UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

VOLNIR DE OLIVEIRA SILVA

**Estudos Cinéticos da Catálise da Reação de
Fenton por 3,5-Di-*terc*-Butil-Catecol**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
26/02/2010

VOLNIR DE OLIVEIRA SILVA

**Estudos Cinéticos da Catálise da Reação de
Fenton por 3,5-Di-*terc*-Butil-Catecol**

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química (Físico-Química)

Orientador: Prof. Dr. Frank Herbert Quina

São Paulo
2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Silva, Volnir de Oliveira
S586e Estudos cinéticos da catálise da reação de Fenton por 3,5-Di-
terc-Butil-Catecol / Volnir de Oliveira Silva. -- São Paulo,
2010.
114p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Quina, Frank Herbert

1. Cinética química : Físico-química 2. Catálise : Físico-
química I. T. II. Quina, Frank Herbert, orientador.

541.39 CDD

Volnir de Oliveira Silva

“Estudos Cinéticos da Catálise da Reação de Fenton por 3,5-Di-*terc*-Butil-catecol”

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química (Físico Química).

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

*Aos meus pais Oswaldo e
Laudicéia. Estaremos sempre
unidos pelo nosso amor.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais: meu pai Oswaldo pelo companheirismo e palavras de sabedoria, minha mãe Laudicéia por me ensinar a importância de vivenciar intensamente todos os momentos e experiências da vida, e a ambos por nunca deixarem faltar amor, limites e incentivos em minha vida.

Agradeço à querida e amada Vânia por todos os dias que passamos juntos, suas palavras de carinho, seu companheirismo e sua ajuda valiosíssima nos meus momentos de aflição. A felicidade de estar ao seu lado é o melhor suporte que tenho para enfrentar os novos desafios desta vida.

Agradeço aos meus queridos amigos Adilson, Estela, George, Ricardo e Osmar, por pertencermos a esta classe de prestígio que nos permite angariar experiência, conjurando momentos de diversão únicos com acertos críticos. Sei que, certamente, todos nós estamos subindo de nível de maneira épica.

Agradeço muito ao Frank Quina, por sua paciência, amizade, orientação e por me acolher em seu laboratório nestes seis anos de trabalho.

Agradecimentos a Dra. Claudia Larini Medeiros pela ajuda em diversos trabalhos experimentais e aos funcionários da seção de Pós-Graduação, Cibele, Emiliano, Marcelo e Milton, pela ajuda nas dificuldades burocráticas.

Agradeço ao professor Doutor Ademir Neves, do Departamento de Química da UFSC, pela sugestão do uso de $H_2DTBCat$, evitando as complicações devido a polimerização de catecol.

Agradecimentos à Fundação Alcoa e ao INCT de Catálise em Sistemas Moleculares e Nanoestruturados pelo apoio financeiro.

Agradecimentos à CNPq pela bolsa de doutorado fornecida, ao IQ-USP pela infra-estrutura, e aos cidadãos do estado de São Paulo que regularmente pagam seus impostos por proporcionar 21 anos de ensino público estadual com qualidade.

“Seja dono de seus atos e ações”
Oswaldo Batista da Silva

RESUMO

Silva, V. O. **Estudos Cinéticos da Catálise da Reação de Fenton por 3,5-Di-*terc*-Butil-Catecol**. 2010. 114p. Tese - Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Físico-Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A reação de Fenton é o nome dado à oxidação de ferro(II) a ferro(III) pela água oxigenada, uma reação que produz espécies com alto poder oxidante como o radical hidroxila. Neste trabalho, foi desenvolvida uma metodologia espectrofotométrica para o acompanhamento da formação de ferro(III) nos momentos iniciais da reação de Fenton. Esta metodologia foi aplicada a quatro conjuntos de reações: (A) o sistema Fenton simples, contendo apenas ferro(II) e H_2O_2 ; (B) o sistema A contendo isopropanol, um substrato orgânico simples que sofre principalmente oxidação a acetona; (C) o sistema A contendo o catalisador 3,5-di-*terc*-butil-catecol ($H_2DTBCat$); (D) o sistema C mais isopropanol, que corresponde ao sistema catalítico completo. Em cada conjunto, variou-se as concentrações de ferro(II) e H_2O_2 .

Um modelo cinético, baseado num conjunto de reações explícitas e as respectivas constantes de velocidade, foi desenvolvido para simular a velocidade de formação de ferro(III) para estes quatro conjuntos de reações. Utilizando reações relatadas na literatura, o modelo forneceu simulações que reproduziram satisfatoriamente os dados experimentais dos conjuntos A e B. No caso dos conjuntos C e D, porém, foi necessário propor uma etapa envolvendo a formação de ferro(IV) ou ferril, estabilizado por complexação com o $H_2DTBCat$. Entretanto, mesmo com a inclusão desta espécie, o modelo não captou a complexidade do sistema em altas concentrações de peróxido e ferro. Esta falha foi atribuída à rápida degradação competitiva do $H_2DTBCat$ nestas condições, com a subsequente participação destes produtos de degradação na reação ou como co-catalisadores ou como inibidores.

Palavras-chave: Cinética Química, Reação de Fenton, Radical Hidroxila, Ciclo de Hamilton, íon Ferril, Catálise.

