

MATERIAIS À BASE DE ÓXIDO DE FERRO PARA OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS PRESENTES NO EFLUENTE DA DESPOLPA DO CAFÉ**Maraísa Gonçalves, Mário César Guerreiro*, Luiz Carlos Alves Oliveira e Cristian Luciana da Rocha**

Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, CP 37, 37200-000 Lavras – MG, Brasil

Recebido em 3/7/07; aceito em 16/4/08; publicado na web em 26/9/08

OXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS IN WASTEWATER FROM THE HUMID PROCESSING OF COFFEE BERRIES. Materials based on pure iron oxide and impregnated with niobia (Nb_2O_5) were prepared. Their catalytic activities were tested on the oxidation of compounds present in the wastewater from the processing of coffee berries. Particularly caffeine and catechol were tested. The oxidation reactions were carried out with the following systems (i) UV/ H_2O_2 , (ii) photo-Fenton and (iii) heterogeneous Fenton. All materials were characterized with X-ray diffraction, Mössbauer and infrared spectroscopy. Iron was mainly in the forms of goethite and maghemite. The oxidation kinetics were monitored by UV-vis and the oxidation products were monitored by mass spectrometry. The photo-Fenton reaction presented highest oxidation efficiency, removing 98% of all caffeine and catechol contents.

Keywords: oxidation; niobia; iron oxide.

INTRODUÇÃO

No Brasil, um dos produtos agrícolas geradores de grande carga poluidora é o café, não somente pela elevada escala de produção, mas também pela pequena fração ponderal do fruto efetivamente utilizada como produto final. Um café de boa qualidade é processado de forma que frutos sadios sejam separados dos defeituosos. Isso pode ser feito de, pelo menos, duas formas: por via seca, isto é, secando integralmente os frutos, com geração de proporção considerável de resíduos sólidos ou, por via úmida, que consiste na secagem dos grãos descascados e despulpados que, além do rejeito sólido, gera grande volume de efluente líquido.

O descascamento e o despulpamento úmido dos frutos do cafeeiro vêm crescendo nos últimos anos, na medida em que confere melhor qualidade ao produto e reduz o custo e o espaço de secagem. O volume de água utilizada nessa fase do processamento é enorme: estima-se que para despulpar mil litros de café-cereja sejam consumidos em média $2,5 \text{ m}^3$ de água. No Brasil, aproximadamente 1,4% da produção de grãos é despulpada por via úmida, gerando cerca de 2,5 milhões m^3 de efluente todos os anos.

Esse efluente tem elevada carga orgânica, com demanda química de oxigênio (DQO) de aproximadamente 7.000 mg L^{-1} e grande diversidade de compostos orgânicos, como cafeína, açúcares e compostos fenólicos,¹ impróprios para descarte direto em solos ou cursos d'água.² Dessa maneira, o desenvolvimento de sistemas eficazes na remoção da carga orgânica ou a transformação de compostos recalcitrantes em matéria orgânica biodegradável apresenta-se como alternativa viável para minimização do impacto ambiental causado.

A cafeína, um alcalóide pertencente ao grupo das metilxantinas, composto estimulante, muito persistente no meio devido à sua estabilidade e ter também alta solubilidade em água ($21,7 \text{ g L}^{-1}$), podendo ser utilizado como marcador da poluição da despulpa do café em cursos d'água, pois se encontra em uma concentração¹ de aproximadamente 35 mgL^{-1} . As leis ambientais não determinam a concentração de cafeína permitida para descarte de um efluente.

Os compostos fenólicos dos efluentes são altamente tóxicos aos microrganismos, mesmo em baixas concentrações, causando danos

ao meio aquático, onde muitas vezes é descartado. No efluente da despulpa sua concentração foi de 90 mgL^{-1} , sendo 150 vezes superior à concentração máxima permitida pela legislação ambiental ($0,5 \text{ mgL}^{-1}$) para descarte de efluentes.¹

Os processos oxidativos avançados têm sido investigados como promissores para degradação de grande variedade de compostos orgânicos. Baseiam-se na formação de radicais altamente oxidantes, como o radical hidroxila ou o hidroperóxido, que são capazes de transformar os contaminantes presentes no meio em moléculas menos poluentes, ou mesmo mineralizá-las.³⁻⁸

