

EFEITO DO MEDIADOR NATURAL SIRINGALDEÍDO NA DESCOLORAÇÃO DE CORANTES POR REAGENTES FENTON

C. S. SANTANA¹, A. AGUIAR^{1,2}

¹Universidade Federal de São João del-Rei, Departamento de Química, Biotecnologia e Engenharia de Bioprocessos

²Universidade Federal de Itajubá, Instituto de Recursos Naturais
E-mail para contato: kciasantana_02@hotmail.com

RESUMO – Siringaldeído (3,5-dimetoxi,4-hidroxibenzaldeído) é um fenol oriundo de lignina de plantas. Por ser um agente redutor de íons Fe^{3+} , ele pode mediar a reação de Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \bullet\text{OH} + \text{OH}^-$) por aumentar a degradação de poluentes orgânicos. No presente trabalho quatro diferentes corantes foram descoloridos por reagentes Fenton (H_2O_2 , Fe^{2+} ou Fe^{3+}) na presença do siringaldeído. Reações com íons Fe^{2+} foram mais efetivas para descoloração dos corantes e para isso consumiram mais H_2O_2 . O efeito pró-oxidante do siringaldeído foi mais observado para os sistemas reacionais contendo íons Fe^{3+} . Por exemplo, os sistemas $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{siringaldeído}$ atingiram 31% e 59% de descoloração para o corante azul de metileno após 60 minutos de reação, respectivamente. O uso desse mediador natural pode ser promissor por aumentar a efetividade de reagentes Fenton.

1. INTRODUÇÃO

Efluentes da indústria têxtil apresentam potencial poluidor de corpos hídricos, pois possuem geralmente elevado pH, altas demandas química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO, respectivamente), sólidos totais dissolvidos, bem como alta capacidade de difusão no meio aquático. A estrutura aromática e complexa dos corantes presentes em efluentes têxteis é resistente à luz, à atividade biológica e a outras condições ambientais degradativas. Tratamentos convencionais não são efetivos para remediar esse tipo de efluente, havendo a necessidade de testar tecnologias alternativas e eficientes, no que se refere ao controle e à prevenção da poluição, como os processos oxidativos avançados (POAs) (Kaushik e Malik, 2009). Os POAs são de grande interesse para aplicações no tratamento e pré-tratamento de compostos não biodegradáveis em águas e solos contaminados, pois podem converter a matéria orgânica em CO_2 e H_2O , ou no caso de pré-tratamentos, tornando-os biodegradáveis. Esses processos baseiam-se na produção de radicais livres, principalmente hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que atacam indistintamente todas as moléculas presentes em solução (Aguiar e Ferraz, 2007; Aguiar *et al.*, 2007).

Um dos POAs mais promissores consiste na reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 , conforme Equação 1, conhecida como reação de Fenton. Essa reação permite obter elevados níveis de depuração à pressão e temperatura ambientes. O Fe^{3+} é mais vantajoso de ser usado, pois é

mais abundante e tem menor custo. Porém, um inconveniente à utilização de Fe^{3+} refere-se ao fato de que a reação de Fenton torna-se mais lenta, pois é dependente da reação representada pela Equação 2. O Fe^{2+} gerado nesta reação reagirá com H_2O_2 segundo Equação 1 (Aguiar *et al.*, 2007).