ABSTRACT

Silva, V. O. **Kinetic Studies of the Catalysis of the Fenton Reaction by 3,5-Di-*tert*-Butyl-Catechol**. 2010. 114p. Thesis – Graduate Program in Chemistry, Área of Physical Chemistry, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The Fenton reaction is the name given to the oxidation of iron(II) to iron(III) by hydrogen peroxide, a reaction that produces highly oxidizing species like the hydroxyl radical. In this work, a spectrophotometric methodology is developed to accompany the formation of iron(III) during the initial moments of the Fenton reaction. This methodology was applied to four sets of reactions: (A) the simple Fenton system, containing only iron(II) and H_2O_2 ; (B) system A containing isopropanol, a simple substrate that undergoes principally oxidation to acetone; (C) system A containing the catalyst 3,5-di-*tert*-butyl-catechol (H_2DTBCat); (D) system C plus isopropanol, corresponding to the complete catalytic system. For each set of reactions, the concentrations of iron(II) and H_2O_2 were varied.

A kinetic model, based on explicit chemical reactions and their respective rate constants, was developed to simulate the the rate of formation of iron(III) for these four sets of reactions above. Using reactions described in the literature, the model produced simulations that satisfactorily reproduced the experimental data of sets A and B. In the case of sets C and D, however, it was necessary to propose an additional step involving the formation of iron(IV) or ferril, stabilized by complexation with H_2DTBCat . Nonetheless, even with the inclusion of this species, the model failed to capture the complexity of the system at high concentrations of peroxide and iron. This failure was attributed to the rapid competitive degradation of H_2DTBCat under these conditions, with the subsequent participation of the degradation products in the reaction as either co-catalysts or inhibitors.

Palavras-chave: Chemical kinetics, Fenton reaction, Hydroxyl Radical, Hamilton cycle, Ferryl, Catalysis.

Índice

1	Introdução	16
1.1	Mecanismo da reação de Fenton	19
1.1.a	Ciclo de Haber- Weiss	19
1.1.b	Espécies Reativas de Oxigênio;	22
1.1.c	Reações de hidrólise das espécies de Ferro	30
1.1.d	Formação e Propagação dos radicais orgânicos	32
1.1.e	Catálise por Dihidroxibenzenos	35
2	Objetivos.....	37
3	Métodos experimentais.....	38
3.1	Materiais	38
3.2	Equipamentos e Métodos	39
3.2.a	Determinação da concentração de Fe^{II} e Fe^{III} pelo método de dosagem por o-Fenantrolina	40
3.2.b	Determinação do coeficiente de extinção molar para solução de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$...	40
3.2.c	Determinação do coeficiente de extinção molar para H_2DTBCat	41
3.2.d	Determinação da constante de equilíbrio para o $\text{Fe}(\text{DTBCat})$	41
3.2.e	Determinação da constante de velocidade de formação de Fe^{III}	42
3.2.f	Simulações Cinéticas	43
4	Resultados e Discussão.....	44
4.1	Especiação de Fe^{III}	44
4.1.a	Especiação de Fe^{III} em Água	44
4.1.b	Especiação de Fe^{III} em Água na presença de peróxido	51
4.1.c	Absorvância Molar de H_2DTBCat	53
4.1.d	Determinação da constante de equilíbrio para o $\text{Fe}(\text{DTBCat})$	55
4.1.e	Especiação de Fe^{III} em Água na presença de H_2DTBCat	60
4.1.f	Determinação de ϵ_{300} para solução de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	61
4.2	Modelo cinético da reação de Fenton	62
4.2.a	Série A: Sistema Ferro:Peróxido:água	63
4.2.b	Série B: Sistema Ferro:Peróxido:Água:Isopropanol	72
4.2.c	Série C: Sistema Ferro:Peróxido:Água: H_2DTBCat	83
4.2.d	Série D: Sistema Ferro:Peróxido:Água: H_2DTBCat :Isopropanol	99
5	Conclusões.....	107
6.	Bibliografia.....	109

Lista de abreviaturas e Siglas

H₂DTBCat : 3,5-di-*terc*-butil-catecol.