No presente trabalho, foi estudada a oxidação da cafeína e de compostos fenólicos representados pelo catecol. Ambas as classes de compostos encontram-se presentes no efluente da despulpa dos frutos do cafeeiro. Os processos de oxidação empregados foram Fenton, foto-Fenton e UV/ H_2O_2 ; os materiais testados como catalisadores foram óxido de ferro puro (Fe-puro) e composto óxido de ferro disperso na superfície de nióbia 5/1 (Fe/Nb). A escolha do suporte utilizado neste trabalho, a nióbia, foi devida às suas propriedades catalíticas e sua grande disponibilidade no Brasil.

PARTE EXPERIMENTAL**Preparação dos materiais**

O óxido de ferro (Fe-puro) foi preparado gotejando-se 30 mL de NaOH (5 mol L^{-1}) em um béquer contendo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (28 mmol), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (14 mmol) e 100 mL de H_2O a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. O composto óxido de ferro disperso em nióbia (Nb_2O_5), na proporção 5/1 (Fe/Nb), foi preparado nas mesmas condições, apenas acrescentando 1 g de nióbia (Nb_2O_5) ao béquer contendo os sais de ferro. Após a formação, os materiais foram lavados com H_2O destilada até a neutralização e secos em estufa por 24 h, a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Caracterização dos materiais

Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX), utilizando-se difratômetro da Philips, com variação angular de $20\text{-}80^\circ$ (2θ), radiação de $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$) e velocidade de exposição de $1^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$, espectroscopia no infravermelho (trans-

*e-mail: guerrero@ufla.br

mitância), utilizando-se um espectrômetro Digilab Excalibur, série FTS 3000 e espectroscopia Mössbauer, CMTE modelo MA250, com fonte gama de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$.

Oxidação de cafeína e de catecol

Os testes de oxidação foram realizados com soluções padrão de cafeína 25 mg L^{-1} e catecol 50 e 25 mg L^{-1} , concentrações estas comparáveis às encontradas no efluente. Para cada processo de oxidação foram realizados testes com a solução contendo os contaminantes e o catalisador, para se avaliar a capacidade de adsorção desse material (testemunha). A oxidação foi monitorada por espectroscopia de UV-visível (Shimadzu-UV-1601 PC) no comprimento de onda característico da cafeína (274 nm) e do catecol (275 nm).

Produtos de oxidação da cafeína e catecol

Os produtos de degradação da cafeína e do catecol, pelo processo Foto-Fenton foram analisados por LC/MS (ESI-MS Trap Agilent-1100). As amostras ionizadas foram inseridas no aparelho por infusão a um fluxo de $5\text{ }\mu\text{L min}^{-1}$, com controle de carga no quadropolo (ICC) ajustado para 30.000 . A pressão para formação do *spray* foi de $0,8\text{ bar}$.

A amostra de cafeína foi ionizada com tampão formato de amônio pH $5,5$ e analisada com temperatura do gás de secagem (N_2) de $325\text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de 4 L min^{-1} , com potencial de extração de íons de -3500 V .

A amostra de catecol foi ionizada com tampão de hidróxido de amônio pH 10 e analisada com temperatura e fluxo do gás de secagem (N_2) de $200\text{ }^\circ\text{C}$ e 6 L min^{-1} , respectivamente, com potencial de extração de íons de $+3.500\text{ V}$.

Sistema Fenton heterogêneo e Foto-Fenton

Os testes de oxidação pelo sistema Fenton heterogêneo (H_2O_2 + catalisador) foram realizados a $25\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se 100 mL de soluções padrão de cafeína e de catecol; 30 mg do catalisador e $0,1\text{ mL}$ de H_2O_2 (30%). Essas condições foram escolhidas com base em trabalhos prévios do grupo. A oxidação por foto-Fenton ($h\nu + \text{H}_2\text{O}_2$ + catalisador) foi realizada nas mesmas condições, porém a reação foi conduzida sob exposição de uma lâmpada de mercúrio, com radiação em 254 nm , mantida a uma distância de 16 cm do sistema catalítico.

