



Estudo Mecanístico da Reação Fenton e cupro-Fenton por Análise Voltamétrica *in situ*

L. C. Friedrich ^a, C. L. P. S. Zanta ^b, A. Machuleck Jr ^c, F. H. Quina ^a

^a Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, 05513-970, São Paulo-SP.
leidi@iq.usp.br e quina@usp.br

^b Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Campus A. C. Simões, 57072-970, Maceió-Al. clp@qui.ufal.br

^c Departamento de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 79074-760, Campo Grande-MS, amilcar@ufms.br

Resumo

Neste trabalho, estudou-se a interferência de íons cobre na degradação de fenol pela reação Fenton. A eficiência da degradação de fenol foi avaliada através da análise de redução de TOC e as concentrações de fenol e dos compostos intermediários foram acompanhadas por HPLC. Voltamogramas cíclicos foram registrados *in situ* no sistema reacional, monitorando o comportamento do catecol, principal intermediário formado. Na presença de Cu(II) (reação cupro-Fenton) a degradação é mais lenta, porém atinge maior redução de TOC no final da reação ($t=120\text{min}$). Na análise dos compostos intermediários verificou-se inicialmente a formação de catecol e hidroquinona, sendo que o catecol atua como catalisador da reação de Fenton clássica e de cupro-Fenton devido à regeneração dos íons Fe(II) e Cu(I). A análise dos compostos orgânicos presentes no final da reação mostra a formação dos ácidos fórmico (AF) e oxálico (AO), sendo que AO não é degradado na presença de Fe(II), pois forma o complexo oxalato férrico que não é oxidado pela radical hidroxila e permanece no meio reacional. Estudos voltamétricos confirmam a interação do catecol com os íons inorgânicos sendo o maior efeito catalítico observado para o Fe(II). Analisando a influência dos ácidos alifáticos no meio reacional, verificou-se que os ácidos não interferem na reação de cupro-Fenton, mas apresentam um efeito inibidor na reação de Fenton Clássica, sendo observada a seguinte ordem de interação com o íon Fe(II): $\text{AO} \gg \text{AF} \sim \text{AA}$. Estudos eletroquímicos e cromatográficos comprovam o efeito redutor do catecol sobre os íons Fe(III)/Fe(II) e Cu(II)/Cu(I) catalisando a degradação do fenol.

Palavras-chave: Fenol, íons Cobre, reação Fenton.

1 Introdução

Desde o século XIX o homem tem desenvolvido e aperfeiçoado várias técnicas e atividades industriais visando produzir mais em quantidade e, se possível, em qualidade. Dessa produção em massa, resultam quase sempre efluentes, ou seja, descartes líquidos que, muitas vezes são lançados inadvertidamente nos corpos receptores sem tratamento prévio, impactando o ecossistema em um dos seus constituintes mais valiosos: a água.

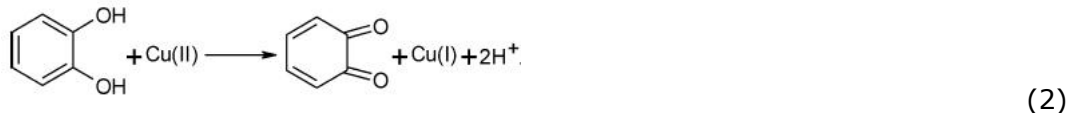
O fenol é um dos mais importantes poluentes, pois é encontrado em efluentes líquidos de diversos processos industriais como os de celulose e papel, petroquímicas, farmacêuticas e outras (Leyva *et al.*, 1998).

Várias metodologias estão sendo estudadas visando minimizar o impacto do descarte desses efluentes. Dentre as soluções apontadas para tal problema ambiental, destacam-se os processos oxidativos avançados (POAs), os quais são baseados na geração de radical hidroxila como agente oxidante. Esses processos destacaram-se nos últimos anos como uma tecnologia alternativa ao tratamento de vários efluentes industriais e são usados para tratar efluentes que são dificilmente tratados por processos físico-químicos ou biológicos convencionais (Esplugas *et al.*, 2002).