HDTBSQ : radical 3,5-di-*terc*-butil-1,2-Semiquinona

DTBQ : 3,5-di-*terc*-butil-1,2-benzoquinona

ϵ_λ : Absortividade molar no comprimento de onda λ

α : Coeficiente angular da reta

E° : Potencial padrão de redução

EPH : Eletrodo padrão de Hidrogênio

Índice de Tabelas

TABELA 1: PROPOSTAS INICIAIS DE MECANISMOS	20
TABELA 2: REAÇÕES ADICIONAIS PARA O MODELO RADICALAR.....	20
TABELA 3: FORMAÇÃO DE RADICAIS ORGÂNICOS A PARTIR DE RADICAIS HIDROXILA.....	25
TABELA 4: ESPÉCIES DE FERRO PRESENTES EM UMA REAÇÃO DE FENTON EFETUADA EM PRESENÇA DE ÍON SULFATO.	30
TABELA 5: EQUILÍBRIOS DAS ESPÉCIES DE HIDROXI-FERRO	32
TABELA 6 : REAÇÕES DE PROPAGAÇÃO E TERMINAÇÃO DE RADICAIS ORGÂNICOS ALIFÁTICOS	33
TABELA 7 : PRINCIPAIS EQUILÍBRIOS NA ESPECIAÇÃO DE $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $I=0,1$, $T=25^\circ\text{C}$. 45	
TABELA 8: CONSTANTES DE EQUILÍBRIO PARA ESPÉCIES DE Fe(III) [50, 51].	46
TABELA 9 : COEFICIENTE DE EXTINÇÃO MOLAR DE ESPÉCIES DE Fe(III)	50
TABELA 10 : REAÇÕES CONSIDERADAS PARA O MODELO CINÉTICO DA REAÇÃO DE FENTON DAS REAÇÕES DO GRUPO A : REAÇÕES DE EQUILÍBRIO (RE)	64
TABELA 11: REAÇÕES DAS ESPÉCIES REATIVAS DE OXIGÊNIO (RO)	65
TABELA 12: REAÇÕES DAS ESPÉCIES DE FERRO (RI)	65
TABELA 13: PARÂMETROS PARA SÉRIE A1, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,33 \text{ mmolL}^{-1}$	67
TABELA 14: PARÂMETROS PARA SÉRIE A2, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,6 \text{ mmolL}^{-1}$	68
TABELA 15: PARÂMETROS PARA SÉRIE A3, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,88 \text{ mmolL}^{-1}$	69
TABELA 16: PARÂMETROS PARA SÉRIE A4, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,2 \text{ mmolL}^{-1}$	70
TABELA 17: PARÂMETROS PARA SÉRIE A5, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,5 \text{ mmolL}^{-1}$	71
TABELA 18: CONSTANTES CINÉTICAS PARA REAÇÕES ENVOLVENDO ISOPROPANOL (RS) ^[56]	74
TABELA 19: CONSTANTES CINÉTICAS PARA REAÇÕES ENVOLVENDO O RADICAL CETILA E OXIGÊNIO.....	75
TABELA 20: PARÂMETROS PARA SÉRIE B1, COM $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,33 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{ISOPROPANOL}] = 0,1 \text{ mmolL}^{-1}$	76
TABELA 21: PARÂMETROS PARA SÉRIE B2, COM $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,6 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{ISOPROPANOL}] = 0,1 \text{ mmolL}^{-1}$	77
TABELA 22: PARÂMETROS PARA SÉRIE B3, COM $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,8 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{ISOPROPANOL}] = 0,1 \text{ mmolL}^{-1}$	78
TABELA 23: PARÂMETROS PARA SÉRIE B4, COM $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,2 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{ISOPROPANOL}] = 0,1 \text{ mmolL}^{-1}$	79
TABELA 24: PARÂMETROS PARA SÉRIE B5, COM $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,5 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{ISOPROPANOL}] = 0,1 \text{ mmolL}^{-1}$	80
TABELA 25: REAÇÕES DOS COMPOSTOS DERIVADOS DO CATECOL.....	86
TABELA 26: PARÂMETROS PARA SÉRIE C1, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,33 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{DTBCAT}] = 0,1 \text{ mmolL}^{-1}$	86
TABELA 27: PARÂMETROS PARA SÉRIE C2, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,45 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{DTBCAT}] = 0,14 \text{ mmolL}^{-1}$	87

TABELA 28 : PARÂMETROS PARA SÉRIE C3, $[H_2O_2]_0 = 0,6 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$	88
TABELA 29 : PARÂMETROS PARA SÉRIE C4, $[H_2O_2]_0 = 1,1 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$	89
TABELA 30 : PARÂMETROS PARA SÉRIE C5, $[H_2O_2]_0 = 1,5 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$	90
TABELA 31: PARÂMETROS PARA SÉRIE C1 MODIFICADO, $[H_2O_2]_0 = 0,33 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$	93
TABELA 32: PARÂMETROS PARA SÉRIE C2 MODIFICADO, $[H_2O_2]_0 = 0,45 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT] = 0,14 \text{ MMOLL}^{-1}$	94
TABELA 33: PARÂMETROS PARA SÉRIE C3 MODIFICADO, $[H_2O_2]_0 = 0,6 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$	95
TABELA 34: PARÂMETROS PARA SÉRIE C4 MODIFICADO, $[H_2O_2]_0 = 1,1 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$	96
TABELA 34 : PARÂMETROS PARA SÉRIE C5 MODIFICADO, $[H_2O_2]_0 = 1,5 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$	97
TABELA 35: REAÇÕES MISTAS ENTRE CATECOL E DERIVADOS DE ISOPROPANOL (RM)	101
TABELA 36: PARÂMETROS PARA SÉRIE D1, $[H_2O_2]_0 = 0,3 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[ISOPROPANOL] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$, 20°C , $I = 0,1$, $\text{PH} = 3$	102
TABELA 37: PARÂMETROS PARA SÉRIE D2, $[H_2O_2]_0 = 0,4 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[ISOPROPANOL] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$, 20°C , $I = 0,1$, $\text{PH} = 3$	103
TABELA 38: PARÂMETROS PARA SÉRIE D3, $[H_2O_2]_0 = 0,6 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[ISOPROPANOL] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$, 20°C , $I = 0,1$, $\text{PH} = 3$	104
TABELA 39: PARÂMETROS PARA SÉRIE D4, $[H_2O_2]_0 = 0,8 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[ISOPROPANOL] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$, 20°C , $I = 0,1$, $\text{PH} = 3$	105

