

EFEITO DE COMPOSTOS FENÓLICOS REDUTORES DE Fe^{3+} NA DESCOLORAÇÃO DE PARDO DE BISMARCK Y POR REAGENTES FENTON (Fe/H_2O_2)

J. L. SOUZA¹, A. AGUIAR^{1,2}

¹ Universidade Federal de São João Del-Rei, Departamento de Química, Biotecnologia e Engenharia de Bioprocessos, Programa de Pós Graduação em Tecnologias para o Desenvolvimento Sustentável (PPGTDS)

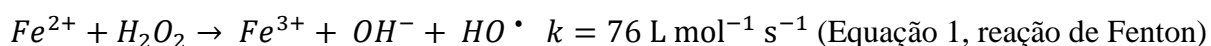
² Universidade Federal de Itajubá, Instituto de Recursos Naturais

E-mail para contato: joseluizpitt@ufs.j.edu.br

RESUMO - Compostos fenólicos com atividade redutora de íons Fe^{3+} podem ser usados como mediadores para aumentar a geração de radicais OH a partir da reação de Fenton ($Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^-$) devido à constante regeneração de íons Fe^{2+} . Sais de Fe^{3+} também podem ser usados como catalisadores por apresentar menor custo. No presente trabalho, compostos fenólicos redutores de ferro foram usados como mediadores na descoloração do azocorante Pardo de Bismark Y usando H_2O_2 e íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} . Para as reações contendo Fe^{2+} , o efeito dos mediadores foi discreto, enquanto nas reações contendo íons Fe^{3+} como catalisadores, o ácido 2,5 di-hidroxibenzoico foi o mais efetivo, aumentando de 38% para 77% de descoloração após 10 minutos de reação. Para isso, esse mediador precisou consumir mais H_2O_2 . Após 60 minutos de reação, os valores de descoloração foram similares, em torno de 80%. Dessa forma, o ácido 2,5 di-hidroxibenzoico acelerou a descoloração do corante Pardo de Bismark Y por Fe^{3+}/H_2O_2 .

1. INTRODUÇÃO

Processos oxidativos avançados (POA) têm recebido grande interesse no tratamento e pré-tratamento de compostos não biodegradáveis em águas e solos contaminados, pois convertem 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 o radical hidroxila ($\cdot OH$), que atacam indistintamente todas as moléculas presentes em solução. Um dos POA mais promissores consiste na reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 , conhecida como reação de Fenton, conforme a Equação 1.



O Fe^{3+} apresenta-se como uma alternativa promissora para as reações tipo-Fenton (Equação 2) por ser mais abundante e ter menor custo, porém a reação é mais lenta. Para aumentar a produção de radicais livres por meio da reação de Fenton a partir de Fe^{3+} (reação tipo Fenton), o uso de compostos fenólicos redutores de Fe^{3+} têm proporcionado resultados satisfatórios.



Alguns compostos fenólicos podem ser adicionados durante o tratamento de substâncias recalcitrantes a fim de atuarem como mediadores da reação de Fenton, ou seja, para que promovam a redução contínua de Fe^{3+} a Fe^{2+} , obtendo-se assim uma maior geração de radicais $^\bullet\text{OH}$ (Aguiar *et al.*, 2007).

Os compostos mais estudados como mediadores ou auxiliares na reação de Fenton são os di-hidroxibenzenos (DHBs), principalmente os derivados do catecol (1,2-dihidroxibenzeno). Uma via para a redução de Fe^{3+} pelo catecol encontra-se ilustrada na Figura 1. O catecol quela o íon Fe^{3+} formando um complexo, que em seguida é oxidado gerando um radical semiquinona. Este é posteriormente oxidado por outro íon formando uma quinona. O O_2 também pode atuar como um acceptor de elétrons, sendo reduzido pelo radical semiquinona aos radicais $\text{O}_2^\bullet^-/\text{HO}_2$, os quais podem ser convertidos em H_2O_2 (Aguiar *et al.*, 2007).

