

## Artigo

## Adição de Fenóis Derivados de Lignina em Processos Fenton para Aumentar a Degradação do Corante Diazo Pardo Bismarck Y

Souza, J. L.; Aguiar, A.\*

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (4), 1525-1534. Data de publicação na Web: 16 de agosto de 2017

<http://rvq.sbq.org.br>

### Addition of Lignin-Derived Phenols in Fenton Processes to Increase Degradation of the Diazo Dye Bismarck Brown Y

**Abstract:** Lignin-derived phenols (LDFs) can increase the generation of free radicals and consequently the degradation of organic pollutants in Fenton processes due to the abilities of these phenols to reduce  $\text{Fe}^{3+}$  ions. This study analyzed the participation of six LDFs as mediators in the degradation of diazo dye Bismarck Brown Y using Fenton reagents ( $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Fe}^{2+}$  or  $\text{Fe}^{3+}$  ions). The degradation was evaluated through decolorization of the dye in solution using UV/visible spectrophotometry. The effect of LDFs for the Fenton reaction ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) was little expressive, while for the Fenton-like reaction ( $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) their presences considerably increased the decolorization of the dye. For example, the presence of syringaldehyde increased the decolorization from 22% to 60% after 60 min of treatment. In addition, correlation between data of decolorization and consumption of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the treatments was observed.

**Keywords:** Fenton reaction; Hydroxyl radical; Lignin; Decolorization; Dye.

### Resumo

Fenóis derivados de lignina (FDLs) podem aumentar a geração de radicais livres e consequentemente a degradação de poluentes orgânicos em processos Fenton, devido à capacidade destes fenóis em reduzir íons  $\text{Fe}^{3+}$ . O presente trabalho analisou a participação de seis FDLs como mediadores na degradação do corante diazo Pardo Bismarck Y usando reagentes Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2$  e íons  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ). A degradação foi analisada por meio da descoloração do corante em solução usando espectrofotometria UV/visível. O efeito dos FDLs para a reação de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) foi pouco expressivo, enquanto para a reação tipo Fenton ( $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) a presença deles aumentou consideravelmente a descoloração do corante. Por exemplo, a presença do siringaldeído aumentou a descoloração de 22% para 60% após 60 min de tratamento. Em adição, correlação entre dados de descoloração do corante e consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nos tratamentos foi observada.

**Palavras-chave:** Reação de Fenton; Radical hidroxila; Lignina; Descoloração; Corante.

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

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

DOI: [10.21577/1984-6835.20170088](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170088)

## Adição de Fenóis Derivados de Lignina em Processos Fenton para Aumentar a Degradação do Corante Diazo Pardo Bismarck Y

José Luiz Souza,<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.

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

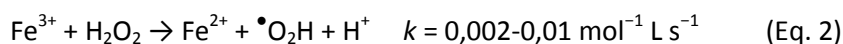
*Recebido em 31 de agosto de 2016. Aceito para publicação em 16 de agosto de 2017*

1. Introdução
2. Materiais e métodos
3. Resultados e Discussão
4. Conclusão

### 1. Introdução

Os processos oxidativos avançados (POAs) são baseados na ação de radicais livres, principalmente o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), e têm sido estudados no tratamento de diferentes efluentes industriais.<sup>1-3</sup> Diversos

poluentes orgânicos como corantes, interferentes endócrinos, hidrocarbonetos poliaromáticos, pesticidas, fármacos residuais podem ser degradados por tais processos em  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e sais.<sup>4-7</sup> Um dos POAs mais estudados se baseia na reação entre  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , conhecida como reação de Fenton (Equação 1).<sup>3,4,6</sup>