Índice de Figuras

FIGURA 1: REAÇÕES ENTRE HO [•] E COMPOSTOS AROMÁTICOS	27
FIGURA 2 : CICLO DE HAMILTON PARA O CATECOL	36
FIGURA 3: ESPECIAÇÃO Fe ^{III} ; 0,1 MMOL L ⁻¹ ; 20°C ; I = 0	48
FIGURA 4: ESPECIAÇÃO Fe ^{III} ; 0,1 MMOL L ⁻¹ ; 20°C ; I = 0,1	48
FIGURA 5: ESPECIAÇÃO Fe ^{III} ; 0,1 MMOL L ⁻¹ ; 30°C ; I = 0,1	49
FIGURA 6: AJUSTE DA ABSORÇÃO DE SOLUÇÃO Fe(III)	50
FIGURA 7 : ESPECIAÇÃO Fe ^{III} EM MEIO CONTENDO 0,1 MMOLL ⁻¹ DE H ₂ O ₂ , A 20°C E I = 0,1	53
FIGURA 8: ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE H ₂ DTBCAT	54
FIGURA 9: GRÁFICO DA ABSORÇÃO DE H ₂ DTBCAT EM 280 NM EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO	54
FIGURA 10 - GRÁFICO DA ABSORÇÃO DE H ₂ DTBCAT 0,93 MMOL L ⁻¹ E	57
FIGURA 11 : C _{Fe} /A EM FUNÇÃO DE ([H ⁺] + K ₃₅)[H ⁺]/C _{CAT} , FORÇA IÔNICA 0,2 E T=20°C, PRIMEIRA ITERAÇÃO.	59
FIGURA 12: VALORES DE E E K _{CAT} EM CADA ITERAÇÃO	59
FIGURA 13: ESPECIAÇÃO Fe ^{III} EM MEIO CONTENDO 0,1 MMOLL ⁻¹ DE H ₂ DTBCAT, A 20°C E I = 0,1	61
FIGURA 14: COMPARAÇÃO DA ABSORVÂNCIA MEDIDA EXPERIMENTALMENTE	62
FIGURA 15: CURVAS DE ABSORÇÃO PARA O EXPERIMENTO A11.	63
FIGURA 16: CURVAS CINÉTICAS PARA SÉRIE A1, [H ₂ O ₂] ₀ = 0,33 MMOLL ⁻¹	67
FIGURA 17: CURVAS CINÉTICAS PARA SÉRIE A2, [H ₂ O ₂] ₀ = 0,6 MMOLL ⁻¹	68
FIGURA 18: CURVAS CINÉTICAS PARA SÉRIE A3, [H ₂ O ₂] ₀ = 0,88 MMOLL ⁻¹	69
FIGURA 19: CURVAS CINÉTICAS PARA SÉRIE A4, [H ₂ O ₂] ₀ = 1,2 MMOLL ⁻¹	70
FIGURA 20: CURVAS CINÉTICAS PARA SÉRIE A5, [H ₂ O ₂] ₀ = 1,5 MMOLL ⁻¹	71
FIGURA 21: ESPECTRO DE ABSORÇÃO EXPERIMENTO B11: [H ₂ O ₂] = 0,33 MMOLL ⁻¹ , ..	73
FIGURA 22: COMPARAÇÃO ENTRE A REAÇÃO NA AUSÊNCIA (×) E NA PRESENÇA DE (▲) 0,1 MMOL DE ISOPROPANOL. [H ₂ O ₂] = 0,33 MMOLL ⁻¹ , [FESO ₄] = 0,18MMOL L ⁻¹ , 20°C, I = 0,1	73
FIGURA 23: CURVAS CINÉTICAS PARA SÉRIE B1, [H ₂ O ₂] ₀ = 0,33 MMOLL ⁻¹ , [ISOPROPANOL] = 0,1 MMOLL ⁻¹	76
FIGURA 24: CURVAS CINÉTICAS PARA SÉRIE B2, [H ₂ O ₂] ₀ = 0,6 MMOLL ⁻¹ , [ISOPROPANOL] = 0,1 MMOLL ⁻¹	77
FIGURA 25: CURVAS CINÉTICAS PARA SÉRIE B3, [H ₂ O ₂] ₀ = 0,8 MMOLL ⁻¹ , [ISOPROPANOL] = 0,1 MMOLL ⁻¹	78
FIGURA 26: CURVAS CINÉTICAS PARA SÉRIE B4, [H ₂ O ₂] ₀ = 1,2 MMOLL ⁻¹ , [ISOPROPANOL] = 0,1 MMOLL ⁻¹	79
FIGURA 27: CURVAS CINÉTICAS PARA SÉRIE B5, [H ₂ O ₂] ₀ = 1,5 MMOLL ⁻¹ , [ISOPROPANOL] = 0,1 MMOLL ⁻¹	80