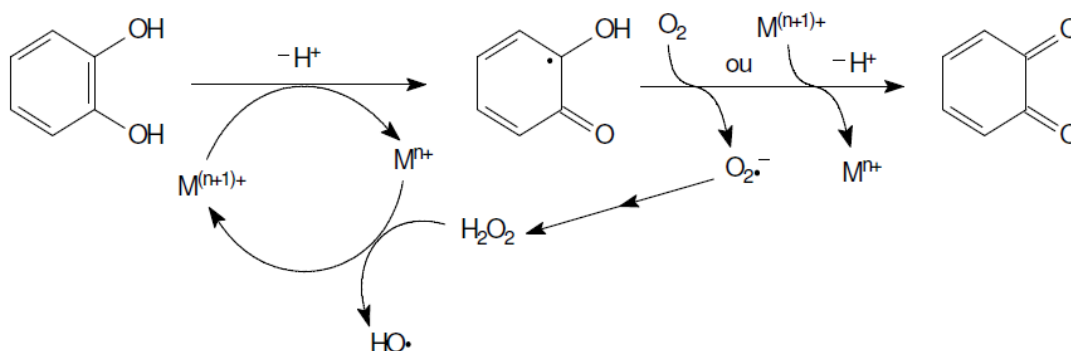


Figura 1 - Oxidação de catecol por ferro ou O_2 e formação de radical $^\bullet\text{OH}$ ($\text{M} = \text{Fe}$) (Aguiar *et al.*, 2007).

Para esses tratamentos, o ideal é utilizar uma pequena quantidade de CFRF, pois do contrário, pode ser observado efeito inibitório devido ao sequestro dos radicais livres gerados no meio reacional. Esse é um aspecto favorável ao processo, pois é necessária uma quantidade mínima de CFRF nessas reações. É importante ressaltar também que a adição destes não deve ser considerada uma contaminação adicional, visto que eles também são degradados durante os tratamentos. O pH do meio reacional deve ser baixo, pois diante dessa condição tem-se o aumento da solubilidade de sais de ferro e principalmente a inibição da formação de precipitados de hidróxidos de ferro (Aguiar e Ferraz, 2007; Aguilar *et al.*, 2007).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho, objetivou-se avaliar a descoloração do corante Pardo de Bismark Y a partir de reagentes Fenton, H_2O_2 e sais de Fe^{2+} ou Fe^{3+} na presença de 12 mediadores: ácido ferúlico, vanilina, siringaldeído, ácido sirínico, ácido vanílico, álcool vanílico, ácido gálico, catecol, ácidos 3,4 di-hidroxifenilacético, 2,3-di-hidroxibenzoico, 2,4-di-hidroxibenzoico e 2,5-di-hidroxibenzoico (Figura 2). Os mediadores foram comparados entre si e em relação às reações de Fenton clássica ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) e tipo Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$).