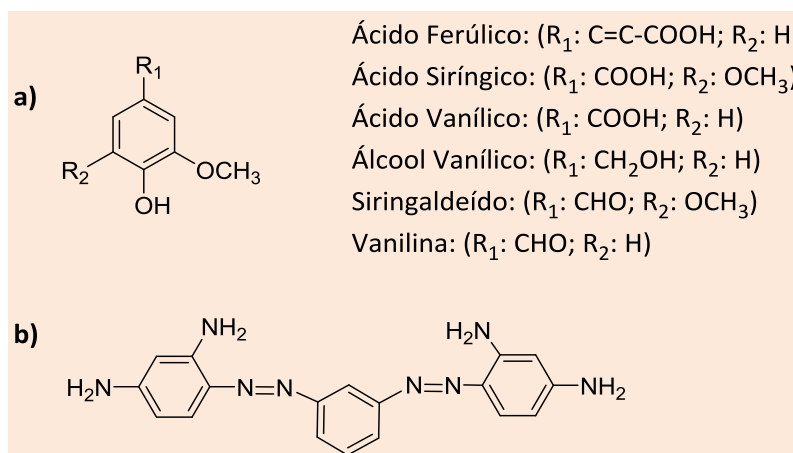
O  $\text{Fe}^{3+}$  também pode ser usado nos sistemas reacionais em substituição ao  $\text{Fe}^{2+}$ . Dessa forma, tem-se a reação tipo Fenton (Equação 2). As vantagens de se usar  $\text{Fe}^{3+}$  consistem na sua maior abundância e no seu menor custo. Entretanto, a reação tipo Fenton é mais lenta em comparação à reação

de Fenton clássica e o radical hidroperoxila ( $\text{HO}_2\cdot$ ) formado nessa última possui menor potencial de redução em comparação aos radicais OH. Por outro lado, o  $\text{Fe}^{2+}$  gerado nessa última pode reagir com outra molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para gerar radical OH.<sup>3,4,6</sup>

Uma forma de aumentar a quantidade de

radicais OH em processos Fenton consiste na adição de certos compostos fenólicos redutores de  $\text{Fe}^{3+}$ , os quais podem regenerar constantemente e mais rapidamente íons  $\text{Fe}^{2+}$ .<sup>4</sup> Apesar dos di-hidroxibenzenos terem sido os mais estudados,<sup>8,9,10</sup> fenóis derivados de lignina (FDLs) têm se mostrado também ser eficientes mediadores em processos Fenton para aumentar a degradação de

poluentes orgânicos.<sup>11</sup> Estruturalmente, FDLs possuem um ou dois grupos metoxila vicinais à hidroxila fenólica (Figura 1). Tanto o grupo hidroxila quanto um dos grupos metoxila participa na redução de íons férricos por esses fenóis, com a consequente conversão deles em produtos de oxidação intermediários, até gerar  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .<sup>4,12</sup>



**Figura 1.** a) Estrutura química dos fenóis derivados de lignina. b) Pardo Bismarck Y

A classe de corantes do tipo azo é a mais importante dentre os corantes sintéticos aplicados comercialmente. Esses corantes podem conter um ou mais grupos funcionais  $-\text{N}=\text{N}-$ . Devido à presença desses compostos em efluentes industriais, quando a dupla ligação entre os átomos de nitrogênio é rompida, ocorre a liberação de aminas aromáticas tóxicas e/ou mutagênicas para diversos organismos no meio ambiente.<sup>13</sup> Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a degradação do Pardo Bismarck Y, um corante diazo, por processos Fenton. A degradação foi avaliada por meio da descoloração do corante em solução na presença de seis FDLs: ácidos ferúlico, siríngico e vanílico, álcool vanílico, siringaldeído e vanilina. Os FDLs foram comparados entre si e em relação às reações de Fenton e tipo Fenton na ausência dos mesmos.

## 2. Materiais e métodos

Os reagentes utilizados nesse estudo foram de grau analítico e obtidos de diversos fornecedores. Todas as soluções foram preparadas com o uso de água deionizada. As estruturas químicas dos FDLs, assim como do corante diazo Pardo Bismarck Y, estão mostradas na Figura 1.

Para avaliar a descoloração do corante diazo em estudo por processos Fenton foram realizadas reações em cubetas de quartzo de 3 mL contendo  $30 \mu\text{mol L}^{-1}$  do corante,  $450 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $30 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  ou  $\text{FeSO}_4$  (para as reações tipo Fenton e Fenton, respectivamente) e  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para ajustar o pH entre 2,5 e 3,0.<sup>11</sup> Esse ajuste de pH foi necessário para evitar a precipitação de ferro. Cada um dos seis mediadores foi analisado de forma individual, adicionados ao meio reacional a uma concentração de  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ , mantendo as concentrações dos demais reagentes. Os tratamentos foram

iniciados ao adicionar por último os sais de ferro e foram conduzidos ao abrigo da luz, mantidos à temperatura ambiente e sem agitação. A porcentagem de descoloração do corante foi expressa a partir da diminuição de absorvância em 450 nm, conforme a seguinte expressão:

