

**Artigo****Estudo Cinético da Descoloração do Azocorante Alaranjado de Metila por Processos Fenton na Presença de Di-hidroxibenzenos e Ácido Gálico****Santana, C. S.; Velloso, C. C. V.; Aguiar, A.\****Rev. Virtual Quim.*, 2019, 11 (1), 104-114. Data de publicação na Web: 17 de janeiro de 2019<http://rvq.sbg.org.br>**Kinetic Study of Methyl Orange Azo Dye Discoloration by Fenton Processes in the Presence of Di-hydroxybenzenes and Gallic Acid**

**Abstract:** The present work evaluates the influence of distinct phenolic compounds individually (dihydroxybenzenes and gallic acid) on the discoloration kinetics of methyl orange azo dye by Fenton processes ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). The treatments were performed with iron salts,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , in the absence and presence of six phenolic compounds. Based on the discoloration data from previous study of our group, the 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> order kinetic models were analyzed, as well as the alternative BMG model. It was found that the phenolic compounds accelerate the reactions promoting larger percentages of dye discoloration. In general, the reactions in the presence of phenolic compounds fit well to the 1<sup>st</sup> kinetic model, whereas for the reactions without these mediators only the BMG model was appropriate.

**Keywords:** Fenton reaction; hydroxyl radical; dihydroxybenzene; gallic acid; dye.

**Resumo**

O presente trabalho avalia a influência de diferentes compostos fenólicos individualmente (di-hidroxibenzenos e o ácido gálico) na cinética de descoloração do azocorante alaranjado de metila por processos Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). Os tratamentos foram realizados com sais de ferro,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , na ausência e presença de seis compostos fenólicos. Baseados nos dados de descoloração de um estudo prévio do nosso grupo foram analisados os modelos cinéticos de 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> ordens, além do modelo alternativo BMG. Constatou-se que os compostos fenólicos aceleram as reações promovendo maiores porcentagens de descoloração do corante. De forma geral, as reações na presença de compostos fenólicos se adequaram bem ao modelo de 1<sup>a</sup> ordem, enquanto para as reações sem esses mediadores somente o modelo BMG foi apropriado.

**Palavras-chave:** Reação de Fenton; radical hidroxila; di-hidroxibenzeno; ácido gálico; corante.

\* Universidade Federal de Itajubá, Instituto de Recursos Naturais, CP 50, CEP 37500-903, Itajubá-MG, Brasil.

 [andrepriranga@yahoo.com.br](mailto:andrepriranga@yahoo.com.br); [aguiar@unifei.edu.br](mailto:aguiar@unifei.edu.br)

DOI: [10.21577/1984-6835.20190008](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190008)

## Estudo Cinético da Descoloração do Azocorante Alaranjado de Metila por Processos Fenton na Presença de Di-hidroxibenzenos e Ácido Gálico

Cássia Sidney Santana,<sup>a</sup> Camila Cristina Vieira Velloso,<sup>a</sup> André Aguiar<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal de São João Del-Rei, Campus Alto Paraopeba, CP 131, CEP 36420-000, Ouro Branco-MG, Brasil

<sup>b</sup> Universidade Federal de Itajubá, Instituto de Recursos Naturais, CP 50, CEP 37500-903, Itajubá-MG, Brasil

\* [andrepriranga@yahoo.com.br](mailto:andrepriranga@yahoo.com.br); [aguiar@unifei.edu.br](mailto:aguiar@unifei.edu.br)

Recebido em 15 de maio de 2018. Aceito para publicação em 22 de outubro de 2018

- 1. Introdução**
- 2. Materiais e Métodos**
- 3. Resultados e Discussão**
- 4. Conclusão**

### 1. Introdução

Dentre as técnicas alternativas para a degradação de corantes, presentes comumente em efluentes têxteis, têm-se destacado os processos oxidativos avançados (POAs) baseados na reação de Fenton.<sup>1-4</sup> Essa reação consiste na degradação catalítica de peróxido de hidrogênio por íons ferrosos com consequente formação *in situ* de radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ), os quais são capazes de

degradar diferentes compostos orgânicos a moléculas mais simples como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos.<sup>3,5-7</sup> Tal reação é comumente chamada de reação de Fenton clássica (Equação 1). Por serem mais abundantes, os íons  $\text{Fe}^{3+}$  podem substituir os íons  $\text{Fe}^{2+}$ , caso em que se tem a reação tipo Fenton (Equação 2). Com base nas constantes cinéticas, a velocidade das reações é menor na presença do  $\text{Fe}^{3+}$ , além de gerar apenas o radical hidroperoxila ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), o qual possui potencial redox menor que o  $\text{HO}^\bullet$ .<sup>3,5,6</sup>