A reação Fenton é um dos principais POAs e consiste numa reação redox (Pignatello *et al.*, 2006), na qual o Fe(II) é oxidado até Fe(III) e H₂O₂ reduzida ao íon hidroxila e radical hidroxila, conforme Equação (1):



A cinética dessa reação pode ser afetada substituindo o Fe(II) por Cu(II), gerando uma reação chamada cupro-Fenton (Valenzuela *et al.*, 2008). A reação cupro-Fenton tem sido usada para estudar a degradação de compostos de interesse como corantes sintéticos de antraquinonas, azoquinonas (Shah *et al.*, 2003) e azo-corantes (Aguiar & Ferraz, 2007). Tem sido sugerido que, em soluções aquosas ligeiramente ácidas, Cu(II) pode reagir com catecol (CAT), gerando um intermediário [Cu(II)CAT], que complexa por transferência de elétrons via esfera interna para gerar Cu(I) e a quinona (Eq. 2) (Kamau & Jordan, 2002).



Buscando entender melhor o mecanismo envolvido, estudou-se neste trabalho, a degradação de fenol através da reação Fenton e cupro-Fenton, utilizando técnicas eletroquímicas aplicadas em análises *in situ*.

2 Materiais e Métodos

As reações Fenton foram realizadas em um reator de bancada com capacidade de 1L. Inicialmente foi adicionada ao reator uma solução contendo 10mM de fenol, 0,5mM de Fe(II) ou Cu(II) em pH = 3,0 e o peróxido de hidrogênio adicionado lentamente nos primeiros 60 minutos de reação para evitar a formação de superóxidos. Em intervalos de tempo selecionados, foram coletados 5 mL de amostra da solução e imediatamente foi adicionada 2 gotas de uma solução de NaOH 2,0 M aumentando o pH da solução para ~ 12. O aumento de pH levou a precipitação do íon ferro parando a reação. Após filtração, a amostra foi acidificada em pH em torno de 3,0 para manter as mesmas condições do reator e feito análise do teor de carbono orgânico total (TOC analisador Shimadzu modelo TOC-5000A). Fenol e os principais produtos de degradação foram quantificados por HPLC num equipamento Shimadzu modelo LC-10ADV equipado com uma coluna C18 (25 cm x 4,60 mm) e detector UV-Vis. Os intermediários ácidos foram analisados numa coluna de troca iônica Hamilton PRP-X300 a 40°C, com detecção a 220nm,

empregando solução aquosa de H_2SO_4 de pH 2,00. Antes da injeção, as amostras foram filtradas usando filtros C18 com metanol para remover os compostos intermediários aromáticos (Machuleck *et al.*, 2007).

Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando-se uma cela convencional de três eletrodos sem separação, como mostrado na Figura 1.

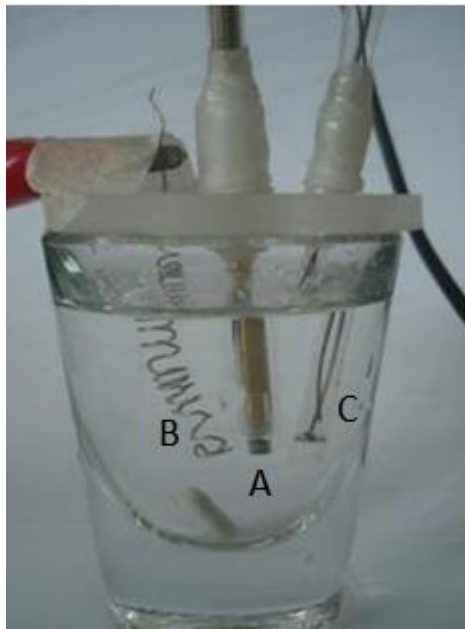


Figura 1: Cella convencional de três eletrodos sem separação, eletrodo de trabalho: carbono vítreo (A) (2 mm de diâmetro), eletrodo auxiliar: fio platina (B) e referência o eletrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ (C).