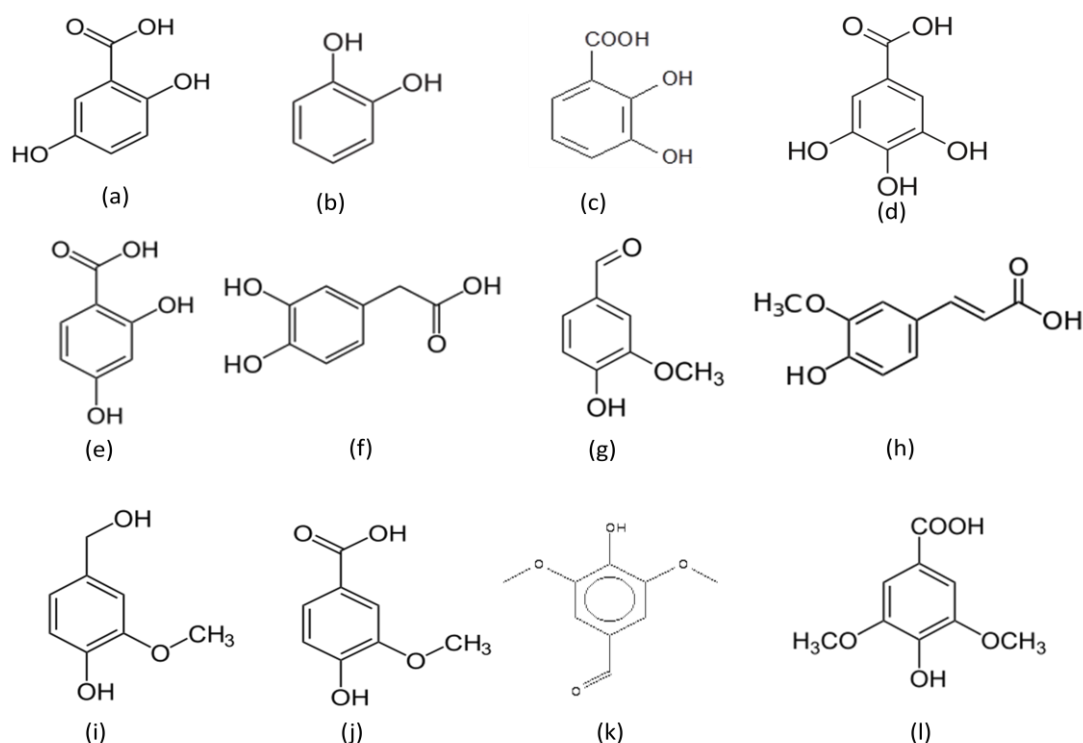


Figura 2 - Estrutura química dos CFRF estudados no presente trabalho: (a) ácido 2,5-di-hidroxibenzoico; (b) catecol; (c) ácido 2,3-di-hidroxibenzoico; (d) ácido gálico; (e) ácido 2,4-di-hidroxibenzoico; (f) ácido 3,4-di-hidroxifenilacético; (g) vanilina; (h) ácido ferúlico; (i) álcool vanílico; (j) ácido vanílico; (k) siringaldeído; (l) ácido siríngico.

As reações de descoloração do corante Pardo de Bismark Y foram realizadas em cubetas de quartzo de 3 mL contendo $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ do CFRF, $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Pardo de Bismark Y, $450 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e 1 mmol L^{-1} de H_2SO_4 a fim de que o pH do meio reacional se mantivesse em uma faixa de valores entre 2,5 e 3,0. Ressalta-se que sob essas condições todos os reagentes são solúveis e o início das reações foi monitorado ao adicionar-se, em última instância, a solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. As reações foram realizadas em triplicata, na ausência de luz, em temperatura ambiente e monitoradas espectrofotometricamente em intervalos de 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. A descoloração foi expressa a partir da diminuição da absorvidade do corante em 450 nm. A célula de referência no espectrofotômetro continha todos os reagentes exceto o corante e a solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. As reações de descoloração na ausência dos CFRFs (reações do tipo Fenton) foram também realizadas.

A descoloração do corante Pardo de Bismark Y pela reação de Fenton clássica ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) foi também realizada. Em tais experimentos, a solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foi substituída por FeSO_4 e avaliou-se também o efeito dos CFRF.

O consumo de H_2O_2 nas reações foi quantificado com NH_4VO_3 e o cátion peroxovanádio foi detectado em 450 nm (Aguiar e Ferraz, 2007). Todas as análises foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro UV/Vis (Biochrom Libra S50).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros UV/Visível das soluções que continham o corante Pardo de Bismark Y e demais reagentes apresentaram uma significativa redução nos valores de absorbância na região visível compreendida em torno de 450 nm. A Figura 3 descreve o comportamento da reação tipo Fenton, na ausência do CFRF, ao longo de 60 minutos de reação.