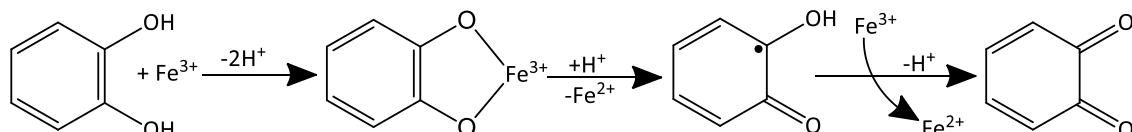


Independente do estado inicial de oxidação dos íons de ferro, uma forma de aumentar a geração de radicais hidroxila em

processos Fenton e torná-la duradoura consiste na adição de certos compostos fenólicos que promovam a redução rápida e

contínua de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ .<sup>5</sup> Diversos compostos fenólicos redutores têm sido testados, sendo comprovadas as suas propriedades pro-oxidantes, desde fenóis derivados de lignina,<sup>8,9</sup> o ácido 3-hidroxiantranílico,<sup>10</sup> além dos mais estudados, os di-hidroxibenzenos.<sup>11-15</sup> O aminoácido alifático cisteína, único redutor dentre os vinte aminoácidos proteinogênicos, também tem proporcionado incrementos na degradação de um corante por processos Fenton.<sup>16</sup> O mecanismo que demonstra a redução de  $\text{Fe}^{3+}$  pelo di-hidroxibenzeno catecol está ilustrado na Figura 1. Esse composto fenólico forma um complexo com o íon  $\text{Fe}^{3+}$  que em seguida é

oxidado monoeletronicamente por um mecanismo de esfera interna (o catecol sendo parte do complexo), gerando um radical semiquinona. Este é depois oxidado monoeletronicamente por um mecanismo de esfera externa (semiquinona não faz parte do complexo) por outro íon  $\text{Fe}^{3+}$ , formando a quinona correspondente.<sup>5</sup> Algumas quinonas podem continuar a reduzir  $\text{Fe}^{3+}$ , sendo convertidas em ácidos orgânicos ou até mesmo mineralizadas.<sup>17</sup> Esse aspecto é interessante, pois esses fenóis adicionados seriam também degradados, não comprometendo o reuso ou a disposição do efluente tratado em corpos hídricos.



**Figura 1.** Redução de íons  $\text{Fe}^{3+}$  pelo catecol. Fonte: Adaptado de Aguiar et al<sup>5</sup>

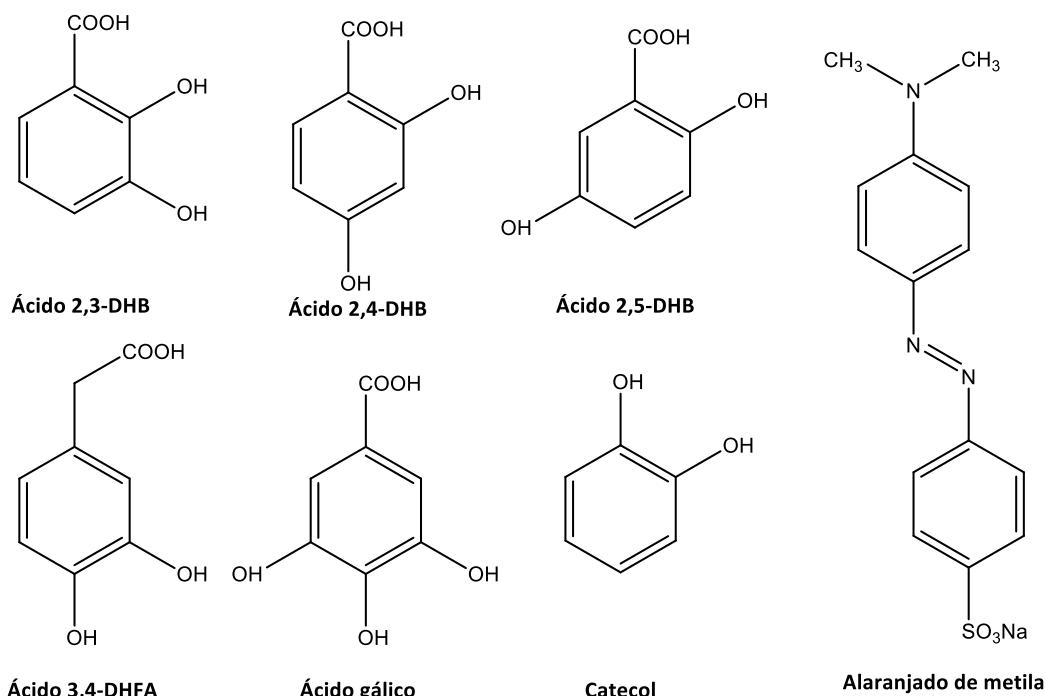
Em estudos prévios do nosso grupo têm sido observados aumentos na porcentagem de descoloração de diferentes corantes por processos Fenton devido à adição de compostos fenólicos redutores de  $\text{Fe}^{3+}$ .<sup>8-10,12,15</sup> Entretanto, é preciso avaliar como esses compostos podem influenciar a velocidade de descoloração de corantes baseado em diferentes modelos cinéticos. Alguns estudos têm-se limitado apenas ao modelo de 1<sup>a</sup> ordem para verificar o efeito pro-oxidante de compostos redutores de  $\text{Fe}^{3+}$ .<sup>11,16</sup> É importante que seja feita uma análise que considera diferentes modelos para a determinação dos parâmetros cinéticos que direcionam a configuração mais adequada de um reator para tratar um efluente por processos Fenton. Com base nessas considerações, o presente trabalho teve como objetivo realizar um estudo cinético baseado em três modelos (1<sup>a</sup> ordem, 2<sup>a</sup> ordem, BMG) a partir de dados de um trabalho prévio do nosso grupo envolvendo a descoloração do azocorante alaranjado de metila por processos Fenton homogêneos,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  e