Foi empregado como ânodo um eletrodo de carbono vítreo com 2 mm de diâmetro, um fio platina como cátodo e como referência o eletrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$. Os estudos foram realizados em meio aquoso contendo 0,5 M de Na_2SO_4 , em pH = 3,0, ajustado com H_2SO_4 . Para auxiliar na compreensão do mecanismo envolvido na reação de Fenton, o comportamento voltamétrico do catecol foi analisado por voltametria cíclica variando-se o meio reacional. A velocidade de degradação do catecol por Fenton e cupro-Fenton foi monitorada através de voltamogramas registrados *in situ* no reator das reações de Fenton. Nesse estudo utilizou-se um Potenciostato/galvanostato PGSTAT 20 da Autolab.

3 Resultados e discussão

A eficiência da reação Fenton e cupro-Fenton para a completa degradação de fenol (redução do TOC) foi determinada em função do tempo e é apresentada na Figura 2. A reação de cupro-Fenton apresentou a degradação de apenas 8% do fenol; já na presença do íon $\text{Fe}(\text{II})$, o sistema apresenta uma grande velocidade de degradação no início da reação, atingindo a degradação máxima de 45% após 30 minutos de reação, em seguida, o valor do TOC permanece constante. Associando as duas reações Fenton e cupro-Fenton, a degradação atinge 60% de redução ao

final da reação (Figura 2). Para ambas as condições, a degradação não foi total devido à formação de compostos intermediários que interferem na reação de Fenton.

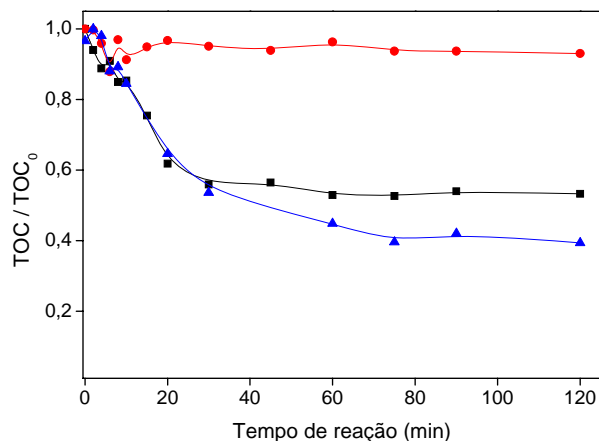


Figura 2: Efeito da adição de íons inorgânicos na degradação de fenol. $[H_2O_2] = 200\text{mM}$, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,0$ e $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$. Adição de íons: (■) $0,5\text{ mM Fe(II)}$; (●) $0,5\text{ mM Cu(II)}$ e (▲) $0,5\text{ mM Fe(II)} + 0,5\text{ mM Cu(II)}$. $[\text{fenol}]_{\text{inicial}} = 10\text{ mM}$

Na análise dos compostos intermediários por cromatografia, verificou-se inicialmente a formação de catecol, sendo que este atua como catalisador da reação Fenton clássica (Zanta *et al.*, 2010) e cupro-Fenton (Valenzuela *et al.*, 2008) devido à regeneração dos íons Fe(II) e Cu(I) (Eq. 2), porém, na presença de íon Cu(II) a quantidade de catecol gerado foi muito menor, justificando seu menor efeito catalítico para a degradação do fenol.

A análise dos compostos orgânicos presentes no final da reação mostra a formação e a degradação dos ácidos fórmico (AF) e oxálico (AO) (Figura 3), sendo que AO não é degradado na presença de Fe(II) Fig. 3A, pois forma o complexo oxalato férrico, removendo o ferro livre da solução, diminuindo a eficiência da reação de Fenton. Na reação de Fenton + cupro-Fenton tem-se a oxidação desses ácidos alifáticos, resultando numa menor concentração final de TOC, conforme apresentado na Figura 2.