Sistema UV/ H_2O_2

Os testes de oxidação por UV/ H_2O_2 foram realizados em condições ambientes, utilizando-se 100 mL de soluções padrão de cafeína e de catecol, $0,1\text{ mL}$ de H_2O_2 (30%), sob agitação constante e sob exposição de uma lâmpada de mercúrio com radiação em 254 nm a uma distância do sistema catalítico de 15 cm .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos materiais

Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Os espectros dos materiais na região do infravermelho são mostrados na Figura 1.

Pela espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), pôde-se confirmar a formação da goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), pelos sinais característicos em 3.142 cm^{-1} de estiramento OH, 610 ligação Fe-O e 888 e 790 cm^{-1} , vibrações OH no plano e fora do plano. A separação dessas duas bandas foi de 98 cm^{-1} , que pode ser indicativa de formação de um material com boa cristalinidade.⁹

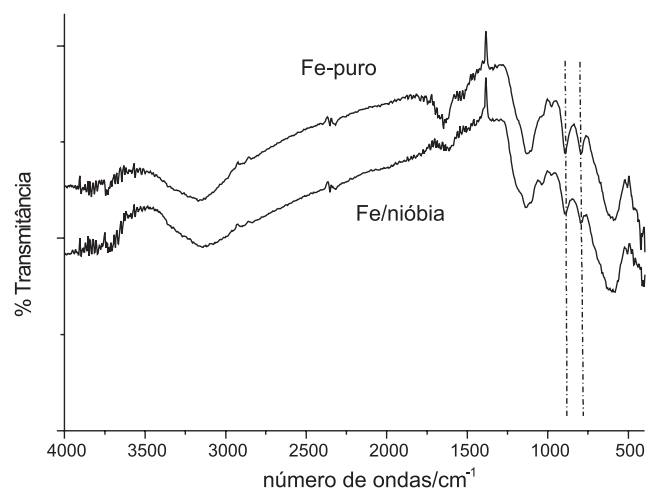


Figura 1. Espectroscopia de infravermelho dos materiais: Fe/Nb (óxido de ferro/óxido de níobia) e Fe-puro (óxido de ferro)

Difratometria de raios-X

Os difratogramas de raios-X (DRX) do Fe-puro e do composto Fe/Nb são mostrados na Figura 2.

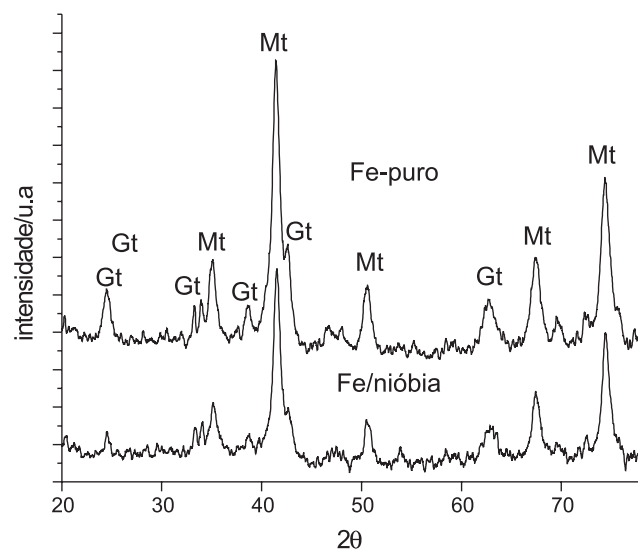


Figura 2. Difratograma de raios-X dos materiais: Fe/Nb (óxido de ferro/óxido de níobia) e Fe-puro (óxido de ferro)

Pelo difratograma de raios-X, pode-se observar a formação das fases ferruginosas goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), evidenciada pelo espaçamentos basais em $d = 0,4193$; $0,2098$ e $0,1613\text{ nm}$ e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) em $d = 0,2506$ e $0,2956\text{ nm}$.⁹ Não foram observadas reflexões referentes à níobia (Nb_2O_5), sugerindo um possível caráter amorfo do material.

Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer dos materiais são mostrados na Figura 3 e os parâmetros Mössbauer estão listados na Tabela 1. Os espectros foram ajustados teoricamente considerando-se dois dupletos e dois sextetos.

Os dupletos A e B apresentam parâmetros hiperfinos característicos de Fe^{3+} de alto spin, provavelmente devidos à relaxação superparamagnética de óxidos com pequeno tamanho de partículas, ou dispersos em uma superfície.

Os sextetos A e B apresentam deslocamentos isoméricos (δ) e quadrupolar (ϵ) abaixo dos valores característicos para a goethita e maghemita, possivelmente por efeito de pequenas partículas, com pa-

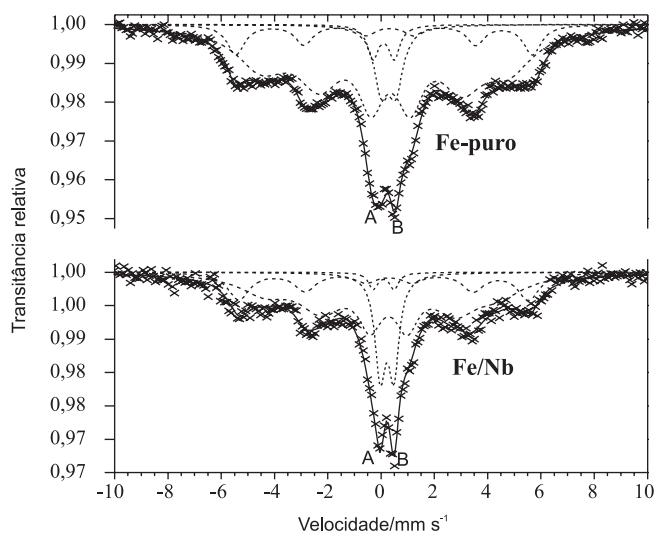


Figura 3. Espectros Mössbauer dos materiais a 298 K: Fe/Nb (óxido de ferro/óxido de nióbia) e Fe-puro (óxido de ferro)

Tabela 1. Parâmetros Mössbauer dos espectros obtidos

Amostra	δ/mm s ⁻¹	Δ, ε/mm s ⁻¹	B _{hf} /T	
Fe-puro	Dupleto A	0,34	0,80	
	Dupleto B	0,43	0,54	
	Sexteto A	0,36	-0,22	34,5
	Sexteto B	0,39	-0,21	28,7
Fe/Nb	Dupleto A	0,24	0,78	
	Dupleto B	0,37	0,51	
	Sexteto A	0,34	-0,20	35,1
	Sexteto B	0,28	-0,27	30,2

Δ = deslocamento isomérico, relativo ao α; Δ = desdobramento quadrupolar; ε = deslocamento quadrupolar e B_{hf} = campo magnético hiperfino.

drões espectrais de linhas alargadas.¹⁰ Porém, devido à magnetização observada no material e dos dados de difratograma de raios-X, onde apresenta espaçamento característico de fase cúbica, uma das fases de ferro presente pode ser maghemita.

Oxidação do catecol

A oxidação do catecol foi monitorada por espectroscopia de UV-visível, em 275 nm. A porcentagem de remoção do composto é mostrada na Figura 4.

Dos resultados obtidos verifica-se que o catecol apresenta estabilidade à radiação *hν*. Os sistemas H₂O₂ + Fe/Nb e *hν* + H₂O₂ + Fe/Nb demonstraram maior eficiência na oxidação, removendo 94 e 95%, respectivamente, do catecol presente na solução. O sistema *hν* + H₂O₂ apresenta baixa atividade inicial, mas aos 240 min de reação removeu 80% do catecol.

A oxidação utilizando Fe-puro como catalisador não apresentou atividade na remoção do catecol. A melhor eficiência do catalisador Fe/Nb pode ser devida à maior dispersão do óxido de ferro na superfície da nióbia. No caso do processo *hν* + H₂O₂ + Fe/Nb, a radiação UV apenas acelera a reação inicial, o que pode ser devido à rápida formação de radicais hidroxila.