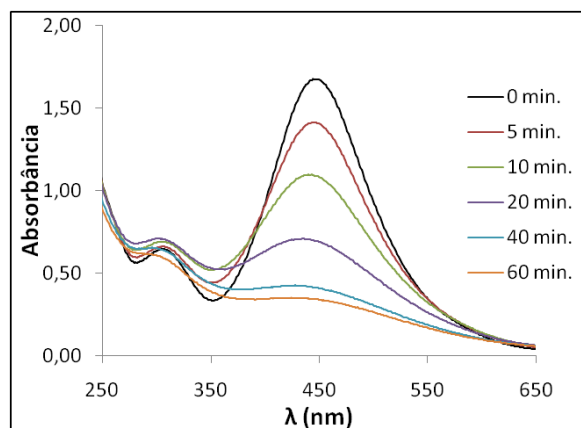


Figura 3 - Espectro de descoloração do corante Pardo de Bismark Y por meio de reação tipo Fenton na ausência de CFRF.

Conforme pode ser verificado na Figura 3, a descoloração do Pardo de Bismark Y por meio da reação tipo Fenton ocorreu de forma uniforme ao longo de todo o tempo reacional. Por outro lado, a descoloração do corante por meio de reações de Fenton, na presença ou ausência de CFRF, procedeu por dois estágios: um primeiro estágio mais rápido (até 5 min) e um segundo bem mais lento conforme pode ser observado na Figura 4. De acordo com Nakagawa *et al.* (1993), o primeiro estágio é atribuído à ação de radicais $\cdot\text{OH}$ formados rapidamente pela reação de Fenton clássica (representada pela Equação 1) e o segundo está associado a outros radicais com menor potencial de redução, os quais são formados pela reação mais lenta entre Fe^{3+} acumulado e H_2O_2 (reação representada pela Equação 2).

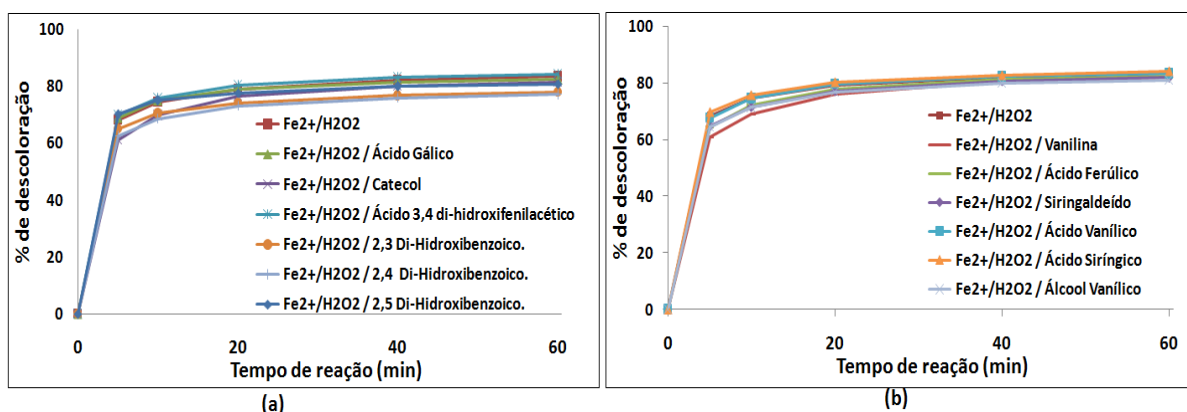


Figura 4 - Descoloração em função do tempo para o corante Pardo de Bismark Y por reação de Fenton na ausência e presença de CFRFs: (a) di-hidroxibenzenos; (b) metoxifenóis.