FIGURA 28: EFEITO DA VARIAÇÃO DE PERÓXIDO SOBRE A CONCENTRAÇÃO DE RADICAL CETILA, CONFORME OBTIDO PELAS SIMULAÇÕES.....	82
FIGURA 29: ESPECTRO DE ABSORÇÃO EXPERIMENTO C11: $[H_2O_2] = 0,33 \text{ MMOLL}^{-1}$, ..	84
FIGURA 30 COMPARAÇÃO ENTRE A REAÇÃO DE $[H_2O_2] = 0,33 \text{ MMOLL}^{-1}$ E $[FeSO_4] = 0,18 \text{ MMOLL}^{-1}$, 20°C , $I = 0,1$: ($\times$) NA AUSÊNCIA DE SUBSTRATOS; ($\blacktriangle$) NA PRESENÇA DE $0,1 \text{ MMOL}$ DE ISOPROPANOL E (---) NA PRESENÇA DE $0,1 \text{ MMOL}$ DE $H_2DTBCAT$	84
FIGURA 31: CURVAS CINÉTICAS PARA SÉRIE C1, $[H_2O_2]_0 = 0,33 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$	86
FIGURA 32: CURVAS CINÉTICAS PARA SÉRIE C2, $[H_2O_2]_0 = 0,45 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT] = 0,14 \text{ MMOLL}^{-1}$	87
FIGURA 33 : CURVAS CINÉTICAS PARA SÉRIE C3, $[H_2O_2]_0 = 0,6 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$	88
FIGURA 34 CURVAS CINÉTICAS PARA SÉRIE C4, $[H_2O_2]_0 = 1,1 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$	89
FIGURA 35: CURVAS CINÉTICAS PARA SÉRIE C5, $[H_2O_2]_0 = 1,5 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$	90
FIGURA 36: CURVAS CINÉTICAS PARA SÉRIE MODIFICADA C1, $[H_2O_2]_0 = 0,33 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$	93
FIGURA 37: CURVAS CINÉTICAS PARA SÉRIE MODIFICADA C2, $[H_2O_2]_0 = 0,45 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT] = 0,14 \text{ MMOLL}^{-1}$	94
FIGURA 38: CURVAS CINÉTICAS PARA SÉRIE MODIFICADA C3, $[H_2O_2]_0 = 0,6 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$	95
FIGURA 39 : CURVAS CINÉTICAS PARA SÉRIE MODIFICADA C4, $[H_2O_2]_0 = 1,1 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$	96
FIGURA 40 : CURVAS CINÉTICAS PARA SÉRIE MODIFICADA C5, $[H_2O_2]_0 = 1,5 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$	97
FIGURA 41: ESPECTROS DE ABSORÇÃO PARA O EXPERIMENTO D11: $[H_2O_2]=0,3 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[Fe^{III}]=0,18 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT]=0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[ISOPROPANOL]=0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$, 20°C E $I = 0,1$, $PH = 3$	99
FIGURA 42 COMPARAÇÃO ENTRE A REAÇÃO DE $[H_2O_2] = 0,33 \text{ MMOLL}^{-1}$ E $[FeSO_4] = 0,18 \text{ MMOLL}^{-1}$, 20°C , $I = 0,1$: ($\times$) NA AUSÊNCIA DE SUBSTRATOS; ($\blacktriangle$) NA PRESENÇA DE $0,1 \text{ MMOL}$ DE ISOPROPANOL, (---) NA PRESENÇA DE $0,1 \text{ MMOL}$ DE $H_2DTBCAT$; E (+) NA PRESENÇA DE $0,1 \text{ MMOL}$ DE ISOPROPANOL E $H_2DTBCAT$	100
FIGURA 43: CURVAS CINÉTICAS PARA SÉRIE D1, $[H_2O_2]_0 = 0,3 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[ISOPROPANOL] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$, 20°C , $I = 0,1$, $PH = 3$	102
FIGURA 44: CURVAS CINÉTICAS PARA SÉRIE D2, $[H_2O_2]_0 = 0,4 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[ISOPROPANOL] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$, 20°C , $I = 0,1$, $PH = 3$	103
FIGURA 45: : CURVAS CINÉTICAS PARA SÉRIE D3, $[H_2O_2]_0 = 0,6 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[ISOPROPANOL] = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$, 20°C , $I = 0,1$, $PH = 3$	104
FIGURA 46: CURVAS CINÉTICAS PARA SÉRIE D4, $[H_2O_2]_0 = 0,8 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[H_2DTBCAT]_0 = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$, $[ISOPROPANOL]_0 = 0,1 \text{ MMOLL}^{-1}$, 20°C , $I = 0,1$, $PH = 3$	105

1 Introdução

Em 1894, H. H. Fenton ^[1] publicou suas observações sobre a oxidação de ácido tartárico em uma mistura de sais de ferro e peróxido de hidrogênio, dando início às pesquisas relacionadas a este tipo de reação de oxidação. Posteriormente, a mistura de peróxido de hidrogênio e sais de Fe^{II} passou a ser conhecida como reagente de Fenton ^[2]. Por analogia, a reação de oxidação de compostos orgânicos por meio deste reagente é atualmente nomeada como reação de Fenton ^[3, 4].

Em 1932, Bray e Gorin ^[5] propuseram um mecanismo baseado na formação do íon ferril, FeO²⁺, como intermediário para a decomposição de peróxido. No mesmo ano, Haber e Weiss ^[6], incorporando recentes propostas de mecanismos radiculares, propuseram que o mecanismo de decomposição do peróxido de hidrogênio envolvia a formação do Radical Hidroxila, HO[•].

Nesta época, o mecanismo radicalar demonstrou-se ser mais favorável às explicações químicas, sendo preferido para posterior desenvolvimento ^[2, 3, 7], enquanto o mecanismo iônico via ferril encontrou forte resistência devido às dificuldades do modelo em explicar a viabilidade dos rearranjos das ligações e transferência de cargas^[8].

No início da década de 1950, o modelo de Haber e Weiss foi aprimorado ^[9-11], sendo estabelecida uma constante cinética média para a reação de $k = 62 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 25°C.

O mecanismo iônico readquiriu importância na década de 1950, quando foi usado para explicar a reatividade de centros de ferro em enzimas ^[12-15], especialmente as heme oxigenases^[16] e citocromo C ^[17, 18].

Uma das principais críticas ao modelo radicalar é a dificuldade em demonstrar de modo seguro a estereo-especificidade da oxidação de certos compostos ^[19], já que o mecanismo radicalar trabalha com espécies com alto potencial de oxidação que não produzem estereo-especificidade.

Por sua vez, o modelo iônico é questionado devido a fatores de estabilidade termodinâmica dos intermediários em meio aquoso, embora seja amplamente aceito em modelos que envolvem complexos estáveis de ferro ^[2, 3].