Para aumentar a produção de radicais livres por meio da reação do tipo Fenton (a partir de Fe^{3+} e H_2O_2), o uso de compostos fenólicos redutores de ferro (CFRF) tem proporcionado melhores resultados, pois os mesmos atuam como mediadores da reação, promovendo a redução contínua de Fe^{3+} a Fe^{2+} e obtendo-se assim uma maior geração de $\bullet\text{OH}$ (Chen *et al.*, 2002; Aguiar *et al.*, 2007). Entre os CFRF, destaca-se o grupo de compostos orgânicos classificados como metoxifenóis (MFs), os quais se encontram na natureza, principalmente por meio da biodegradação e solubilização de lignina, uma macromolécula aromática que confere resistência às plantas (Aguiar e Ferraz, 2011). Extratos aquosos a partir da biodegradação de madeira apresentam compostos do tipo MF e muitos deles exibem atividade redutora de Fe^{3+} (Ferraz *et al.*, 2001; Aguiar e Ferraz, 2007). Dentre os MFs, o presente trabalho avaliou o uso do siringaldeído (3,5-dimetoxi,4-hidroxibenzaldeído) para mediar o processo de descoloração de quatro diferentes corantes por reagentes Fenton.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de descoloração foram conduzidos em cubetas de quartzo de 3 mL contendo 200 μL de H_2O_2 4,5 mmol L^{-1} , 200 μL de H_2SO_4 10 mmol L^{-1} , 200 μL de corante 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 200 μL de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ou de FeSO_4 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para as reações tipo Fenton ou Fenton clássica, respectivamente. Quando realizados os experimentos na presença do siringaldeído, 200 μL de solução 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de tal composto foram adicionados. Avolumou-se a cubeta para 2 mL, sendo mantida ao abrigo da luz (Aguiar e Ferraz, 2007). Leituras de descoloração foram realizadas em um espectrofotômetro no comprimento de onda referente à máxima absorção de cada corante ($\lambda = 513 \text{ nm}$ - cromotrope 2R; $\lambda = 508 \text{ nm}$ - alaranjado de metila; $\lambda = 435 \text{ nm}$ - vermelho de fenol; $\lambda = 663 \text{ nm}$ - azul de metileno). A degradação dos corantes foi monitorada por meio da descoloração das soluções em intervalos de 5, 10, 20, 40 e 60 minutos de reação. Preparou-se o branco com água deionizada. Os ensaios foram realizados em duplicata e à temperatura ambiente. Reações de descoloração na ausência dos corantes foram também realizadas. Por meio destas últimas objetivou-se investigar a possível interferência dos produtos de degradação do siringaldeído no processo de descoloração dos corantes em estudo. O H_2O_2 residual foi quantificado com NH_4VO_3 em 450 nm (Aguiar e Ferraz, 2007).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios de descoloração dos corantes foram realizados em pH baixo (2,5-3,0), pois diante dessa condição tem-se a solubilidade de sais de ferro aumentada e, principalmente, a

inibição da precipitação de hidr(óxidos) de ferro (Aguiar *et al.*, 2007). Para os ensaios realizados na presença do siringaldeído, ressalta-se que o ideal é utilizar uma pequena quantidade do mesmo, pois do contrário pode ser observado efeito inibitório devido ao sequestro dos radicais livres pelo siringaldeído em excesso no meio reacional. Esse é um aspecto favorável ao processo, pois é necessária uma quantidade mínima do MF nessas reações e é importante salientar também que a adição deste não deve ser considerada um problema de contaminação adicional, visto que o mediador pode ser degradado durante o tratamento (Pracht *et al.*, 2001). Nos testes realizados na presença de 10% (v/v) de etanol, o qual é um agente sequestrador de $\bullet\text{OH}$, a descoloração dos corantes em estudo não ocorreu, demonstrando que tais radicais são os principais agentes oxidantes responsáveis pela descoloração dos corantes (Aguiar e Ferraz, 2007). Adicionalmente, também não houve a descoloração dos corantes por apenas Fe^{2+} , Fe^{3+} ou H_2O_2 .