$\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>12</sup> Os experimentos de descoloração foram avaliados na ausência e na presença de seis compostos fenólicos: os ácidos 2,3-, 2,4- e 2,5-di-hidroxibenzóicos (DHBs), 3,4-di-hidroxifenilacético (3,4-DHFA) e gálico, além do catecol. Baseado nesse estudo pretende-se verificar, de forma alternativa, o efeito pro-oxidante desses compostos.

## 2. Materiais e Métodos

Os reagentes utilizados nesse estudo foram de grau analítico e obtidos de diferentes fornecedores. Todas as soluções foram preparadas com o uso de água deionizada e depois armazenadas adequadamente, com exceção das soluções de fenóis que eram preparadas no mesmo dia, enquanto aquelas contendo sais de ferro eram preparadas imediatamente antes de cada reação. As estruturas químicas dos cinco di-hidroxibenzenos, do tri-hidroxibenzeno ácido gálico, assim como do corante

alaranjado de metila, estão mostradas na Figura 2.



**Figura 2.** Estrutura química dos compostos fenólicos e do corante alvo avaliado

Em cubetas de quartzo de 3 mL, foram misturados 200  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  4,5 mmol  $\text{L}^{-1}$ , 200  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 mmol  $\text{L}^{-1}$  (para ajustar o pH na faixa ideal de 2,5 a 3,0),<sup>1</sup> 200  $\mu\text{L}$  de alaranjado de metila 300  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (98,2 mg  $\text{L}^{-1}$ ) e 200  $\mu\text{L}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  300  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ou  $\text{FeSO}_4$  300  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para iniciar os tratamentos baseados nas reações tipo Fenton ou Fenton clássica, respectivamente. Quando realizados os experimentos na presença dos fenóis, 200  $\mu\text{L}$  de solução contendo 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de tais compostos, testados individualmente, foram adicionados. Avolumou-se a cubeta com água deionizada para 2 mL. Leituras de absorbância

foram realizadas no comprimento de onda máximo desse corante nas condições de ensaio ( $\lambda = 508$  nm) por meio de um espectrofotômetro Libra S50 (Biochrom). A descoloração do corante foi monitorada após 0, 5, 10, 20, 40 e 60 min. Preparou-se o branco (isento de corante e sais de ferro) com água deionizada. Os ensaios foram realizados em duplicita, ao abrigo da luz e à temperatura ambiente. Maiores detalhes das condições experimentais estão publicados em Barreto et al.<sup>12</sup> As porcentagens de descoloração do corante foram determinadas conforme Equação 3:

$$\% \text{ Descoloração} = (1 - C_t/C_0) \times 100\% \quad (\text{Eq. 3})$$

Sendo  $C_0$  e  $C_t$  as concentrações inicial e no tempo  $t$  para o corante, respectivamente. As concentrações residuais do corante foram determinadas com o auxílio de uma curva de

calibração.

Com o intuito de avaliar a influência dos compostos fenólicos nas reações de

descoloração, realizou-se um estudo cinético a partir dos modelos lineares de primeira e segunda ordens,<sup>18</sup> conforme Equações 4 e 5,

$$\ln(C_0/C_t) = k_1 \cdot t \quad (\text{Eq. 4})$$

$$1/C_t = 1/C_0 + k_2 \cdot t \quad (\text{Eq. 5})$$

$$t/(1-C_t/C_0) = m + b \cdot t \quad (\text{Eq. 6})$$

Sendo  $k_1$  e  $k_2$  as constantes cinéticas de velocidade obtidas para os modelos de 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> ordens, respectivamente. As duas constantes características do modelo BMG,  $m$  e  $b$ , indicam a velocidade inicial e a capacidade oxidativa das reações, respectivamente. A sigla BMG se refere às iniciais dos três autores (Behnajady, Modirshahla e Ghanbari) que aplicaram pela primeira vez esse modelo cinético para a descoloração de um corante por reação de Fenton.<sup>20</sup> As unidades de todas as constantes estão descritas nas Tabelas 1 e 2, com exceção de  $b$  que é adimensional.