$$\text{Descoloração} = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \times 100\%$$

onde  $A_0$  e  $A_t$  são as absorvâncias no início e em um determinado tempo  $t$ , respectivamente. Para o branco, a solução continha todos os reagentes exceto o corante e os sais de ferro. Reações na ausência do corante e na presença dos FDLs e reagentes Fenton foram também realizadas para verificar se esses mediadores poderiam ser convertidos em intermediários ou complexos coloridos com os íons Fe. Para verificar o envolvimento de radicais OH, reações realizadas na presença de 10% v/v de etanol foram também realizadas. O consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em todos os tratamentos foi quantificado ao final de 60 min com  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ .<sup>9,14</sup> Controles apropriados foram realizados para evitar a interferência do corante na determinação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual. Todos os ensaios foram realizados em triplicata e monitorados durante 60 min com o auxílio de um espectrofotômetro UV/Visível (Biochrom Libra S50). Os resultados obtidos apresentaram desvio-padrão inferior a 6% em relação aos valores médios.

### 3. Resultados e Discussão

Antes de analisar a descoloração do corante em solução, primeiramente foi necessário verificar se os FDLs não formariam algum produto ou intermediário colorido na ausência do corante. Após 60 min não foi observado surgimento de coloração para os tratamentos que ocorreram na ausência do corante, indicando que os produtos de

degradação dos FDLs ou complexos entre FDLs e íons Fe não interferiram nas análises de descoloração do Pardo Bismarck Y. Em adição, a solução do corante não foi descolorida por reagentes Fenton na presença de 10% (v/v) de etanol, o qual é um sequestrador de radicais OH, confirmando a participação desses radicais nos tratamentos.<sup>8,9</sup> Também não foi observada descoloração quando o corante foi submetido à presença apenas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ . Esses resultados sugerem que os radicais OH podem ser os principais oxidantes envolvidos nos tratamentos.

A Figura 2 mostra as porcentagens de descoloração do corante diazo nos tratamentos por reações de Fenton e tipo Fenton. Na ausência de FDLs, é possível observar que a remoção de cor das soluções contendo o corante pela reação de Fenton ocorreu de forma mais rápida, atingindo 76% após 60 min, ao passo que a reação tipo Fenton descoloriu apenas 22%. Tais resultados podem ser justificados devido à reação de Fenton apresentar maior constante específica de velocidade de reação (Equação 1) em relação à constante de velocidade da reação tipo Fenton (Equação 2). É possível observar também que o tratamento baseado na reação de Fenton apresentou uma etapa mais rápida de descoloração (até 5 min) e uma segunda, mais lenta. Como inicialmente há uma quantidade maior de íons ferrosos no meio reacional, esta primeira etapa pode ser atribuída à ação de  $\bullet\text{OH}$  que são formados de maneira mais intensa pela reação de Fenton, enquanto a segunda se associa a outros radicais de menor potencial de redução, os quais são formados pela reação entre  $\text{Fe}^{3+}$  acumulados e  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou ainda ao equilíbrio entre formação e consumo de  $\bullet\text{OH}$ .<sup>9</sup> Em estudos anteriores,<sup>11,15,16</sup> também foram identificadas duas etapas de descoloração no tratamento de diferentes corantes por processos Fenton.

Quanto à presença dos FDLs nos tratamentos baseados na reação de Fenton, apenas a vanilina e o ácido vanílico aumentaram a descoloração do Pardo de

Bismarck Y, enquanto os outros mediadores praticamente não apresentaram diferença expressiva em relação ao tratamento não mediado (Figura 2a, b). Compostos fenólicos redutores de  $\text{Fe}^{3+}$  também podem aumentar a descoloração de corantes quando for usado inicialmente  $\text{Fe}^{2+}$  ao invés de  $\text{Fe}^{3+}$ , com base na regeneração de  $\text{Fe}^{2+}$ .<sup>9,15</sup> Da mesma forma que a reação de Fenton não mediada, os tratamentos na presença de cada um dos FDLs também apresentaram duas etapas de descoloração: uma antes e outra após 5 min.