Por meio da Figura 4 é possível perceber que o uso de qualquer CFRF não alterou significativamente a porcentagem de descoloração do corante Pardo de Bismark Y através das

reações de Fenton clássica, onde foi obtida uma descoloração por volta de 60% ao fim de 5 minutos, 70% ao fim de 10 minutos e de 80% ao final de 60 minutos de reação.

Na Figura 5, tem-se os gráficos de descoloração do corante pela reação tipo Fenton e tipo Fenton assistida por CFRFs.

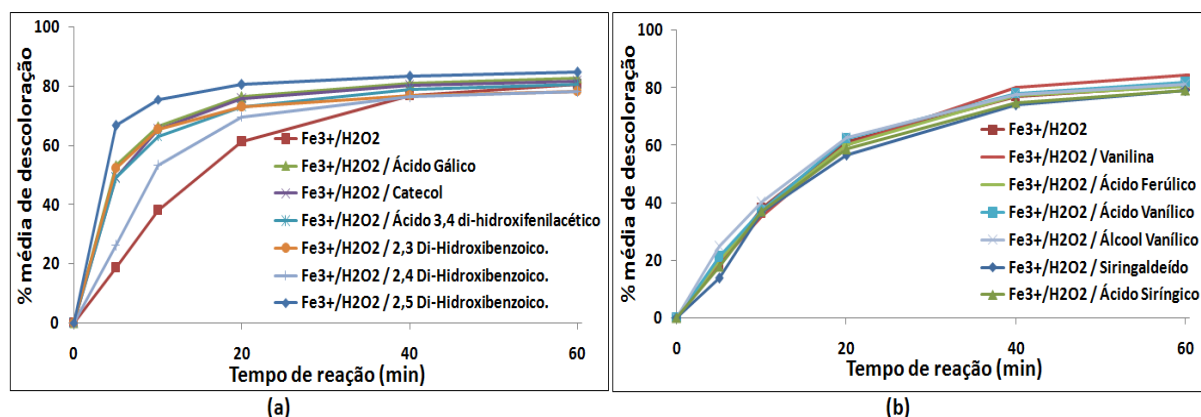


Figura 5 - Descoloração em função do tempo para o corante Pardo de Bismark Y por reação tipo Fenton na ausência e presença de CFRFs: (a) di-hidroxibenzenos; (b) metoxifenóis.

Através da análise da Figura 5, observa-se duas situações. Para os DHBs foi observado efeito pro-oxidante na descoloração do Pardo de Bismark Y. Com exceção do ácido 2,4 di-hidroxibenzoico, todos os DHBs proporcionaram uma descoloração de aproximadamente 50% ao fim de 5 minutos de reação, alcançando 80% de descoloração após 60 min. O fato do ácido 2,4-di-hidroxibenzoico ter apresentado menores porcentagens de descoloração é devido a este composto possuir seus grupos hidroxilas meta-orientados no anel aromático (Figura 2 (e)), diminuindo assim a capacidade de redução de íons Fe^{3+} . Os demais DHBs que possuem seus grupos hidroxilas orientados nas posições *para* (ácido 2,5-di-hidroxibenzoico) ou *orto* (ácido gálico, catecol, ácido 2,3-di-hidroxibenzoico e ácido 3,5-di-hidroxifenilacético) foram os que apresentaram as maiores porcentagens de descoloração do corante, devido à maior capacidade de reduzir íons Fe^{3+} e consequentemente serem convertidos em estruturas do tipo quinona (Pracht *et al.*, 2001; Chen *et al.*, 2002; Aguiar *et al.*, 2006; Ma *et al.*, 2006).