Os produtos de oxidação do catecol pelo sistema *hν* + H₂O₂ + Fe/Nb, foi monitorado por espectrometria de massas. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.

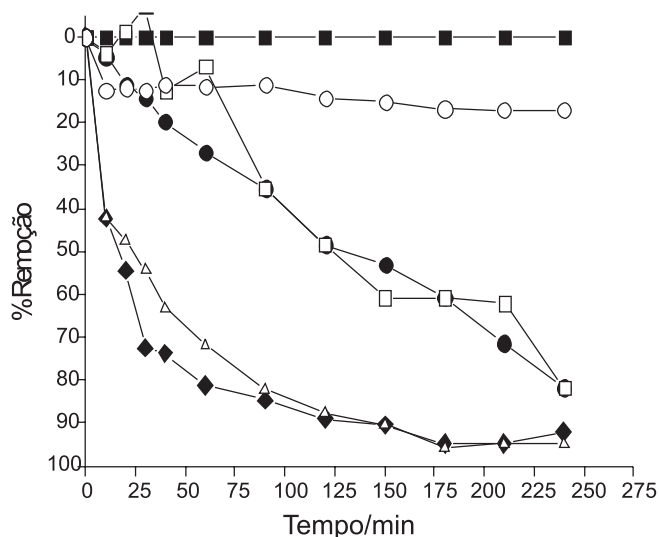


Figura 4. Porcentagem de remoção do catecol, utilizando os diferentes sistemas de oxidação com os materiais Fe/Nb (óxido de ferro/óxido de nióbia) e Fe-puro (óxido de ferro) como catalisador ($[I]_{\text{inicial}} = 5,6 \text{ mmol L}^{-1}$). ■ = *hν*; ○ = H₂O₂ + Fe-puro; □ = H₂O₂ + Fe-puro + *hν*; ● = H₂O₂ + *hν*; Δ = H₂O₂ + Fe/Nb; ◆ = H₂O₂ + Fe/Nb + *hν*

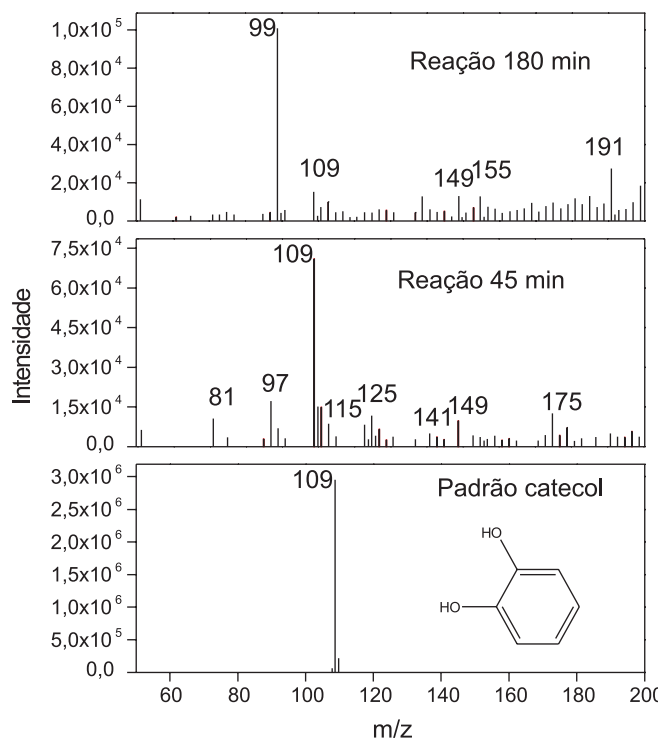
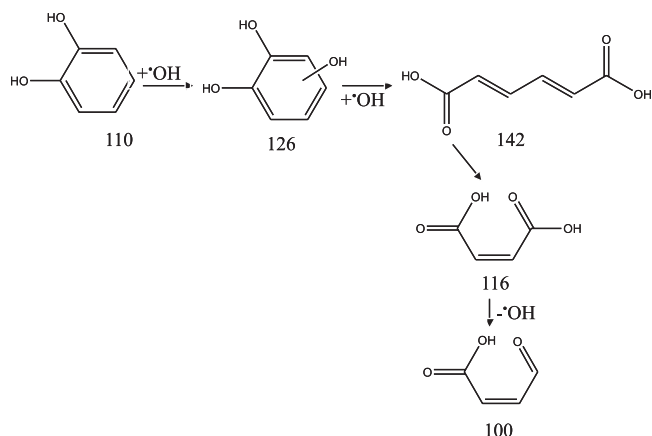