Por meio de ensaios realizados na ausência dos corantes em estudo, foi possível observar que os produtos de degradação do siringaldeído não causaram surgimento de coloração no meio após 60 minutos de reação, ou seja, não interferiram no processo de descoloração. Embora somente a descoloração das soluções contendo os corantes tenha sido analisada neste trabalho, a literatura mostra que os grupos cromóforos são primeiramente atacados e em seguida a molécula de corante alterada é mineralizada por reagentes Fenton, (Xu *et al.*, 2004; Magureanu *et al.*, 2007). Na Figura 1 estão mostradas as cinéticas de descoloração dos corantes por reagentes Fenton. A descoloração por reação de Fenton clássica (apenas $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) foi rápida nos 5 primeiros minutos, tornando-se mais lenta depois, podendo ser dividida em dois estágios: o primeiro corresponde àquele no qual a formação de $\bullet\text{OH}$ ocorre rapidamente e, portanto, a descoloração é mais intensa e o segundo refere-se àquele no qual, devido à menor formação de radicais hidroxila e início da formação de radicais hidroperoxila, tem-se uma descoloração mais lenta (Du *et al.*, 2006). Para o sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{siringaldeído}$, observou-se que antes dos 60 min houve inibição na descoloração, a qual deve estar associada às propriedades antioxidantes do mediador ao competir com os corantes por $\bullet\text{OH}$ (Moran *et al.*, 1997; Briante *et al.*, 2003; Antolovich *et al.*, 2004). Após 60 min de reação, é possível observar uma tendência de aumento da descoloração dos corantes por siringaldeído, devido à provável regeneração de íons Fe^{2+} .

Os sistemas reacionais contendo apenas $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ praticamente não promoveram a descoloração do alaranjado de metila e do vermelho de fenol, mas apenas do cromotrope 2R e do azul de metileno, os quais atingiram 27% e 31% de descoloração após 60 minutos de reação, respectivamente. Sabe-se que na reação tipo Fenton, a espécie Fe^{2+} é gerada lentamente através da redução de Fe^{3+} por H_2O_2 , conforme a Equação 2 e então a reação de Fenton clássica é iniciada. Porém, ao mesmo tempo, Fe^{2+} é rapidamente re-oxidado a Fe^{3+} , o que justifica o motivo pelo qual a descoloração dos corantes por reação tipo Fenton é bem mais lenta que a clássica. Na presença do siringaldeído, 69% e 59% de descoloração por $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ para os corantes cromotrope 2R e azul de metileno foram observados após 60 minutos de reação, respectivamente. Este fato demonstra o efeito pró-oxidante do mediador natural em estudo, sendo que tais porcentagens são próximas àquelas obtidas para a reação de Fenton clássica. Entretanto, para o alaranjado de metila e vermelho de fenol, corantes mais recalcitrantes diante dos tratamentos de descoloração em estudo, o siringaldeído não apresentou efeito pró-oxidante durante os 60 min de reação usando íons Fe^{3+} .