Ao analisarmos o efeito dos FDLs na reação tipo Fenton (Figura 2c, d), é possível observar que todos estes mediadores proporcionaram maiores valores de descoloração do corante diazo em relação ao tratamento não mediado a partir de 20 min. Os ácidos ferúlico e siríngico, além do siringaldeído, se mostraram os mais eficientes, aumentando a porcentagem de descoloração em torno de três vezes em relação à reação tipo Fenton não mediada ao final de 60 min. Os demais FDLs (vanilina, álcool e ácido vanílico) aumentaram a descoloração do corante em torno de duas vezes. Esses resultados indicam a capacidade pró-oxidante desses mediadores sobre a reação tipo Fenton.

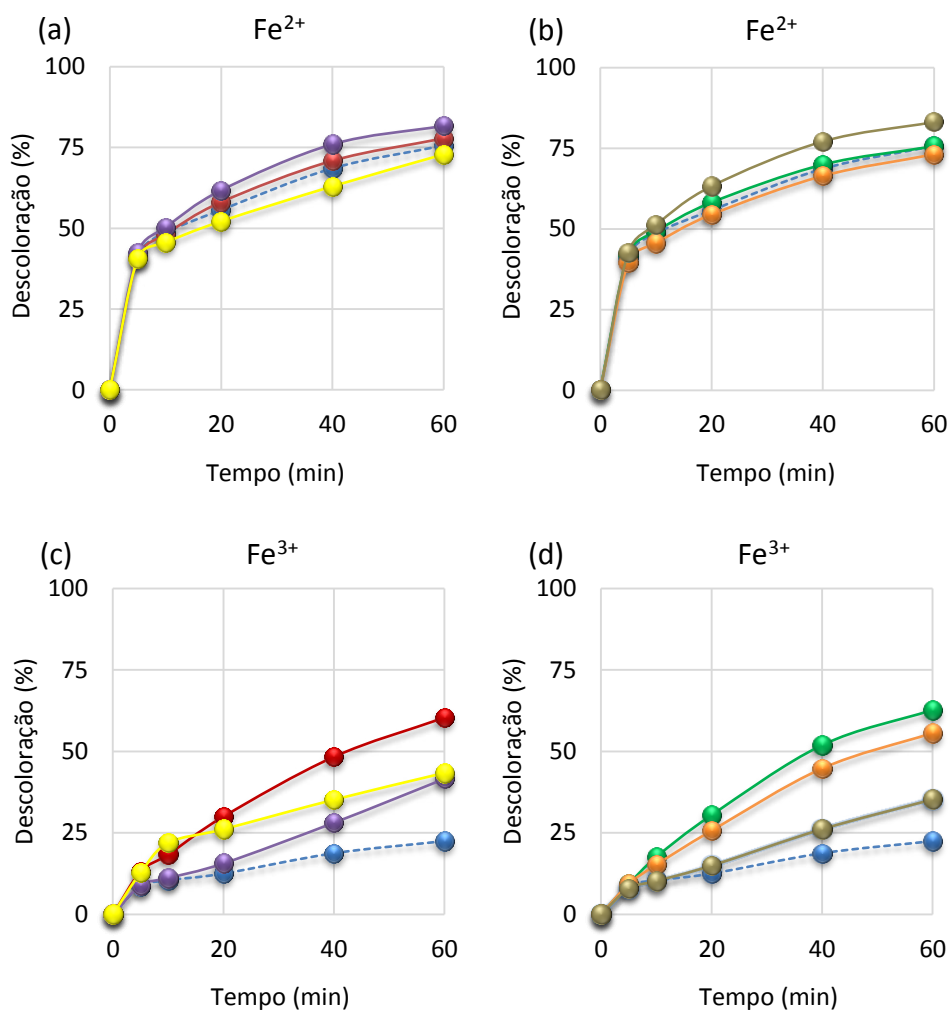
A Tabela 1 mostra os dados de porcentagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumido nos ensaios. Considerando os tratamentos sem FDLs, a reação de Fenton consumiu mais  $\text{H}_2\text{O}_2$  em comparação à reação tipo Fenton. Tal

resultado também pode ser justificado pela primeira apresentar um maior valor de sua constante de velocidade de reação (Equações 1 e 2). A presença dos FDLs não causou um aumento no consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para a reação de Fenton, mas aumentou um pouco para reações tipo Fenton. Isso pode ser atribuído à maior regeneração de íons ferrosos pelos FDLs, o que pode ter causado esse discreto aumento no consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e conseqüentemente no incremento da descoloração do corante.