Figura 5. Monitoramento de oxidação do catecol por espectrometria de massas, utilizando o sistema *hν* + H₂O₂ + Fe/Nb (MS-)

Análises por *electrospray* mostram que, após 45 min de reação, o sinal *m/z*=109 referente ao catecol ainda é intenso, mas ocorre a formação de vários compostos intermediários. A evidência do processo de oxidação pode ser vista através da primeira e segunda hidroxilação com formação dos sinais *m/z*=125 e 141. No entanto, após 180 min de reação, o sinal do catecol desaparece quase completamente, mas ainda se observam sinais de compostos intermediários, como o *m/z*=99. Os sinais *m/z* observados encontram-se de acordo com o mecanismo proposto na literatura, tendo como produto final a formação do ácido 4-oxi-but-2-enóico, com massa molar 100 (*m/z*=99),¹¹ como pode ser visto no Esquema 1.



Esquema 1. Esquema de oxidação do catecol

Oxidação da cafeína

Na Figura 6 é mostrada a cinética de remoção da cafeína, monitorada por espectrometria de UV-visível em 274 nm.

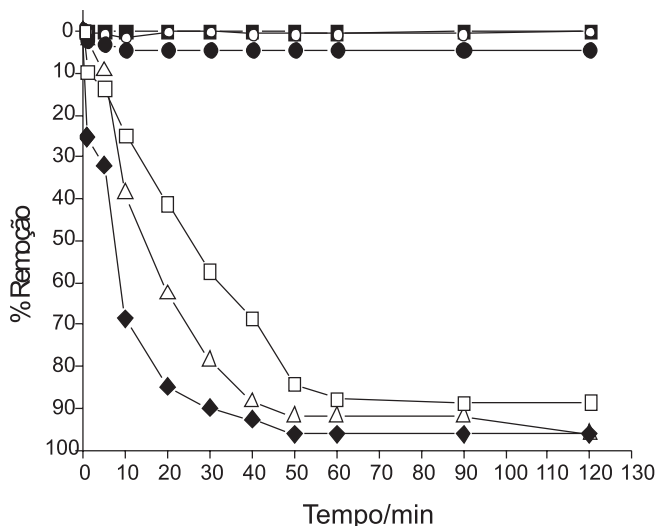
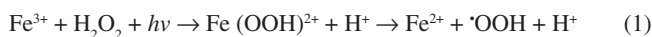
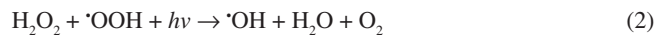


Figura 6. Cinética de remoção da cafeína utilizando os diferentes sistemas de oxidação e dos materiais Fe/Nb (óxido de ferro/óxido de nióbia) e Fe-puro (óxido de ferro) como catalisador ($[I]_{inicial} = 7,76 \text{ mmol L}^{-1}$). ■ = $h\nu$, ● = $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe-puro}$, ○ = $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe/Nb}$, □ = $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe-puro} + h\nu$, △ = $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$, ◆ = $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe/Nb} + h\nu$

Observa-se que a cafeína não é afetada pela radiação $h\nu$. Os sistemas $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe/Nb}$ e $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe-puro}$ não apresentaram atividade na remoção da cafeína, o que pode ser atribuído ao tipo de radical formado inicialmente. As fases ferruginosas formadas no material utilizado como catalisador foram goethita e maghemita (identificada pelo difratograma de raios-X), que contém somente Fe^{3+} , responsável pela formação inicial de radicais (Equação 1).