### 3. Resultados e Discussão

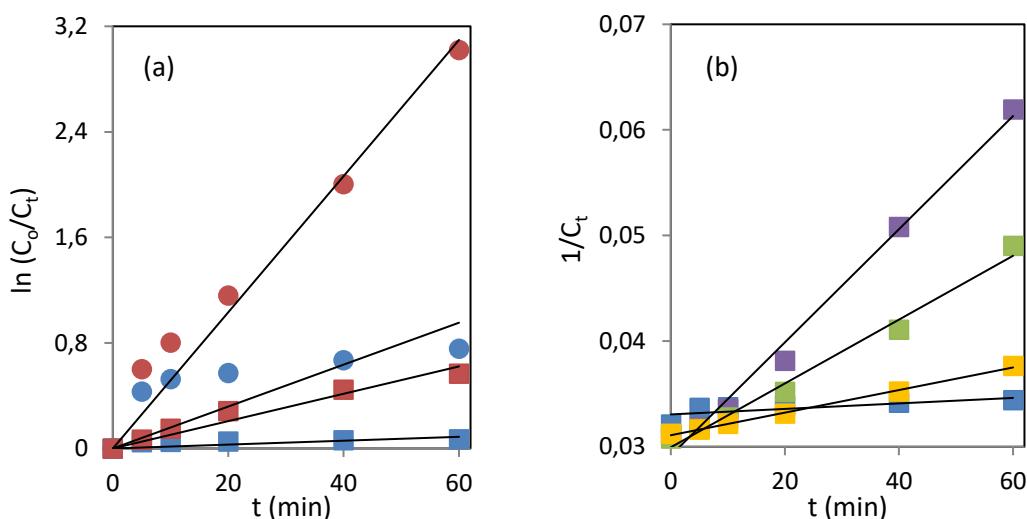
A Figura 3a mostra os dados da descoloração do corante na ausência e na presença do ácido gálico, um dos compostos fenólicos com propriedades redutoras, com base no modelo de 1<sup>a</sup> ordem. A presença de tal composto aumentou a inclinação das curvas para ambas as reações  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , indicando que ele aumentou os valores das constantes de velocidade de descoloração. A Figura 3b apresenta os dados de descoloração por  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  com base no modelo de 2<sup>a</sup> ordem para as reações na

respectivamente, além do modelo linear BMG,<sup>19,20</sup> conforme Equação 6:

ausência e na presença de três compostos fenólicos redutores. Nesse caso, também são observados aumentos na inclinação das curvas, sendo mais e menos evidente para o ácido 2,3-DHB e para o catecol, respectivamente.

Os valores de  $k_1$  e  $k_2$ , assim como os coeficientes de correlação ( $r^2$ ) foram obtidos para os modelos de 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> ordens e estão mostrados na Tabela 1. Devido aos baixos valores de  $r^2$  observados para as reações na ausência de mediadores ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), verificou-se que ambos não descrevem bem os dados obtidos para as mesmas.

Para as reações na presença de fenóis foram observados valores médios de  $r^2$  maiores que 0,95, revelando que esses dois modelos considerados representam bem os dados experimentais, com exceção do modelo de 2<sup>a</sup> ordem para os sistemas  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{compostos fenólicos}$  (valor médio de  $r^2$  inferior a 0,9). Os valores médios de  $r^2$  foram calculados, pois eles podem indicar qual é o modelo cinético mais apropriado para um determinado conjunto de reações.<sup>21</sup> Apesar de verificar valores de  $r^2$  abaixo de 0,9, Li *et al.*<sup>16</sup> fizeram uma análise cinética sobre a descoloração de rodamina B por  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  e eles observaram um aumento no valor de  $k_1$  devido à presença do aminoácido cisteína.



**Figura 3.** (a) Curvas obtidas para os modelos de 1<sup>a</sup> ordem a partir da descoloração do corante alaranjado de metila por:  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (■),  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ácido gálico}$  (■),  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (●) e  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ácido gálico}$  (●); (b) curvas obtidas a partir do modelo de 2<sup>a</sup> ordem para  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (■),  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{catecol}$  (■),  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ácido 3,4-DHFA}$  (■) e  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ácido 2,3-DHB}$  (■) e  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ácido 2,5-DHB}$  (■).  $[\text{Fe}] = 30 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 450 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; [corante] =  $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; [composto fenólico] =  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; pH = 2,5-3,0