A reação global da reação de Fenton pode ser descrita pela equação 1 em sistemas onde Fe^{II} está em excesso em relação ao peróxido:

Em sistemas onde o peróxido está em excesso, é observada a evolução de oxigênio e a reação pode ser descrita como decomposição catalítica de peróxido acompanhada pela oxidação do ferro(II) a ferro(III), conforme a reação 2:

Durante o período entre 1955 a 1975, houve um grande avanço nas técnicas para o estudo de reações radicalares ^[3, 20], o que proporcionou um

considerável aumento das pesquisas envolvendo radical hidroxila. Porém, são relativamente poucas as publicações envolvendo o estudo da reação de Fenton.

Devido ao interesse em usar a reação de Fenton como um método de tratamento de poluentes, estando incluído entre os processos oxidativos avançados (POA), muitos estudos foram desenvolvidos visando uma maior eficiência deste sistema para a oxidação de compostos orgânicos ^[21, 22]. Desta forma, novos sistemas foram desenvolvidos, tendo como base o sistema Fenton, buscando aumentar a eficiência da produção de radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$). Esses sistemas recebem denominações especiais indicando a fonte de catálise, como, por exemplo, as reações de Foto-Fenton e Eletro-Fenton.

Reações entre peróxido e metais de transição (Cu^{2+} , V^{2+} , Co^{2+}) tendem a seguir curso parecido com a reação de Fenton e são denominadas reações pseudo-Fenton (*Fenton-like reactions*, em inglês) ^[23]. Normalmente inclui-se nesta categoria a reação iniciada por sais de ferro(III), embora do ponto de vista mecanístico não haja distinção quanto a fonte de ferro usado.

Neste trabalho, vamos desenvolver modelos cinéticos para a reação de Fenton a partir do mecanismo radicalar, tendo como base a abundante literatura a respeito deste assunto. Discutiremos os fatores que influenciam as reações envolvidas e a viabilidade dos modelos propostos. Finalmente, analisaremos a reação de Fenton acoplada com o sistema de Hamilton.

1.1 Mecanismo da reação de Fenton

A reação de Fenton, via mecanismo radicalar, pode ser dividida em grupos de reações: (a) ciclo de Haber-Weiss, que engloba as espécies ativas de oxigênio e hidrólise das espécies de ferro; (b) reações em presença de compostos orgânicos, incluindo as etapas de abstração de hidrogênio, as etapas de propagação dos radicais orgânicos e as etapas de terminação; (c) reações catalisadas por catecol, que incluem a complexação dos íons de ferro, formação de quinonas e ciclo de Hamilton.

1.1.a Ciclo de Haber- Weiss

O modelo proposto inicialmente por Haber e depois modificado por Barb^[5, 24, 25] para a decomposição de H_2O_2 catalisada por ferro, na ausência de luz e de compostos orgânicos, é conhecida como a etapa térmica da reação de Fenton. Na Tabela 1 apresentamos o mecanismo clássico proposto por Haber e Weiss^[9]. Na Tabela 2, apresentamos as reações geralmente incluídas no mecanismo clássico^[3]. Enquanto as reações de **3** a **11** são usadas no modelo, a reação **6** normalmente é desconsiderada por ser lenta quando comparada com as outras reações envolvendo radicais hidroperoxila ($\text{HO}_2^\bullet$). A nomenclatura Fe^{II} e Fe^{III} indica sem distinção as diversas espécies formadas por hidrólise, das quais as águas de solvatação foram excluídas para maior clareza.

Tabela 1: Propostas Iniciais de Mecanismos

	Reação	Constante de Velocidade (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	Referencia
$\text{Fe}^{II} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{III} + \text{HO}^- + \text{HO}^\bullet$	3	40 - 80	[3, 26]
$\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$	4	$(1,2 - 4,5) \cdot 10^7$	[27, 28]
$\text{HO}^\bullet + \text{Fe}^{II} \longrightarrow \text{Fe}^{III} + \text{HO}^-$	5	$(3,0 - 4,3) \cdot 10^8$	[28, 29]
$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HO}^\bullet$	6	0,5	[7, 27]
$\text{Fe}^{II} + \text{HO}_2^\bullet \longrightarrow \text{Fe}^{III} + \text{HO}_2^-$	7	$1,0 \cdot 10^7$	[29]

As reações **4** e **6** formam o sistema conhecido como ciclo de Haber-Weiss ^[3, 7, 25, 30] sendo o cerne das explicações sobre a evolução de O₂ durante a reação de Fenton. Devido ao baixo valor da constante de velocidade da reação **6**, atualmente considera-se que pelo mecanismo radicalar a principal fonte de O₂ seja a reação **9**.

Tabela 2: reações adicionais para o modelo radicalar

	Reação	constante de velocidade (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	Referencia
$\text{Fe}^{III} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{II} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+$	8	$(1,0 - 2,0) \cdot 10^{-2}$	[31, 32]
$\text{Fe}^{III} + \text{HO}_2^\bullet \longrightarrow \text{Fe}^{II} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	9	$(0,1 - 3,1) \cdot 10^5$	[29]
$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	10	$8,3 \cdot 10^5$	[27]
$2 \text{HO}^\bullet \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	11	$(4,2 - 5,3) \cdot 10^9$	[33]

A reação 3 é a etapa chave da reação de Fenton, devido à formação da espécie radical hidroxila, que é um eletrófilo fortemente oxidante. Esta reação possui uma constante de velocidade baixa, da ordem de 40 a 80 mol L⁻¹s⁻¹ a 25°C [5, 24], em meio ácido, sendo dependente da força iônica do meio. Sua etapa inicial envolve uma troca de uma água ligante da camada de hidratação do íon hexa-aquo por peróxido. Este complexo com H₂O₂ decompõe, gerando o radical hidroxila e Fe^{III}. Embora seja possível produzir grande quantidade de radicais hidroxila estequiometricamente a partir da reação 3, é de interesse que essa produção seja lenta, devido às reações 5 e 11, que possuem altas taxas de reação e tendem a retirar radicais hidroxila da reação. Por esse motivo, em aplicações práticas da reação de Fenton, trabalha-se com quantidades catalíticas de sais de ferro (abaixo de 10⁻⁴ mol L⁻¹), mantendo-se a quantidade de peróxido em excesso em relação ao ferro, adicionando lentamente radical peróxido ao sistema.