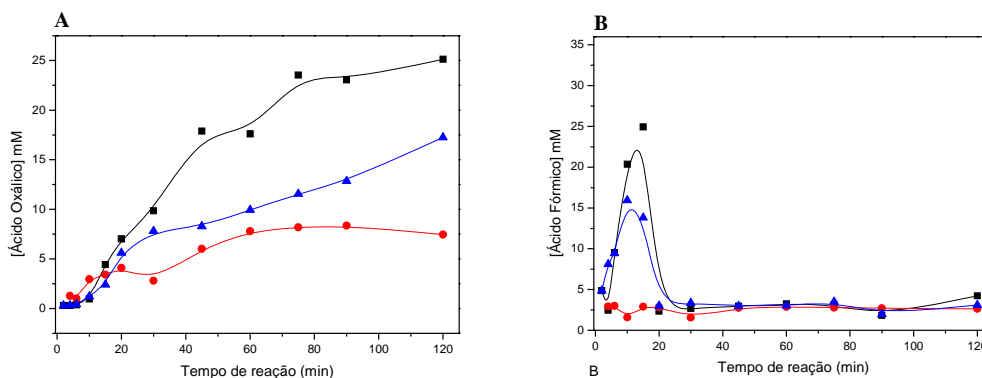


Figura 3: Variação da concentração de ácido oxálico (A) e ácido fórmico (B) com o tempo. Efeito da adição de íons inorgânicos na degradação de 10 mM de fenol. $[H_2O_2] = 200\text{mM}$, $pH_{\text{inicial}} = 3,0$ e $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$. Adição de íons: (■) 0,5 mM Fe(II); (●) 0,5 mM Cu(II) e (▲) 0,5 mM Fe(II) + 0,5 mM Cu(II).

No comportamento voltamétrico do catecol (Figura 4) foi observado um par de picos quase reversíveis, correspondentes à transferência de dois elétrons refletindo, a transformação de catecol em *o*-benzoquinona (Sharokhian & Hamzehloei, 2003; Fakhari *et al.*, 2005). A adição de Fe(II) provoca um aumento nas correntes anódicas e catódicas do catecol, indicando efeito catalítico (Figura 4A) na oxidação dos pares catecol/quinona/hidroquinona (Zanta *et al.*, 2010). Na presença do íon Cu(II) observou-se um intenso pico anódico ao redor -0,05V (pico 1) atribuído à oxidação de Cu(I) para Cu(II), um pico 2 atribuído à redução de Cu(II) para Cu(I) e o pico 3 atribuído à redução de Cu(I) para Cu(0) (Figura 3B) (Liu *et al.*, 2005). A presença do Cu(II) não provoca alteração no comportamento voltamétrico do catecol.

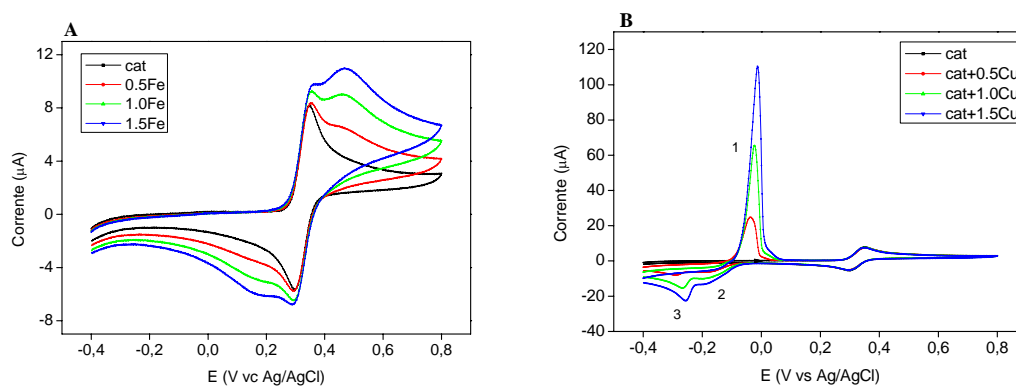


Figura 4: Voltamogramas cíclicos de 0,5mM de catecol em 0,5M Na_2SO_4 , pH 3,0 na presença de Fe(II) (A) e Cu(II) (B) ($A=0,031\text{ cm}^2$; velocidade de varredura 50 mVs^{-1}).