O radical hidroperóxido ($\cdot\text{OOH}$) formado pode degradar os orgânicos presentes ($\cdot\text{OOH} + h\nu + \text{composto orgânico} \rightarrow \text{composto orgânico oxidado}$), mas essa oxidação pode ser lenta ou, dependendo da estabilidade, o composto pode não ser oxidado devido ao baixo potencial do $\cdot\text{OOH}$ (1,25 V). O radical $\cdot\text{OOH}$ em presença de outra molécula de H_2O_2 e radiação UV poderá formar o radical $\cdot\text{OH}$ (Equação 2).



Esse radical ($\cdot\text{OH}$) é considerado um oxidante forte, com potencial padrão de 2,06 V.

O processo de fotólise do peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$), apresentou boa eficiência na remoção da cafeína. Esse processo apresenta eficiência devido à formação de dois radicais hidroxilas, altamente oxidantes, capazes de oxidar compostos simples, mesmo mais estáveis que a cafeína.¹²⁻¹⁴

Para o sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu + \text{Fe/Nb}$, observa-se rápida degradação da cafeína: aos 20 min de reação mais de 85% da cafeína já haviam sido degradados, atingindo um máximo de degradação aos 50 min de reação. O aumento de velocidade pode ser decorrente de um efeito sinérgico entre os sistemas $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$ e $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe/Nb}$, pois o sistema sem radiação ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe/Nb}$) mostrou ser inativo para a degradação. Para o processo $h\nu + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe-puro}$ verifica-se decréscimo da eficiência do sistema, quando se compara com o $h\nu + \text{H}_2\text{O}_2$, sugerindo que o catalisador (Fe-puro) pode estar dispersando ou absorvendo a radiação incidida.

Na Figura 7, são apresentados os resultados do monitoramento da oxidação da cafeína pelo sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu + \text{Fe/Nb}$, realizado por espectrometria de massas.

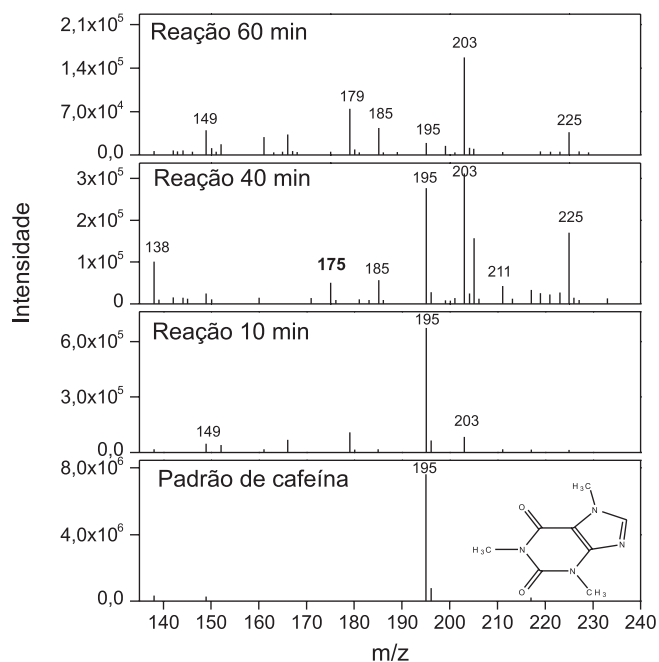
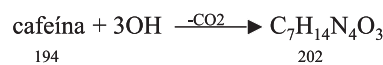
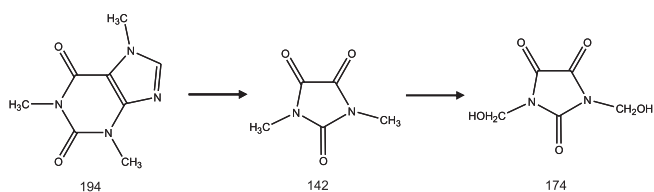


Figura 7. Monitoramento de oxidação da cafeína por espectrometria de massas, utilizando o sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu + \text{Fe/Nb}$ (MS+)

Verifica-se diminuição da intensidade do sinal $m/z=195$ ($\text{M} + \text{H}$), o que evidencia a oxidação da cafeína, simultaneamente à formação de outros sinais m/z , devido a produtos do processo de oxidação. O sinal em m/z 203 ($202 + \text{H}$) pode ser evidência do processo de mineralização da cafeína (três hidroxilações, seguido pela descarboxilação).