Em um trabalho prévio, foi observada que a presença de FDLs no tratamento dos corantes Alaranjado de metila e Vermelho de fenol por reação tipo Fenton aumentou o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em relação às reações não mediadas, porém não houve um aumento na descoloração destes corantes. Por outro lado, as mesmas condições aplicadas sobre os corantes Azul de metileno e Cromotrope 2R proporcionaram um menor consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e maior descoloração destes dois em relação aos tratamentos não mediados.<sup>11</sup> Isto corrobora o fato de que a estrutura química do corante pode influenciar as propriedades pró- ou antioxidantes de mediadores fenólicos em processos Fenton.<sup>9</sup> Como nenhum FDL se diferenciou dos demais de forma expressiva, não foi possível verificar alguma correlação entre suas estruturas com os valores de descoloração do corante ou de consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir dos tratamentos realizados.

**Tabela 1.** Consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nos tratamentos baseados em processos Fenton para descoloração do corante diazo Pardo Bismarck Y após 60 min.

Fenóis derivados de lignina	Consumo de $\text{H}_2\text{O}_2$ (%)	
	Reação de Fenton	Reação tipo Fenton
Sem mediador	48,84 ± 0,22	42,71 ± 0,19
Ácido ferúlico	51,60 ± 1,13	48,84 ± 1,13
Ácido siríngico	48,63 ± 0,84	47,99 ± 2,11
Ácido vanílico	51,80 ± 0,84	47,57 ± 1,41
Álcool vanílico	49,49 ± 0,84	48,23 ± 1,26
Siringaldeído	49,05 ± 0,56	45,56 ± 2,94
Vanilina	49,05 ± 1,55	44,19 ± 1,27



**Figura 2.** Efeito de FDLs na decoloração do corante diazo Pardo Bismarck Y pelas reações de Fenton (a, b) e tipo Fenton (c, d). Tratamentos realizados na ausência (●) ou na presença dos ácidos ferúlico (●), siríngico (●) ou vanílico (●), álcool vanílico (●), siringaldeído (●) ou vanilina (●).

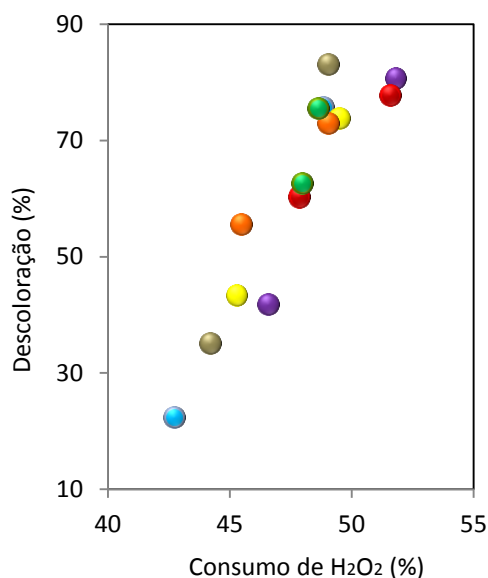
Os dados de porcentagem de decoloração do corante  $\times$  consumo de  $H_2O_2$  após 60 min de tratamento estão mostrados na Figura 3. Por mais que a faixa de porcentagem de consumo de  $H_2O_2$  tenha sido estreita, entre 42 e 52%, foi possível observar que um aumento na decoloração do corante diazo apresentou correlação linear com o aumento no consumo de  $H_2O_2$  ( $r^2 = 0,851$ ). Resultados similares foram obtidos para a decoloração de cinco corantes por processos Fenton na presença do ácido 3-hidroxiantranílico, metabólito produzido por um fungo decompositor de madeira.<sup>15</sup>