Independente dos valores de  $r^2$  e com base no aumento dos valores de  $k_1$  e  $k_2$ , os compostos fenólicos apresentaram propriedades pro-oxidantes ao acelerar a descoloração do alaranjado de metila. Os valores de descoloração extraídos de Barreto et al.<sup>12</sup> corroboram a eficiência desses compostos em comparação aos tratamentos na ausência deles. Os fenóis aumentaram a velocidade de reação provavelmente ao promover a redução rápida e contínua de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , obtendo-se assim uma maior geração de  $\text{HO}^\bullet$ .<sup>5</sup> Dentre os compostos testados, o ácido 2,5-DHB foi o mais efetivo. Os outros

fenóis também aumentaram os valores de  $k_1$  e  $k_2$ , com exceção do ácido 2,4-DHB para  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , provavelmente por ele não possuir propriedades redutoras. Por apresentar seus grupos hidroxila *meta* orientados (um grupo OH em relação ao outro no anel aromático), esse composto não reduz  $\text{Fe}^{3+}$ . Contrariamente, os outros compostos estudados possuem propriedades redutoras, pois seus grupos hidroxila estão orientados nas posições *para* ou *ortho* (um grupo OH em relação ao outro no anel aromático), podendo reduzir  $\text{Fe}^{3+}$  e serem oxidados em suas respectivas quinonas.<sup>12,15,17</sup>

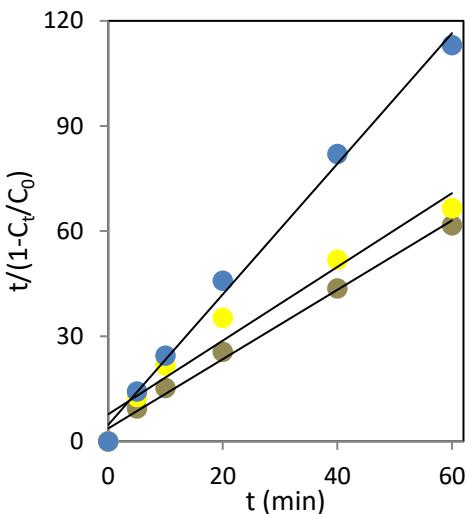
**Tabela 1.** Diferentes sistemas reacionais avaliados e as respectivas porcentagens de descoloração, constantes cinéticas dos modelos de 1<sup>a</sup> ( $k_1$ ) e 2<sup>a</sup> ordens ( $k_2$ ) e os coeficientes de correlação ( $r^2$ ), obtidos após os ajustes dos dados.

Sistema reacional	% de descoloração <sup>12</sup>	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$r^2$ (1 <sup>a</sup> ordem)	$k_2$ (μmol <sup>-1</sup> L min <sup>-1</sup> )	$r^2$ (2 <sup>a</sup> ordem)
<b>Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>					
Sem fenóis	53,0 ± 0,2	0,0156	0,3163	0,00046	0,7384
Ácido 2,3-DHB	94,0 ± 0,1	0,0503	0,9231	0,00782	0,9357
Ácido 2,4-DHB	90,0 ± 0,1	0,0389	0,9531	0,00437	0,9007
Ácido 2,5-DHB	97,3 ± 0,1	0,0628	0,9406	0,01719	0,8673
Ácido 3,4-DHFA	91,3 ± 0,1	0,0419	0,9578	0,00515	0,9148
Ácido gálico	95,0 ± 0,1	0,0516	0,9619	0,00948	0,8784
Catecol	95,1 ± 0,1	0,0509	0,9778	0,00953	0,8652
Média para as reações com fenóis			0,9524		0,8937
<b>Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>					
Sem fenóis	6,6 ± 0,1	0,0014	0,2743	0,00003	0,5576
Ácido 2,3-DHB	49,8 ± 1,4	0,0115	0,9894	0,00054	0,9897
Ácido 2,4-DHB	4,0 ± 0,1	0,0007	0,9507	0,00002	0,9823
Ácido 2,5-DHB	56,6 ± 0,8	0,0151	0,9769	0,00070	0,9908
Ácido 3,4-DHFA	37,2 ± 0,1	0,0075	0,9949	0,00030	0,9872
Ácido gálico	43,3 ± 0,7	0,0104	0,9516	0,00039	0,9896
Catecol	17,0 ± 2,8	0,0031	0,9991	0,00011	0,9979
Média para as reações com fenóis			0,9771		0,9896

A Figura 4 mostra as curvas obtidas a partir do modelo BMG para reações de descoloração por Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na ausência e na presença dos ácidos 2,4- e 2,5-DHBs. A presença dos fenóis diminuiu a inclinação das curvas (parâmetro  $b$ ), ou seja, quanto menor for a inclinação maior é a capacidade oxidativa das reações. Essa diminuição de  $b$  demonstra o efeito pro-oxidante desses compostos. Os parâmetros cinéticos extraídos desse modelo, assim como os coeficientes de correlação para cada reação estão mostrados na Tabela 2.