O sinal em $m/z=138$ é atribuído à perda do fragmento H_3CNCO , da molécula de cafeína. O sinal $m/z=175$ ($174 + \text{H}$), aos 40 min de reação, é proposto como um rearranjo da molécula, segundo o esquema apresentado no Esquema 2.¹⁵



Esquema 2. Esquema de formação do sinal m/z 175

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem ser o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) o principal agente oxidante do material orgânico. Porém, a presença de radicais $\cdot\text{OOH}$ é responsável pelo aumento significativo da velocidade da reação, sob a radiação UV, na medida em que são gerados pelo catalisador Fe/Nb e transformados em radicais $\cdot\text{OH}$.¹⁵⁻¹⁷ O material Fe-puro não apresentou nenhuma atividade para os compostos testados. Isso pode ser devido à boa cristalinidade observada pelo DRX e também à menor superfície de contato deste, em relação ao compósito.

CONCLUSÃO

O catalisador Fe/nióbia mostrou eficiência na degradação dos compostos testados, sob radiação ultra-violeta.

Os testes de oxidação monitorados por espectrometria de massas (ESI) sugerem hidroxilações sucessivas das moléculas, seguidas de perda de CO_2 ; a completa mineralização do composto pode ocorrer com maior tempo de reação. Outros testes serão realizados, para se verificar o tempo de mineralização dos contaminantes e também no efluente da despolpa, que contém substâncias de outros grupos químicos.

REFERÊNCIAS

- Gonçalves, M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Lavras, Brasil, 2006.
- Matos, A. T.; Fukunaga, D. C.; Pinto, A. B.; Russo J. R.; *Resumos do simpósio de pesquisa dos cafés do Brasil*, Vitória, Brasil, 2001.
- Freire, R. S.; Pelegrini, R.; Kubota, I. T.; Durán, N.; Peralta-Zamora, P.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 504.
- Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Duran, N.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 78.
- Dunford, B. H.; *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233*, 311.
- Pera-Titus, M.; García-Molina, V.; Baños, M. A.; Gimenez, J.; Esplugas, S.; *Appl. Catal., B* **2004**, *47*, 219.
- Yang, G. P.; Zhao, X. K.; Sun, X. J.; Lu, X. L.; *J. Hazard. Mater.* **2005**, *126*, 112.
- Oliveira, L. C. A.; Silva, C. N.; Yoshida, M. I.; Lago, R. M.; *Carbon* **2004**, *42*, 2279.
- Cornell, R. M.; Schwertmann, U.; *The Iron Oxides*, 3rd ed., Weinheim-VHC: New York, 2003.
- Oliveira, L. C. A.; Gonçalves, M.; Guerreiro, M. C.; Fabris, J. D.; Pereira, M. C.; Sapag, K.; *Appl. Catal., A* **2007**, *2*, 117.
- Santos, A.; Yustos, P.; Quintanilla, A.; Rodríguez, S.; García-Ochoa, F.; *Appl. Catal., B* **2002**, *39*, 97.
- Oliveira, L. C. A.; Gonçalves, M.; Fabris, J. D.; Guerreiro, M. C.; *Resumos do 13^o Congresso Brasileiro de Catálise/3^o Congresso de Catálise do Mercosul*, Foz do Iguaçu, Brasil, 2005.
- Schrank, S. G.; José, H. J.; Moreira, R. F. P. M.; Schröder, H. Fr.; *Chemosphere* **2005**, *60*, 644.
- Tiburtius, E. R. L.; Peralta-Zamora, P.; Emmel, A. E. S. L.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 61.
- Dalmázio, I.; Santos, L. S.; Lopes, R. P.; Eberlin, M. N.; Augusti, R.; *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 5982.
- Benitaz, F. J.; Real, F. J.; Acero, J. L.; Leal, A. I. E.; Garcia, C.; *J. Hazard. Mater.* **2005**, *126*, 31.
- Trovó, A. G.; Villa, R. D.; Nogueira, R. F. P.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 847.