Voltamogramas cíclicos foram registrados *in situ* no reator durante as reações de Fenton e cupro-Fenton na degradação de 0,5mM de catecol na presença de 0,5 mM de Fe(II) + 0,5 mM de Cu(II). A concentração final de H_2O_2 foi de 25mM, tendo sido adicionado nos primeiros 20 minutos na mesma velocidade das reações feita no reator de bancada (velocidade de $1,25\text{ mM min}^{-1}$). O comportamento do catecol em função tempo de reação é apresentado na Figura 5.

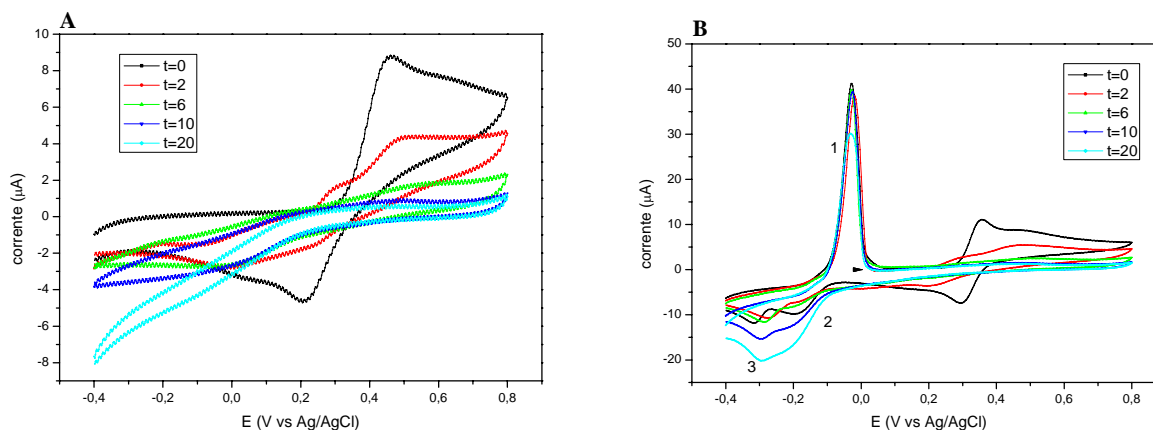
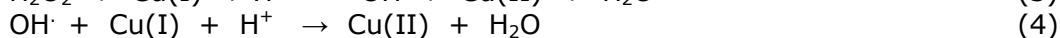
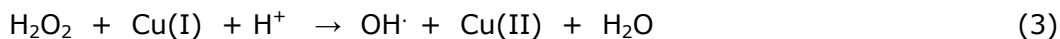
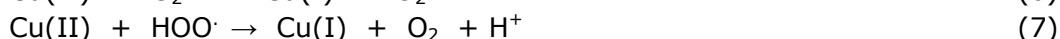
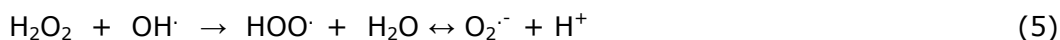


Figura 5: Voltamogramas cíclicos registrados *in situ* no reator de reação Fenton (A) Fenton + cupro-Fenton (B) em função do tempo. Condições: (A) 1,0mM de catecol, 0,5mM Fe(II) em pH=3,0 e (B) 1,0mM catecol +0,5mM Fe(II) + 0,5mM Cu(II) em pH=3,0. O H₂O₂ foi adicionado continuamente durante a reação (concentração final de 25mM).