Em adição, o efeito da concentração de FDL na decoloração do corante e no consumo de  $H_2O_2$  foi realizado com o siringaldeído e os resultados estão mostrados na Figura 4 após 60 min de tratamento. Todas as concentrações testadas para o siringaldeído por tratamentos baseados na reação de Fenton diminuíram a decoloração do corante. Para a reação tipo Fenton, o aumento na concentração de siringaldeído de 10 até  $120 \mu\text{mol L}^{-1}$  aumentou proporcionalmente a decoloração em comparação ao tratamento não mediado, atingindo 74%. Por outro lado, acima de  $120 \mu\text{mol L}^{-1}$  de siringaldeído houve uma

diminuição na descoloração por  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Dessa forma, o efeito do estado de oxidação do ferro afetou de forma diferenciada as propriedades pró- ou antioxidantes baseadas na concentração variada de siringaldeído. É possível observar que o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  aumentou constantemente conforme foi aumentando a concentração de siringaldeído no meio reacional, tanto para a reação de Fenton quanto tipo Fenton, indicando que esse FDL estimulou a reação entre íons Fe e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Em ensaios realizados na ausência de ferro, não foi possível observar um aumento no consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em virtude do aumento da concentração de siringaldeído (dados não mostrados). Esses resultados sugerem que não houve oxidação direta de siringaldeído por  $\text{H}_2\text{O}_2$  nas condições experimentais adotadas.

O estímulo no consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por concentrações crescentes de siringaldeído

não necessariamente se refletiu no aumento da descoloração do corante, conforme mencionado anteriormente. Isso pode sugerir que a presença de siringaldeído para reação de Fenton ou concentrações acima de  $120 \mu\text{mol L}^{-1}$  desse mediador para reação tipo Fenton possam ter promovido menor formação de radicais OH; ou o mais provável é que o mediador em concentrações muito altas pode também ter sido um alvo mais suscetível desses radicais com base nas suas propriedades antioxidantes, diminuindo a descoloração do corante. Propriedades pró- e antioxidantes de compostos fenólicos em processos Fenton são dependentes de diversos fatores no meio reacional, como estrutura e concentração do fenol, estrutura do composto-alvo, além do estado de oxidação do ferro.<sup>9,11,17,18</sup>



**Figura 3.** Dados de porcentagem de descoloração de Pardo Bismarck Y e consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  após 60 min de tratamento por processos Fenton. Cada um dos dois pontos para uma determinada cor refere-se a um estado de oxidação do ferro. Tratamentos realizados na ausência (●) ou na presença dos ácidos ferúlico (●), siringico (●) ou vanílico (●), álcool vanílico (●), siringaldeído (●) ou vanilina (●).

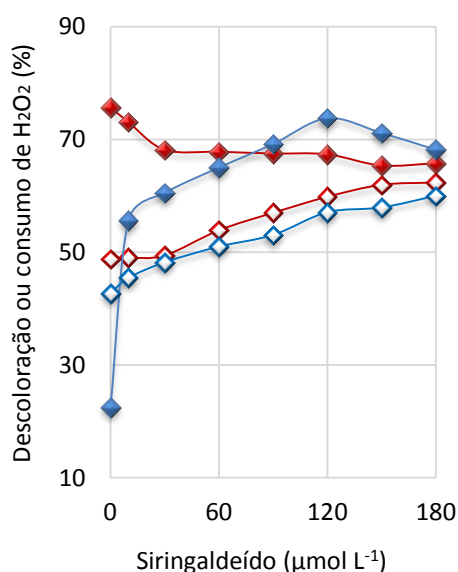
É importante mencionar que a adição de FDLs em processos Fenton não é algo trivial, pois o custo deles inviabilizaria o tratamento de efluentes, como aqueles provenientes da

indústria têxtil. Uma alternativa seria avaliar o uso de soluções de fácil disponibilidade e que já possuem tais compostos naturais ou similares. Neste cenário pode-se citar um



estudo que avaliou extratos aquosos da madeira *Pinus taeda* contendo alguns FDLs, além de di-hidroxibenzenos, como forma de aumentar a descoloração do corante heterocíclico Azure B por processos Fenton ( $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ).<sup>19</sup> Em um estudo mais recente, envolvendo um efluente real do processamento de cortiças<sup>20</sup> foi observado que uma fração do mesmo aumentou a

degradação de diferentes contaminantes orgânicos (fenol, imidacloprida, metomil) em solução. Esse aumento na degradação por processos Fenton foi atribuído pelos autores aos fenóis presentes no efluente, os quais puderam manter os íons ferro em solução em valores de pH acima de 3, assim como regenerar  $\text{Fe}^{2+}$ .<sup>20</sup>



**Figura 4.** Efeito da concentração de siringaldeído na descoloração de Pardo Bismarck Y (símbolos cheios) e consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (símbolos vazios) após 60 min de tratamentos baseados nas reações de Fenton (em vermelho) e tipo Fenton (em azul)

