros eletrônicos do $\text{LiNO}_2\text{-Mn}$: a) em solução; b) em estado sólido.



O estudo eletroquímico, através da VC (Figura 3), revelou a presença de dois picos de redução nos voltamogramas do LiNO_2 e do $\text{LiNO}_2\text{-Mn}$, por volta de -1,00 V e -1,25 V. Além disso, foi possível observar a existência de um pico de oxidação no $\text{LiNO}_2\text{-Mn}$ que pode ser atribuído ao processo Mn(II)-Mn(III) .

Figura 3 – Voltamogramas cíclicos do $\text{LiNO}_2\text{-Mn}$ (vermelho) e do LiNO_2 (roxo) em metanol na velocidade de 100 mV.



3.3. Efeito da variação do pH do meio reacional na velocidade de reação

O complexo mostrou-se qualitativamente bastante ativo em pHs acima de 9,0 e, por esse motivo, optou-se por utilizar pH 10,0 para obtenção dos dados que seriam tratados, por ensaios semelhantes realizados por integrantes do Grupo de pesquisa serem nesse pH.

3.4. Obtenção dos parâmetros cinéticos

Tendo feito as devidas considerações, foi possível adquirir a velocidade inicial (V_0) para o $\text{LiNO}_2\text{-Mn}$ em várias concentrações e plotou-se o gráfico característico da cinética de Lineweaver-Burk (Figura 4). O coeficiente de determinação (R^2) obtido para o ajuste foi de



0,9941. Por ser um modelo linear, a equação da reta retornou valores de coeficientes angular e linear que permitiram o cálculo dos parâmetros. Na Tabela 1 é possível observar valores de velocidade máxima ($V_{\text{máx}}$), afinidade enzimática (K_M), número de renovação (k_{cat}) e constante de especificidade (k_{cat}/K_M) de alguns complexos sintetizados pelo Grupo usando o mesmo ligante e metais de transição como o cobre ($\text{LiNO}_2\text{-Cu}$) e o níquel ($\text{LiNO}_2\text{-Ni}$).

Figura 4 – Gráfico de Lineweaver-Burk obtido para o $\text{LiNO}_2\text{-Mn}$.

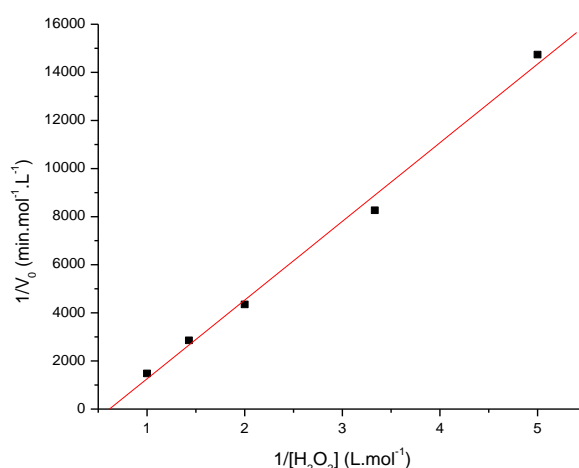


Tabela 1 – Parâmetros cinéticos obtidos para o $\text{LiNO}_2\text{-Mn}$ e outros complexos sintetizados pelo Grupo baseados no mesmo ligante e outros metais de transição

Parâmetro	Complexo	$\text{LiNO}_2\text{-Mn}$	$\text{LiNO}_2\text{-Cu}$	$\text{LiNO}_2\text{-Ni}$
$V_{\text{máx}}$ ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)		$4,82 \times 10^{-4}$	$4,97 \times 10^{-4}$	$5,76 \times 10^{-4}$
K_M (mol.L^{-1})		1,63	1,45	2,63
K_{cat} (min^{-1})		4,97	4,82	5,76
K_{cat}/K_M ($\text{L.min}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)		3,06	3,32	2,19

Para efeitos comparativos, a partir dos valores obtidos é possível afirmarmos que o valor máximo de velocidade inicial que $\text{LiNO}_2\text{-Mn}$ consegue chegar quando todos seus sítios ativos estão ocupados, é menor que o dos demais complexos. Numericamente, é sabido que K_M é a concentração de substrato quando a velocidade inicial é igual a metade da $V_{\text{máx}}$ e mede afinidade da enzima pelo substrato, sendo o do $\text{LiNO}_2\text{-Cu}$ o menor, ele tem uma ligação mais forte pelo H_2O_2 (substrato). Quanto ao k_{cat} , ele mede número de moléculas de substratos convertidas em produto por unidade de tempo por uma única enzima saturada com o substrato, mas não é a melhor maneira de se medir a eficiência catalítica, e sim pela constante de especificidade (K_M/k_{cat}). Esta é um pouco maior para o $\text{LiNO}_2\text{-Cu}$, o que indica que ele é mais eficiente catalisador que os demais para esse substrato, porém a obtida para o $\text{LiNO}_2\text{-Mn}$ é bastante próxima.



4. CONCLUSÕES

Foi possível sintetizar um complexo de manganês (II) caracterizá-lo por técnicas espectroscópicas e eletroquímica. A partir dos testes qualitativos feitos e parâmetros cinéticos obtidos, é possível sugerirmos que, assim como ele, outros complexos obtidos pelo grupo são catalisadores promissores, possuindo atividade na decomposição do H_2O_2 , porém, o $\text{LiNO}_2\text{-Cu}$ foi o que se mostrou mais eficiente.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Química da UFRJ, ao CNPq e a CAPES.

6. REFERÊNCIAS

- CHEN, S. et al. Electrochemical sensing of hydrogen peroxide using metal nanoparticles: a review. *Microchim Acta*, v. 180, p. 15–32, 2012.
- IBRAHIM, M. et al. Spectroscopic, Electrochemical, Catechol oxidase and catalase-like Activities of New Copper(II) Tweezers of Benzimidazole Incorporating Amino Acid Moieties, *International Journal Electrochemical Science*, v. 9, p. 5298 – 5314, 2014.
- KUPCEWICZ, B. et al. Copper(II) complexes with derivatives of pyrazole as potential antioxidant enzyme mimics. *Medicinal Chemistry Research*, n. 22, p. 2395–2402, 2013.
- MATOS, I. O. ; ALVES, W. Atividade eletrocatalítica de sistemas biomiméticos da enzima catalase. *Química Nova*, v. 34, n. 9, p. 1588-1594, 2011.
- MATTOS, I. et al. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação: revisão, *Química Nova*, v. 26, n. 3, p. 373-380, 2003.
- NORITAKE, Y., UMEZAWA, N., KATO, N., HIGUCHI, T. Manganese salen complexes with acid-base catalytic auxiliary: Functional mimetics of catalase. *Inorg. Chem.*, v. 52, p. 3653-3662, 2013.
- 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*, p.1- 21, 2015.
- RODWELL, V. et al. *Bioquímica Ilustrada de HARPER*, 30^a ed., Porto Alegre: AMGH Editora Ltda., 2017.