Neste estudo observou-se que tanto na reação de Fenton como de cupro-Fenton (Figura 5) todo o catecol foi oxidado após 20 minutos de reação, como foi observado pela redução dos picos catódicos e anódicos do catecol. Na reação de Fenton clássica (Figura 5A) o aumento da corrente catódica em -0,4V é atribuída a oxidação/redução do H₂O₂. Na reação de Fenton + cupro-Fenton (Figura 5B) os picos 1, 2 e 3 correspondem à oxidação de Cu(I)/Cu(II), a redução de Cu(II) para Cu(I) e Cu(I) para Cu(0), respectivamente. Com o aumento da concentração de H₂O₂, verifica-se a diminuição do pico 1 e o aumento das bandas referente as transições Cu(II)/Cu(I) e Cu(I)/Cu(0). Esse comportamento pode ser associado a diminuição da concentração de Cu(I) e o aumento da concentração de Cu(II) devido as reações de oxidação do Cu(I) por H₂O₂ possivelmente pelo radical OH[·], como mostrado nas reações a seguir:



Na presença de H₂O₂, Cu(II) é regenerado via reação Fenton entre Cu(I) e H₂O₂ nas condições experimentais em que radicais OH[·] são formados. Na presença de excesso de H₂O₂, o radical OH[·] produzido da oxidação de Cu(I) na solução é consumido por outra molécula de H₂O₂ para produzir HOO[·] e O₂^{·-} (Liu *et al.*, 2005).



Nos estudos de degradação do fenol verificou-se que o ácido oxálico inibe a reação de Fenton devido a abstração do ferro livre da solução através da reação de complexação. O efeito inibidor dos ácidos alifáticos na reação de Fenton foi avaliada adicionando 0,5mM dos ácidos oxálico (AO), fórmico (AF) e acético (AA) na

reação de degradação de catecol. O comportamento voltamétrico do catecol foi registrado *in situ* e a concentração de catecol avaliada pela corrente de pico anódica, i_{pa} (Figura 6).

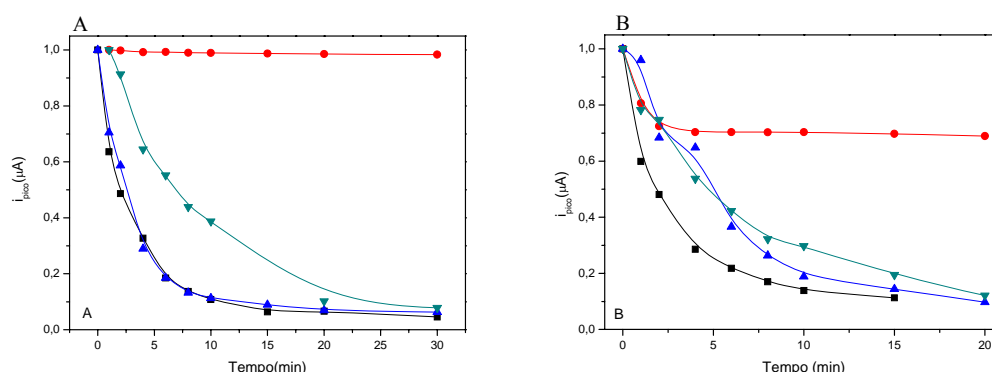


Figura 6: Valores de correntes máximas (i_{pico}) para o catecol na reação Fenton (A) e Fenton + cupro-Fenton (B) na presença de ácidos orgânicos: (■) ausência, (●) ácido oxálico (AO), (▲) ácido acético (AA) e (▼) ácido fórmico (AF).

Na ausência dos ácidos alifáticos obteve-se a redução de 90% da concentração do catecol tanto para a reação de Fenton quanto para a de cupro-Fenton. Com a adição de ácido oxálico, a oxidação do catecol via reação Fenton + cupro-Fenton ocorreu com redução de 30% do catecol, enquanto na reação Fenton clássica basicamente não ocorreu a oxidação do catecol. Isso ocorre devido a complexação dos íons ferro pelo ácido oxálico, abstraindo o ferro disponível, minimizando a reação de Fenton e interrompendo a reação do ciclo redox do catecol com Fe(III)/Fe(II). A redução de 30% da concentração do catecol na reação Fenton + cupro-Fenton na presença de AO ocorreu apenas pela reação dos íons Cu(I)/Cu(II), uma vez que o ferro livre foi removido da solução. Analisando o efeito dos outros ácidos foi observado a seguinte ordem de interação do íon Fe(II) com os ácidos orgânicos: AO >> AF > AA. Esse estudo comprova o efeito inibidor dos ácidos orgânicos na reação de Fenton dificultando a degradação total, apresentando a concentração de TOC final bastante elevada (Figura 2). A associação da reação de Fenton com cupro-Fenton aumenta a eficiência do processo, sendo que no final da reação devido a complexação do ferro pelos ácidos alifáticos apenas a reação de cupro-Fenton passa a atuar.