Verifica-se experimentalmente que a velocidade desta etapa independe do pH abaixo de pH 3, aumentando consideravelmente até atingir um novo patamar em pH 4. Atribui-se este efeito à especiação, de modo que as espécies FeOH⁺ e Fe(OH)₂ apresentam uma reatividade muito maior frente ao peróxido quando comparado à espécie Fe²⁺. Em pH acima de 4, há a polimerização das espécies de Fe^{III}, formando um precipitado amorfo, que efetivamente retira ferro da reação^[34].

Neste modelo (Tabelas 1 e 2), temos a recuperação de Fe^{II} através das reações 8 e 7. Na reação de Fenton, em que a fonte de ferro é um sal de ferro(II), a reação 7 possui maior relevância. Porém, em uma reação iniciada por sal de

ferro(III), temos a reação 8 como a etapa inicial de formação de radicais, através da formação do radical hidroperoxila ($\text{HO}_2^\bullet$).

A preferência para utilizar-se sais de ferro(II) em oxidações de compostos orgânicos se deve à baixa velocidade da reação 8 em comparação à reação 3, de modo que uma grande quantidade de composto orgânico é oxidado rapidamente.

O peróxido de hidrogênio forma complexos com Fe^{III} e, em água, os seguintes equilíbrios podem ser identificados [35, 36] :

Esses equilíbrios são atingidos rapidamente, sendo que a etapa limitante da decomposição de H_2O_2 por Fe^{III} é a dissociação desses complexos com a oxidação do radical hidroperoxido.

1.1.b Espécies Reativas de Oxigênio;

A reação de Fenton envolve um conjunto de espécies denominadas Espécies Reativas de Oxigênio (ERO), em inglês ROS - reactive oxygen species [37]. São consideradas ERO todas as espécies que contém um oxigênio em um estado com alta capacidade oxidativa. No mecanismo clássico para a reação de Fenton, encontramos $\text{HO}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$ e H_2O_2 . Porém, existem outras espécies, interligadas por reações de equilíbrio, que devem ser consideradas.

Radical Hidroxila ($HO^\bullet$)

O radical hidroxila possui um potencial padrão de redução de 2,7 V vs. eletrodo padrão de hidrogênio em solução ácida e 1,8 V em solução neutra^[38, 39]. As taxas de velocidade das reações em que participa geralmente são altas, sendo limitadas por difusão, de modo que permanece em baixas concentrações no meio reacional. O radical hidroxila reage rapidamente com compostos orgânicos através de reações de abstração de hidrogênio, adição a ligações duplas ou adição a anéis aromáticos^[40].

Estudos sobre o radical hidroxila comumente se baseiam na geração dessa espécie pela radiólise da água através de radiação X e γ , fotólise com luz ultravioleta de peróxido de hidrogênio em água ou fotólise de solução ácida de ferro(III) (pH entre 3 e 4) contendo predominantemente íons $FeOH^{2+}$.

No mecanismo da reação de Fenton, o radical hidroxila é gerado principalmente pela reação 3, na etapa de consumo estequiométrico do Fe^{II} , e é consumido nas interações com todas as outras espécies do meio, particularmente pela reação 5 se houver uma concentração alta de $Fe(II)$.

O radical hidroxila reage com íons através de transferência de elétrons:

Embora existam casos onde $\text{HO}^\bullet$ reaja com íons inorgânicos a taxas de velocidade controlada por difusão, existem casos em que a constante de velocidade de oxidação não ultrapassa a $3 \cdot 10^8 \text{ L mol}^{-1}$. Uma proposta nestes casos é que ocorre uma abstração de hidrogênio de uma molécula de água de coordenação, seguido por uma transferência de elétron do metal ao ligante oxidado:

Nestes casos, a troca de ligantes é descartada pois não há correlação entre a velocidade de troca de ligantes e a velocidade de oxidação do metal ^[38]. Isto pode ser observado com íons como Ti^+ , Ag^+ , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{2+} e Mn^{2+} .

Outra posposta é que o $\text{HO}^\bullet$ adiciona ao metal, aumentando sua esfera de coordenação e que a oxidação ocorre via um mecanismo de esfera interna.

Em sistemas contendo anions haleto, o radical hidroxila reage rapidamente, formando adutos do tipo $\text{HOX}^{\bullet-}$ ^[38], de modo que esses íons são sequestrantes efetivos. Para aplicações praticas da reação de Fenton, essas interações são indesejadas, limitando o uso do reagente de Fenton a meios com baixa concentração de íons haleto.

Embora as espécies $\text{X}_2^{\bullet-}$ também sejam reativos em meio aquoso e podem abstrair hidrogênio de ligações C-H, suas reatividade é menor que o radical hidroxila [26].