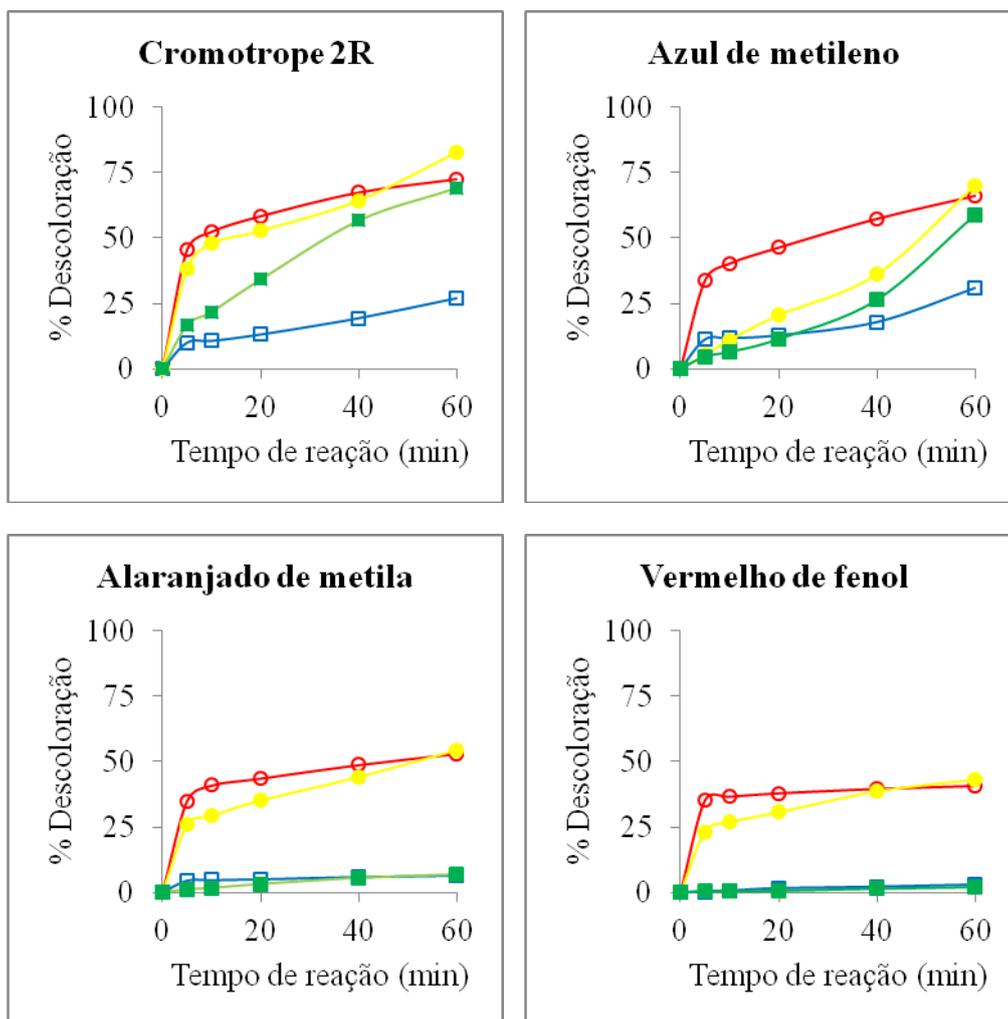


Figura 1 – Curvas de descoloração dos corantes cromotrope 2R, alaranjado de metila e vermelho de fenol, todos na concentração de $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ em pH 2,8, promovidas por: $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} e $450 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 (\square); $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{2+} e $450 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 (\circ); $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} , $450 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 e $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de siringaldeído (\blacksquare) e $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{2+} , $450 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 e $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de siringaldeído (\bullet). Os experimentos de descoloração foram realizados em duplicata e apresentaram erros inferiores a 5% quando comparados ao valor médio.

Os distintos comportamentos de descoloração entre os corantes investigados neste trabalho podem ser atribuídos à diferente reatividade de cada grupo cromóforo e outros sítios reacionais presentes nas moléculas dos mesmos. O carbono metino central no vermelho de fenol é um importante local de ataque por $\bullet\text{OH}$, levando a sua descoloração e clivagem e os anéis aromáticos podem ser hidroxilados ou clivados (Abdelmalek *et al.*, 2006; Magureanu *et al.*, 2007). A descoloração do azul de metileno se inicia com a clivagem do grupo funcional $\text{C}-\text{S}^+=\text{C}$, ao passo que a oxidação do cromotrope 2R procede pela adição de um $\bullet\text{OH}$ ao átomo de carbono que suporta a ligação $-\text{N}=\text{N}-$ (Lachheb *et al.*, 2002). No entanto, o substituinte $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, grupo não cromóforo presente no azul de metileno e no alaranjado de metila, também é um importante sítio de ataque por $\bullet\text{OH}$ (Lachheb *et al.*, 2002; Abdelmalek *et al.*, 2006; Magureanu *et al.*, 2007; Devi *et al.*, 2010). Corroborando as diferentes

reatividades dos corantes no presente trabalho, Xu *et al.* (2004) investigaram a descoloração de vinte corantes, incluindo os dos grupos azo, trifenilmetileno, antraquinona, heterocíclicos e ftalocianina e eles não observaram uma descoloração mais efetiva por sistemas Fenton para um grupo específico de corantes.

A Tabela 1 mostra os dados de consumo de H_2O_2 para as reações de descoloração após 60 minutos e também para as reações sem corantes (controle). Comparando a reação de Fenton clássica com a reação tipo Fenton para os diversos sistemas reacionais, a primeira apresentou maior consumo de H_2O_2 , provavelmente devido à sua mais alta constante cinética de reação. Descoloração por Fe^{2+}/H_2O_2 /siringaldeído também consumiu mais H_2O_2 que Fe^{3+}/H_2O_2 /siringaldeído. Em geral, as reações com o cromotrope 2R, corante que mostrou-se mais passível aos tratamentos de descoloração em estudo, e as reações na ausência de corantes consumiram mais e menos H_2O_2 , respectivamente. A partir desta última observação, pode-se inferir que intermediários gerados no processo de descoloração dos corantes podem afetar a conversão Fe^{3+}/Fe^{2+} e consequentemente aumentar o consumo de H_2O_2 quando comparado com as reações sem corantes.