Os valores de descoloração alcançados pelas reações tipo Fenton assistidas por CFRF se mostraram muito próximos àqueles alcançados nas reações de Fenton clássica. Tal fato comprova a eficiência de redução dos íons Fe^{3+} em Fe^{2+} pelos CFRF. Quando compara-se os DHBs estudados, ao fim de 10 minutos de reação, percebe-se que o catecol foi ligeiramente menos eficiente que o ácido 2,3-di-hidroxibenzoico para a descoloração do Pardo de Bismark Y. Embora a carboxila presente no anel aromático deste ácido não seja oxidada por íons Fe^{3+} , ela auxilia a quelar os íons e, consequentemente, a eficiência de redução (Xu e Jordan, 1988). Por esse motivo, o ácido 2,3-di-hidroxibenzoico deve auxiliar na promoção da maior descoloração do corante. Apesar do ácido 3,4-di-hidroxifenilacético mostrar a maior atividade na redução de Fe^{3+} , seguido do ácido gálico (Aguiar e Ferraz, 2007) e o ácido 2,3-di-hidroxibenzoico e catecol terem sido os DHBs mais estudados (Chen *et al.*, 2002; Zanta *et al.*, 2010; Rodrigues *et al.*, 2001), o ácido 2,5-di-hidroxibenzoico demonstrou ser o mediador mais promissor de acordo com as condições experimentais deste trabalho.

Por outro lado, a Figura 5(b) demonstra que os metoxifenóis estudados não foram eficazes quanto à descoloração do Pardo de Bismark Y. Os valores alcançados foram similares àqueles alcançados pela reação tipo Fenton sem CFRF.

Em relação ao consumo de H_2O_2 nas reações, os valores para cada sistema analisado se encontram na Tabela 1.

Tabela 1 - Consumo de H_2O_2 nas reações de Fenton e tipo-Fenton

| | Consumo de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) (%) | |
|----------------------------------|--|------------------|
| | Fe^{2+} | Fe^{3+} |
| Sem CFRF | $89,60 \pm 2,6$ | $78,88 \pm 1,60$ |
| Vanilina | $85,38 \pm 0,32$ | $81,80 \pm 0,65$ |
| Ácido Ferúlico | $83,75 \pm 0,01$ | $74,98 \pm 0,97$ |
| Ácido Gálico | $85,10 \pm 1,82$ | $89,57 \pm 0,89$ |
| Ácido Vanílico | $88,76 \pm 0,33$ | $86,11 \pm 0,01$ |
| Ácido 3,4-di-hidroxifenilacético | $93,72 \pm 1,98$ | $88,43 \pm 0,33$ |
| Ácido Siríngico | $93,72 \pm 1,65$ | $87,43 \pm 0,66$ |
| Siringaldeído | $88,81 \pm 1,65$ | $79,82 \pm 1,65$ |
| Álcool Vanílico | $91,40 \pm 1,32$ | $86,44 \pm 0,33$ |
| Catecol | $89,75 \pm 1,65$ | $88,10 \pm 1,65$ |
| Ácido 2,3-di-hidroxibenzoico | $91,73 \pm 0,33$ | $91,07 \pm 1,65$ |
| Ácido 2,4-di-hidroxibenzoico | $88,09 \pm 1,32$ | $88,76 \pm 1,32$ |
| Ácido 2,5-di-hidroxibenzoico | $89,09 \pm 2,31$ | $92,06 \pm 0,66$ |

Devido ao maior valor de sua constante cinética, a reação de Fenton clássica geralmente consumiu mais H_2O_2 do que a reação tipo-Fenton. Na presença de DHBs, tanto o consumo de H_2O_2 quanto a descoloração do Pardo de Bismark Y foram mais altos. Isto pode ser atribuído à maior formação de radicais OH, devido à regeneração constante de íons Fe^{2+} por DHBs (Chen *et al.*, 2002; Rodrigues *et al.*, 2001). No entanto, o maior consumo de H_2O_2 pode não acarretar, necessariamente, em uma maior descoloração do corante, já que os radicais OH que se formam em quantidades significativas podem também reagir com os mesmos DHBs, metoxifenóis ou com o seu próprio precursor, H_2O_2 , conforme reação apresentada pela Equação 4.