#### 4. Conclusão

A descoloração do corante diazo Pardo Bismarck Y em solução aquosa por processos Fenton utilizando FDLs redutores de íons férricos foi investigada. A presença desses fenóis em concentração muito baixa ( $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) nos tratamentos baseados na reação de Fenton não aumentou expressivamente a descoloração do corante. Para os tratamentos baseados na reação tipo Fenton, um pequeno incremento no consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  devido à presença dos FDLs foi observado, acarretando em um aumento de maior magnitude na descoloração do corante. Ao analisar o efeito da concentração

de um dos FDLs, siringaldeído, propriedades pró- ou antioxidantes na descoloração do corante foram observadas dependendo do estado de oxidação do ferro e também da concentração do próprio FDL.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG (processo APQ-01585-11) pelo auxílio financeiro, CAPES e CNPq.



## Referências Bibliográficas

- <sup>1</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>2</sup> Pavithra, S.; Madonna, A.; Swarnalatha, S.; Mohan Das, K.; Mandal, A. B.; Sekaran, G. Degradation of refractory organics in chemical industry wastewater using iron (II) Schiff base complex as homogeneous catalyst in Fenton-like oxidation. *Desalination and Water Treatment* **2016**, *57*, 6702. [CrossRef]
- <sup>3</sup> Pliego, G.; Zazo, J. A.; Garcia-Muñoz, P.; Munoz, M. A.; Casas, J. A.; Rodriguez, J. J. Trends in the intensification of the Fenton process for wastewater treatment - an overview. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **2015**, *45*, 2611. [CrossRef]
- <sup>4</sup> Aguiar, A.; Ferraz A.; Contreras, D.; Rodríguez, J. Mecanismo e aplicações da reação de Fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. *Química Nova* **2007**, *30*, 623. [CrossRef]
- <sup>5</sup> Melo, S. A. S.; Trovó, A. G.; Bautitz, I. R.; Nogueira, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova* **2009**, *32*, 188. [CrossRef]
- <sup>6</sup> Poyatos, J. M.; Muñoz, M. M.; Almecija, M. C.; Torres, J. C.; Hontoria, E.; Osorio, F. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. *Water, Air, & Soil Pollution* **2010**, *205*, 187. [CrossRef]
- <sup>7</sup> Gama, M. R. Processos Fenton como alternativa na remoção de interferentes endócrinos e outros micropoluentes ambientais. *Revista Virtual de Química* **2012**, *4*, 777. [CrossRef]
- <sup>8</sup> Rodríguez, J.; Parra, C.; Contreras, D.; Freer, J.; Baeza, J. Dihydroxybenzenes: driven Fenton reactions. *Water Science and Technology* **2001**, *44*, 251. [PubMed]
- <sup>9</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>10</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>11</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>12</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>13</sup> Singh, R. L.; Singh, P. K.; Singh, R. P. Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes - a review. *International Biodeterioration & Biodegradation* **2015**, *104*, 21. [CrossRef]
- <sup>14</sup> Oliveira, M. C.; Nogueira, R. F. P.; Gomes Neto, J. A.; Jardim, W. F.; Rohwedder, J. J. R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. *Química Nova* **2001**, *24*, 188. [CrossRef]
- <sup>15</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>16</sup> Malik, P. K.; Saha, S. K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. *Separation and Purification Technology* **2003**, *31*, 241. [CrossRef]
- <sup>17</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>18</sup> Maurya, D. K.; Devasagayam, T. P. A. Antioxidant and prooxidant nature of hydroxycinnamic acid derivatives ferulic and caffeic acids. *Food Chemistry and Toxicology* **2010**, *48*, 3369. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>19</sup> Aguiar, A.; Ferraz, A. Effect of aqueous extracts from *Ceriporiopsis subvermispora*

biotreated wood on the decolorization of Azure B by Fenton-like reactions. *International Biodeterioration & Biodegradation* **2012**, *74*, 61. [[CrossRef](#)]

<sup>20</sup> Papoutsakis, S.; Pulgarin, C.; Oller, I.; Sánchez-Moreno, R.; Malato, S. Enhancement of the Fenton and photo-

Fenton processes by components found in wastewater from the industrial processing of natural products: The possibilities of cork boiling wastewater reuse. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *304*, 890. [[CrossRef](#)]