Apesar dos sistemas reacionais contendo Fe^{3+} não promoverem a descoloração dos corantes vermelho de fenol e alaranjado de metila, o consumo de H_2O_2 foi significativo. Estes resultados sugerem que radicais livres resultantes do consumo de H_2O_2 por Fe^{3+} e Fe^{3+} /siringaldeído aparentemente não possuem potencial padrão de redução suficiente para descolorir esses corantes. Para o cromotrope 2R e o azul de metileno, ainda que o siringaldeído tenha elevado consideravelmente as porcentagens de descoloração, ele diminuiu o consumo de H_2O_2 para o primeiro corante, enquanto para o segundo houve apenas um pequeno aumento no consumo de H_2O_2 .

Tabela 1 – H_2O_2 consumido (%) após 60 minutos de reação para descoloração dos corantes por reagentes Fenton na presença ou ausência do siringaldeído. Os desvios dos valores médios são baseados em experimentos realizados em duplicata

Sistema reacional	% H_2O_2 consumido				
	Cromotrope 2R	Azul de metileno	Alaranjado de metila	Vermelho de Fenol	Ausência de corante
Fe^{3+}/H_2O_2	69,2 ± 0,3	58,5 ± 0,6	52,1 ± 2,0	50,7 ± 1,0	32,1 ± 1,5
Fe^{2+}/H_2O_2	77,6 ± 1,9	72,5 ± 1,6	62,8 ± 1,2	59,1 ± 1,5	48,3 ± 0,1
Fe^{3+}/H_2O_2 /siringaldeído	64,6 ± 0,6	61,4 ± 0,3	60,5 ± 1,9	51,1 ± 1,6	43,4 ± 0,6
Fe^{2+}/H_2O_2 /siringaldeído	72,3 ± 0,9	65,5 ± 0,0	67,3 ± 1,8	56,8 ± 0,3	48,2 ± 0,0

Elevados consumos de H_2O_2 associados aos sistemas nos quais não foram observadas porcentagens de descoloração significativas, podem ser também justificados pelo fato que, apesar dos radicais hidroxila terem sido formados eles não são seletivos, ou seja, os mesmos podem ter reagido com o siringaldeído ou ainda com o seu próprio precursor (H_2O_2) ao invés de atuarem no processo de descoloração dos corantes. Nesse segundo caso, conforme a reação representada pela Equação 3, tem-se a geração do radical hidroperoxila, o qual possui menor potencial padrão de redução que o radical hidroxila.