Como pode ser visto na Equação 4, H_2O_2 pode também atuar como sequestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila ($\bullet O_2H$), o qual apresenta um menor potencial de redução ($E^0 = 1,42$ V) que $\bullet OH$ ($E^0 = 2,8$ V), prejudicando, portanto, o processo de degradação. Isto pode ocorrer na presença de excesso de H_2O_2 .

4. CONCLUSÃO

A descoloração do corante Pardo de Bismark Y em solução aquosa por sistemas Fenton utilizando compostos fenólicos redutores de ferro foi investigada. De acordo com os

resultados obtidos, os compostos redutores não influenciaram nas reações de Fenton clássica, enquanto que a adição de DHBs pode efetivamente reduzir Fe^{3+} e, consequentemente, aumentar a descoloração. Por outro lado, os metoxifenóis não improvisaram a descoloração, independente do estado de oxidação do ferro. A posição dos grupos hidroxila no anel aromático, assim como outros grupos funcionais presentes nos DHBs (carboxila), influenciaram positivamente o grau de descoloração. Para alguns DHBs as maiores porcentagens de descoloração do corante implicaram também em um maior consumo de H_2O_2 nas reações.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG (processo APQ-01585-11).

6. REFERÊNCIAS

- AGUIAR, A.; FERRAZ, A. Fe^{3+} - and Cu^{2+} - reduction by phenol derivatives associated with Azure B degradation in Fenton-like reactions. *Chemosphere* 66, p. 947-954, 2007.
- AGUIAR, A.; FERRAZ, A.; CONTRERAS, D.; RODRÍGUEZ, J. Mecanismo e aplicações da reação de Fenton assistida por compostos fenólicos. *Quím. Nova* 30, p. 623–628, 2007.
- CHEN, F.; MA, W. H.; HE, J. J.; ZHAO, J. C. Fenton degradation of malachite green catalyzed by aromatic additives. *J. Phys. Chem. A* 106, p. 9485-9490, 2002.
- CONTRERAS, D.; RODRÍGUEZ, J.; FREER, J.; SCHWEDERSKI, B.; KAIM, W. Enhanced hydroxyl radical production by dihydroxybenzene-driven Fenton reactions: implications for wood biodegradation. *J. Biol. Inorg. Chem.* 12, p. 1055-1061, 2007.
- HALLIWELL, B. In Wood Deterioration and Preservation – Advances in our Changing World; Goodell, B.; Nicholas, D. D.; Schultz, T. P., eds.; ACS Symp. Ser 845, American Chemical Society: Washington, 2003, cap. 2.
- NAKAGAWA, Y.; HORI, H.; YAMAMOTO, I.; TERADA, H. Characteristic bleaching profiles of cyanine dyes depending on active oxygen species in the controlled Fenton reaction. *Biol. Pharm. Bulletin*, 16, p. 1061-1064, 1993.
- 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.* 40, p. 618-624, 2006.

- PRACHT, J.; BOENIGK, J.; ISENBECK-SCHOTER, M.; KEPPLER, F.; SCHOLER, H.F.
Abiotic Fe(III) induced mineralization of phenolic substances. *Chemosphere* 44, p. 613-619, 2001.
- RODRIGUEZ, J.; PARRA, C.; CONTRERAS, D.; FREER, J.; BAEZA, J.
Dihydroxybenzenes: driven Fenton reactions. *Water Sci. Technol.* 44, p. 251-256, 2001.
- XU, J.; JORDAN, R. B. Kinetics and mechanism of the oxidation of 2,3-dihydroxybenzoic acid by iron (III). *Inorg. Chem.* 27, p. 4563-4566, 1988.
- ZANTA, C. L. P. S.; FRIEDRICH, L. C.; MACHULEK, J. A.; HIGAB, K. M.; QUINA, F. H.
Surfactant degradation by a catechol-driven Fenton reaction. *J. Hazard. Mat.* 178, p. 258-263, 2010.