Pode-se verificar que a descoloração do alaranjado de metila pelas reações sem fenóis é melhor descrita pelo modelo BMG. Com base nos parâmetros  $m$  e  $b$ , foram calculados

$1/m$  e  $1/b$ , os quais representam diretamente a velocidade inicial de descoloração e a máxima capacidade de oxidação para t (tempo) infinito, respectivamente.<sup>19,20</sup> A velocidade inicial e a capacidade oxidativa para Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> corresponderam em torno de 9 e 8 vezes os valores para Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente. Esses resultados são esperados, pois a reação de Fenton gera radicais HO<sup>•</sup> diretamente e em maior quantidade em comparação à reação tipo Fenton, a qual depende da redução lenta de Fe<sup>3+</sup> por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>5,6</sup> Anteriormente, esse modelo se ajustou bem à descoloração de outros azocorantes por Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, amarelo ácido 23 e azul direto 71.<sup>20,22</sup>



**Figura 4.** Curvas obtidas a partir do modelo BMG para as reações de descoloração do azocorante alaranjado de metila por  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ácido 2,5-DHB}$  ( $\bullet$ ),  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ácido 2,4-DHB}$  ( $\square$ ) e  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\circ$ ).  $[\text{Fe}^{2+}] = 30 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 450 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; [corante] =  $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; [composto fenólico] =  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; pH = 2,5-3,0

Para  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenóis}$  o valor médio de  $r^2$  acima de 0,99 indica que este modelo foi mais apropriado que o de 1<sup>a</sup> ordem. A descoloração do alaranjado de metila foi significativamente favorecida na presença dos compostos fenólicos com base no modelo BMG, pois eles quase duplicaram a capacidade de oxidação, mesmo apresentando velocidades iniciais de remoção do corante um pouco mais altas ou mais baixas. Segundo Xu et al.<sup>23</sup>, valores de  $1/b$  próximos de 1, como aqueles observados no presente estudo para as reações  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenóis}$  indicam alta capacidade oxidativa. O único fenol não redutor, o ácido 2,4-DHB, foi aquele que mais reduziu a velocidade inicial, mas ele ainda apresentou capacidade oxidativa similar em relação aos outros compostos fenólicos e maior ao comparar com a reação sem fenóis. Essa menor velocidade inicial pode ser devido à competição desse composto fenólico com o corante no início da reação, pois ele não é oxidado por  $\text{Fe}^{3+}$ , ao contrário dos outros fenóis. Devido a essa competição, esse di-hidroxibenzeno pode ser convertido em função do tempo por radicais  $\text{HO}^\bullet$  em derivados tri-hidroxilados com propriedades redutoras,<sup>12</sup> explicando então o aumento na

capacidade oxidativa promovida por esse composto.

Por outro lado, os valores de  $r^2$  para os tratamentos  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenóis}$  foram bem inferiores à unidade, com exceção do ácido gálico. A capacidade oxidativa ( $1/b$ ) na presença desse composto foi 12 vezes o valor para a reação sem ele, enquanto os valores de  $1/m$  para as duas reações foram próximos. Para alguns dos compostos fenólicos foram observados valores negativos de  $b$ , um indicativo da não adequação desse modelo.<sup>24</sup> Dessa forma, o modelo BMG não demonstrou ser apropriado para esse outro conjunto de reações. Além de atuar como pro-oxidantes, esses compostos também podem exercer propriedades antioxidantes, sendo em parte atribuída à doação de prótons dos grupos OH fenólicos aos radicais  $\text{HO}^\bullet$  ou a indisponibilidade de íons de ferro por quelação.<sup>25,26</sup> Para elevadas concentrações de fenóis, foram observadas propriedades antioxidantes em trabalhos anteriores do nosso grupo.<sup>8-10,15</sup> A concentração de fenóis redutores utilizadas no presente trabalho é bem baixa ( $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ); dessa forma, eles podem exercer alguma inibição apenas no início das reações, corroborada pelos valores inferiores de  $1/m$  para algumas reações na

presença deles. Com o decorrer do tempo esses fenóis reduzem  $\text{Fe}^{3+}$ , sendo então oxidados e com isso há diminuição de eventuais propriedades anti-oxidantes.

**Tabela 2.** Parâmetros cinéticos obtidos a partir do modelo BMG ( $m$ ,  $b$ ) para os diferentes sistemas reacionais avaliados e os respectivos coeficientes de correlação ( $r^2$ ).

Sistema reacional	$m$ (min)	$1/m$ (min $^{-1}$ )	$b$	$1/b$	$r^2$
$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$					
Sem fenóis	7,3026	0,1369	1,8018	0,5550	0,9965
Ácido 2,3-DHB	7,3497	0,1361	0,9534	1,0489	0,9973
Ácido 2,4-DHB	11,9752	0,0835	0,9513	1,0512	0,9773
Ácido 2,5-DHB	5,6941	0,1756	0,9416	1,0620	0,9986
Ácido 3,4-DHFA	10,9074	0,0917	0,9401	1,0637	0,9894
Ácido gálico	8,5294	0,1172	0,9262	1,0797	0,9943
Catecol	9,8829	0,1010	0,9027	1,1078	0,9942
Média para as reações com fenóis					0,9919
$\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$					
Sem fenóis	66,6709	0,0150	14,2994	0,0699	0,9927
Ácido 2,3-DHB	165,3745	0,0060	-1,1212	-0,8919	0,3532
Ácido 2,4-DHB	712,2684	0,0014	15,0800	0,0663	0,8699
Ácido 2,5-DHB	72,9282	0,0137	0,3997	2,5019	0,3616
Ácido 3,4-DHFA	169,8932	0,0059	-0,2033	-4,9188	0,3464
Ácido gálico	63,7289	0,0157	1,2045	0,8302	0,9556
Catecol	363,4576	0,0028	-0,2789	-3,5855	0,1355
Média para as reações com fenóis					0,5037