4 Conclusões

Os resultados demonstram que íons cobre e ferro aceleram a degradação de fenol e que, na presença desses dois íons, a degradação foi maior. Estudos eletroquímicos e cromatográficos comprovam o efeito redutor do catecol sobre os íons Fe(III)/Fe(II) e Cu(II)/Cu(I), catalisando a degradação do fenol. Comprovou-se também o efeito inibidor do ácido oxálico na reação Fenton clássica devido à formação do complexo oxalato férrico.

5 Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FAPEAL e UFAL.

6 Referências

- Aguiar, A.; Ferraz, A., 2007. Fe³⁺ and Cu²⁺ reduction by phenol derivatives associated with Azure B degradation in Fenton-like reactions. *Chemosphere*, 66, 947-954.
- Esplugas, S.; Giménez, J.; Contreras, S.; Pascual, E.; Rodríguez, M., 2002. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, 36, 1034-1042.
- Fakhari, A.R.; Nematollahi, D. ; Moghaddam, A.B., 2005. Electrochemical study of catechol in the presence of 4,6-dihydroxy-2-methylpyridine. *J. Electroanal. Chem.*, 577, 205-210.
- Kamau, P.; Jordan, R. B., 2002. Kinetic study of the oxidation of catechol by aqueous copper(II). *Inorganic Chemistry*, 41, 3076-3083.
- Leyva, E.; Moctezuma, E.; Ruíz, M. G.; Torres-Martínez, L., 1998. Photodegradation of phenol and 4-chlorophenol by BaO±Li₂O±TiO₂ catalysts. *Catalysis Today*, 40, 367-376.
- Liu, R.; Goodell, B.; Jellison, J.; Amiorbahman, A., 2005. Electrochemical study of 2,3-dihydroxybenzoic acid and its interaction with Cu(II) and H₂O₂ in aqueous solutions: Implications for wood decay. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 175-180.
- Machuleck, Jr., A.; Moraes, J. F.; Vautier-Giongo, C.; Silverio, C. A.; Friedrich, L. C.; Nascimento, C. A. O.; Gonzalez, M. C.; Quina, F. H., 2007. Abatement of the inhibitory effect of chloride anions on the photo-Fenton process. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 8459-8463.
- Pignatello, J. J.; Oliveros, S.E.; Mackay, A., 2006. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. and Technol.*, 36, 1-84.
- Shah, V.; Verma, P.; Stopka, P.; Gabriel, J.; Baldrian, P.; Nerud, F., 2003. Decolorization of dyes with copper(II)/organic acid/hydrogen peroxide systems. *Applied Catalysis B-Environ.*, 46, 287-292.
- Sharokhian, S.; Hamzehloei, A., 2003. Electrochemical oxidation of catechol in the presence of 2-thiouracil: application to electro-organic synthesis. *Electrochem. Commun.*, 5, 706-710.
- Valenzuela, R.; Contreras, D.; Oviedo C.; Freer J.; Rodriguez, J., 2008. Copper catechol-driven Fenton reactions and their potential role in wood degradation. *Int. Biodeterioration Biodegradation*, 61, 345-350.
- Zanta, C. L. P. S.; Friedrich, L. C.; Machulek Jr., A.; Higa, K. M.; Quina, F. Q., 2010. Surfactant degradation by catechol-driven Fenton reaction. *J. Hazard. Mater.*, 178, 258-263.