4. CONCLUSÃO

Através do presente trabalho, avaliou-se a descoloração de quatro diferentes corantes em solução aquosa por sistemas Fenton na presença e ausência do mediador siringaldeído. Notou-se que a adição deste metoxifenol pode aumentar efetivamente a reatividade de oxidação no processo de descoloração de corantes menos recalcitrantes, ou seja, o mesmo apresentou propriedades pró-oxidantes na reação tipo Fenton, representando uma abordagem promissora ao tratamento ambientalmente amigável de águas residuais. Diferentes comportamentos de descoloração e de consumo do H_2O_2 para os quatro corantes testados foram observados, sugerindo que a estrutura dos mesmos tem influência nas reações.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de Minas Gerais (FAPEMIG, processo APQ-01585-11) pela concessão de auxílio financeiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELMALEK, F.; GHEZZAR, M. R.; BELHADJ, M.; ADDOU, A.; BRISSET J. L. Bleaching and degradation of textile dyes by nonthermal plasma process at atmospheric pressure. *Ind. & Eng. Chem. Res.*, v. 45, p. 23-29, 2006.
- AGUIAR, A.; FERRAZ, A. Effect of aqueous extracts from *Ceriporiopsis subvermispora*-biotreated wood on the decolorization of Azure B by Fenton-like reactions. *Int. Biodet. Biodegr.*, v. 74, p. 61-66, 2012.
- AGUIAR, A.; FERRAZ, A. Mecanismos envolvidos na biodegradação de materiais lignocelulósicos e aplicações tecnológicas correlatas. *Quim. Nova*, v. 34, p. 1729-1738, 2011.
- AGUIAR, A.; FERRAZ, A. Fe^{3+} - and Cu^{2+} - reduction by phenol derivatives associated with Azure B degradation in Fenton-like reactions. *Chemosphere*, v. 66, p. 947-954, 2007.
- AGUIAR, A.; FERRAZ, A.; CONTRERAS, D.; RODRÍGUEZ, J. Mecanismo e aplicações da reação de Fenton assistida por compostos fenólicos. *Quim. Nova*, v. 30, p. 623-628, 2007.
- ANTOLOVICH, M.; BEDGOOD JR., D. R.; BISHOP, A. G.; JARDINE, D.; PRENZLER, P. D.; ROBARDS, K. LC-MS investigation of oxidation products of phenolic antioxidants. *J. Agric. Food Chem.*, v. 52, p. 962-971, 2004.

- BRIANTE, R.; FEBBRAIO, F.; NUCCI, R. Antioxidant properties of low molecular weight phenols present in the Mediterranean diet. *J. Agric. Food Chem.*, v. 51, p. 6975-6981, 2003.
- CHEN, F.; MA, W. H.; HE, J. J.; ZHAO, J. C. Fenton degradation of malachite green catalyzed by aromatic additives. *J. Phys. Chem.*, v. 106, p. 9485-9490, 2002.
- DEVI, L. G.; KUMAR, S. G.; RAJU, K. S. A.; RAJASHEKHAR, K. E. Photo-Fenton and photo-Fenton-like processes for the degradation of methyl orange in aqueous medium: influence of oxidation states of iron. *Chem. Pap.*, v. 64, p. 378-385, 2010.
- DU, Y.; ZHOU M.; LEI L. Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process. *J. Hazard. Mat.*, v. 136, p. 859-865, 2006.
- FERRAZ, A.; PARRA, C.; FREER, J.; BAEZA, J.; RODRÍGUEZ, J. Occurrence of iron-reducing compounds in biodelignified "palo podrido" wood samples. *Int. Biodet. Biodegr.*, v. 47, p. 203-208, 2001.
- KAUSHIK, P.; MALIK A. Fungal decolorization: Recent advances and future potential. *Environ. Intern.*, v. 35, p. 127-141, 2009.
- LACHHEB, H.; PUZENAT, E.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 39, p. 75-90, 2002.
- MA, J.; MA, W.; SONG, W.; CHEN, C.; TANG, Y.; ZHAO, J.; HUANG, Y.; XU, Y.; ZANG, L. Fenton degradation of organic pollutants in the presence of low-molecular-weight organic acids: cooperative effect of quinone and visible light. *Environ. Sci. Technol.*, v. 40, p. 618-624, 2006.
- MAGUREANU, M.; MANDACHE, N. B.; PARVULESCU, V. I. Degradation of organic dyes in water by electrical discharges. *Plasma Chem. Plasma Process.*, v. 27, p. 589-598, 2007.
- MORAN, J. F.; KLUCAS, R. V.; GRAYER, R. J.; ABIAN, J.; BECANA, M. Complexes of iron with phenolic compounds from soybean nodules and other legume tissues: prooxidant and antioxidant properties. *Free Radical Biol. Med.*, v. 22, p. 861-870, 1997.
- PRACHT, J.; BOENIGK, J.; ISENBECK-SCHOTER, M.; KEPPLER, F.; SCHOLER, H.F. Abiotic Fe(III) induced mineralization of phenolic substances. *Chemosphere*, v. 44, p. 613-619, 2001.
- XU, X. R.; LI H. B.; WANG, W. H.; GU, J. D. Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process. *Chemosphere*, v. 5, p. 595-600, 2004.