O modelo BMG foi o único que se ajustou bem às reações sem os compostos fenólicos,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Por outro lado, os três modelos se ajustaram bem às reações na presença de fenóis, mas com algumas ressalvas. A adequação de mais de um modelo cinético para uma determinada reação também é comum na literatura. Ao comparar os mesmos modelos do presente estudo, Ou et al.<sup>27</sup> observaram que a descoloração de violeta de metila por  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  foi mais bem descrita pelo modelo BMG (maior valor de  $r^2$ ), mas também bem representada pelo modelo de 2<sup>a</sup> ordem. Descoloração de alaranjado de metila por diferentes processos Fenton também fizeram um estudo comparativo de

modelos cinéticos.<sup>23,24,28</sup> Youssef et al.<sup>28</sup> observaram que o modelo de 2<sup>a</sup> ordem foi o mais adequado para a descoloração por  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , porém o coeficiente de correlação observado por eles foi inferior a 0,9 ( $r^2 = 0,8679$ ). Esses autores não avaliaram o modelo BMG na ocasião.<sup>28</sup> Ao estudar uma variedade de turmalina (schorlita) como fonte de ferro mais o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Xu et al.<sup>23</sup> verificaram que, ao comparar os mesmos modelos do presente estudo, a descoloração do alaranjado de metila foi melhor descrita pelo BMG, seguido pelo modelo de 1<sup>a</sup> ordem. O mesmo grupo de trabalho estudou recentemente outro catalisador heterogêneo, nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  suportadas em

nanotubos de carbono de paredes múltiplas e eles observaram que o modelo de 1<sup>a</sup> ordem demonstrou ser bem mais adequado frente aos demais (2<sup>a</sup> ordem e BMG).<sup>24</sup> Dessa forma, o tipo de catalisador utilizado tem forte influência na cinética de reação de descoloração do alaranjado de metila.

#### 4. Conclusão

Com base no presente estudo, pode-se verificar que os compostos fenólicos (di-hidroxibenzenos e ácido gálico) aumentaram a velocidade de descoloração do corante alaranjado de metila por processos Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) com base nos modelos de 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> ordens. Devido aos coeficientes de correlação obtidos, o modelo BMG é o que melhor descreve os sistemas reacionais  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , ao passo que os modelos de 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> ordens representam melhor os dados experimentais para os sistemas contendo compostos fenólicos, sendo o de 1<sup>a</sup> ordem mais abrangente. O modelo BMG também foi adequado para os sistemas reacionais  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenóis}$ , indicando que esses compostos orgânicos também aumentaram a capacidade oxidativa das reações, enquanto a velocidade inicial foi reduzida na presença de alguns deles. O uso desses fenóis pode ser promissor por aumentar a capacidade oxidativa e acelerar a descoloração de corantes, representando uma abordagem alternativa ao tratamento de efluentes têxteis por processos Fenton.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG (processos APQ-01585-11 e APQ-01898-17) e ao CNPq por auxílios financeiros.

#### Referências Bibliográficas

<sup>1</sup> Hsueh, C. L.; Huang, Y. H.; Wang, C. C.; Chen, C. Y. Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. *Chemosphere* **2005**, 58, 1409. [CrossRef] [PubMed]

<sup>2</sup> Lustosa, G. M. M. M.; Moita Neto, J. M.; Da Silva, C. E. Degradação de efluente têxtil pela reação de Fenton. *Revista Virtual de Química* **2013**, 5, 973. [CrossRef]

<sup>3</sup> Nidheesh, P. V.; Gandhimathi, R.; Ramesh, S. T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton Processes: a review. *Environmental Science and Pollution Research* **2013**, 20, 2099. [CrossRef] [PubMed]

<sup>4</sup> Chagas, G. M.; Resende, E. C.; Guerreiro, M. C. Preparo de material a partir de lama vermelha impregnada com Fe(III) e aplicação em processos oxidativos avançados. *Revista Virtual de Química* **2018**, 10, 37. [CrossRef]

<sup>5</sup> Aguiar, A.; Ferraz A.; Contreras, D.; Rodríguez, J. Mecanismo e aplicações da reação de Fenton assistida por compostos fenólicos. *Química Nova* **2007**, 30, 623. [CrossRef]

<sup>6</sup> Nogueira R. F. P.; Trovó, A. G.; Silva, M. R.; Villa R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova* **2007**, 30, 400. [CrossRef]

<sup>7</sup> Araújo, K. L.; Antonelli, R.; Gaydeczka, B.; Granato, A. C., Malpass, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Água & Ambiente* **2016**, 11, 387. [Link]

<sup>8</sup> Santana, C. S.; Aguiar, A. 2016. Effect of lignin-derived methoxyphenols in dye decolorization by Fenton systems. *Water, Air, & Soil Pollution* **2016**, 227, 48. [CrossRef]

<sup>9</sup> Souza J. L.; Aguiar, A. Adição de fenóis derivados de lignina em processos Fenton para aumentar a degradação do corante diazo Pardo Bismarck Y. *Revista Virtual de Química* **2017**, 9, 1525. [CrossRef]

<sup>10</sup> Santana, C.; Aguiar, A. Effect of biological mediator, 3-hydroxyanthranilic acid, in dye

- decolorization by Fenton processes. *International Biodeterioration & Biodegradation* **2015**, 104, 1. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>11</sup> Devi, L. G.; Rajashekhar, K. E.; Raju, K. S. A.; Kumar, S. G. Influence of various aromatic derivatives on the advanced photo Fenton degradation of Amaranth dye. *Desalination* **2011**, 270, 31. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>12</sup> Barreto, F.; Santana, C. S.; Aguiar, A. Behavior of dihydroxybenzenes and gallic acid on the Fenton-based decolorization of dyes. *Desalination and Water Treatment* **2016**, 57, 431. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>13</sup> Friedrich, L. C.; Zanta, C. L. P. S.; Machulek Jr, A.; Quina F. H. Estudo mecanístico das reações Fenton e cupro-Fenton por análise voltamétrica *in situ*. *Química Nova* **2017**, 40, 769. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>14</sup> Silva, B. C.; Nogueira, R. F. P. Contribution of irradiation and dihydroxybenzenes on Iron(III) reduction in Fenton process. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2016**, 27, 1195. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>15</sup> Sousa J. L.; Aguiar, A. Influence of aromatic additives on Bismarck Brown Y dye color removal treatment by Fenton processes. *Environmental Science and Pollution Research* **2017**, 24, 26734. [\[PubMed\]](#) [\[CrossRef\]](#)
- <sup>16</sup> Li, T.; Zhao, Z.; Wang, Q.; Xie, P.; Ma, J. Strongly enhanced Fenton degradation of organic pollutants by cysteine: An aliphatic amino acid accelerator outweighs hydroquinone analogues. *Water Research* **2016**, 105, 479. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- <sup>17</sup> Pracht, J.; Boenigk, J.; Isenbeck-Schoter, M.; Keppler, F.; Scholer, H. F. Abiotic Fe(III) induced mineralization of phenolic substances. *Chemosphere* **2001**, 44, 613. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- <sup>18</sup> Levenspiel, O.; *Engenharia das reações químicas*, 3a ed., Editora Edgard Blücher: São Paulo, 2000.
- <sup>19</sup> Chan, K. H.; Chu, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. *Chemosphere* **2003**, 51, 305. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- <sup>20</sup> Behnajady, M. A.; Modirshahla, N.; Ghanbari, F. A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, 148, 98. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- <sup>21</sup> Emami, F.; Tehrani-Bagha, A.R.; Gharanjig, K.; Menger, F.M. Kinetic study of the factors controlling Fenton-promoted destruction of a non-biodegradable dye. *Desalination* **2010**, 257, 124. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>22</sup> Ertugay N.; Acar, F. N. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry* **2017**, 10, S1158. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>23</sup> Xu, H. Y.; Shi, T. N.; Wu, L. C.; Qi, S. Y. Discoloration of methyl orange in the presence of Schorl and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: kinetics and mechanism. *Water, Air, & Soil Pollution* **2013**, 224, 1740. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>24</sup> Xu, H. Y.; Wang, Y.; Shi, T. N.; Zhao, H.; Tan, Q.; Zhao, B. C.; He, X. L.; Qi, S. Y. Heterogeneous Fenton-like discoloration of methyl orange using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs as catalyst: kinetics and Fenton-like mechanism. *Frontiers of Materials Science* **2018**, 12, 34. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>25</sup> Briante, R.; Febbraio, F.; Nucci, R.; Antioxidant properties of low molecular weight phenols present in the Mediterranean diet. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2003**, 51, 6975. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- <sup>26</sup> 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. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2004**, 52, 962. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- <sup>27</sup> Ou, X.; Wang, C.; Zhang, F.; Sun, H.; Wuyunna. Degradation of methyl violet by Fenton's reagent: kinetic modeling and effects of parameters. *Desalination and Water Treatment* **2013**, 51, 2536. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>28</sup> Youssef, N. A.; Shaban, S. A.; Ibrahim, F. A.; Mahmoud, A. S. Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction. *Egyptian Journal of Petroleum* **2016**, 25, 317. [\[CrossRef\]](#)