O radical hidroxila pode reagir com compostos orgânicos via abstração de átomos de hidrogênio, transferência de elétrons ou adição a ligações duplas:

Tabela 3: Formação de radicais orgânicos a partir de radicais hidroxila

As constantes de velocidade geralmente variam de 10^7 a $10^{10} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$, sendo que a velocidade da reação depende de fatores como: (a) a força da ligação C-H; (b) estabilidade do novo radical formado; (c) densidade de carga do sítio a ser atacado. Os compostos são oxidados pelo radical hidroxila até serem obtidos ácidos orgânicos de baixos pesos moleculares, como ácido oxálico, ácido maléico, ácido acético, que reagem muito lentamente com o radical hidroxila, além

de serem espécies que complexam com Fe^{III} , diminuindo sua disponibilidade para a reação de Fenton.

O pK_a do $\text{HO}^\bullet$ é 11,9 ^[41] e, em meio fortemente alcalino, esta espécie rapidamente forma sua base conjugada, o íon $\text{O}^{\bullet-}$, que também participa em reações de abstração de hidrogênio de ligações C-H, mas possui comportamento nucleofílico, o que resulta numa mudança nos produtos obtidos quando a basicidade do meio é aumentada.

Embora o radical hidroxila possua uma banda de absorção no ultravioleta, sua observação direta é prejudicada pelo fato da sua concentração no sistema ser sempre muito baixa, assim como a sua absorvidade molar ($\epsilon_{188\text{nm}} = 540 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Para a medição das constantes de velocidades de reação envolvendo o radical hidroxila, comumente utilizam-se radiólise de pulso e métodos de cinética competitiva baseados em compostos cujo mecanismo de reação é bem conhecido, como metanol, o íon bicarbonato ou isopropanol.

A adição do radical hidroxila a um anel aromático forma o radical hidrociclohexadienila, como ilustrado na Figura 1. Após a formação do radical aromático podem ocorrer oxidações subseqüentes, reformando o íon Fe^{II} .

Figura 1: Reações entre $\text{HO}^\bullet$ e compostos aromáticos

Radical Hidroperoxila $\text{HO}_2^\bullet$

Este radical possui uma reatividade mais moderada que o radical hidroxila, com $E^0 = 1,66 \text{ V}$ (vs EPH) em meio ácido e $1,44 \text{ V}$ (vs EPH) em meio fracamente ácido ^[41], o que é inconveniente para oxidação de compostos orgânicos nas aplicações práticas da reação de Fenton.

O radical hidroperoxila pode ser gerado quimicamente em água através da reação entre Ce(IV) e H_2O_2 ^[42] ou pela adição de sais de KO_2 a meios apróticos ou em solução aquosa.

Embora o radical hidroperoxila seja gerado na reação de Fenton pela reação 8, a principal fonte geradora é a reação 4 :

Em meios aerados, pode haver a redução do oxigênio dissolvido pelo ferro(II), sendo esta reação pouco favorecida em meios ácidos:

Em 1931, Haber e Willstatter propuseram a reação 6 como sendo a etapa determinante para a regeneração do radical hidroxila ^[6, 43], teoria sustentada por Weiss, de modo que a reação 6 é conhecida como reação de Haber-Weiss.

A viabilidade da reação 6 como etapa de propagação do radical hidroxila foi severamente criticada, e, através de estudos de radiólise da água foi determinada uma constante de $0,5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[27, 32], lenta demais para ser uma etapa relevante para a regeneração de radical hidroxila.

O radical hidroperoxila apresenta pKa de 4,8 e reage em água formando sua base conjugada $\text{O}_2^{\bullet-}$ [41, 44], o íon superóxido, através da reação 29 :

O radical hidroperoxila e sua base conjugada podem participar tanto de oxidação como de redução das espécies de ferro através das reações ^[25, 36, 45].

Segundo alguns estudos que monitoram a especiação da reação de Fenton, essas reações são as responsáveis pela manutenção das etapas catalíticas da reação de Fenton. Quando a proporção de $[\text{Fe}^{\text{III}}]/[\text{Fe}^{\text{II}}]$ está acima de 2,5, há uma preponderância das reações de redução, enquanto que as oxidações são preferenciais em proporções menores que 2,5.

Deste modo, vemos que o radical hidroperoxila é responsável pelas etapas de terminação, regenerando H_2O_2 ou Fe^{II} . Para completar o modelo, incluímos mais algumas interações importantes:

O íon superóxido sofre desproporcionamento sempre que houver pequena quantidade de $\text{HO}_2^{\bullet}$ presente em equilíbrio e não reage diretamente consigo mesmo^[27]:

Estas espécies também podem agir como sequestrantes de $\text{HO}^{\bullet}$ através das reações

1.1.c Reações de hidrólise das espécies de Ferro

A velocidade da reação de Fenton é fortemente determinada pelo pH do sistema, devido, entre outras razões, à grande variedade de espécies de ferro que podem estar presente em função a equilíbrios ácido-base. Na Tabela 4 estão mostradas algumas espécies que podem ser encontradas nos sistemas em estudo.

A especiação dos áquo-hidóxidos de ferro em água é de interesse em química ambiental e para estudos da geoquímica de águas e atmosférica onde, mesmo em baixíssimas concentrações, os complexos de ferro desencadeiam uma serie de reações fotoquímicas e interações com compostos orgânicos ^[46-48].

Tabela 4: Espécies de ferro presentes em uma reação de Fenton efetuada em presença de íon sulfato.

Espécies Fe ^{II}	Espécies Fe ^{III}	Sulfato	Peróxido
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	FeSO_4^+	$\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$
$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$	$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	FeSO_4	$\text{Fe}(\text{OH})(\text{OOH})^+$
	$[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)^+$	
	$[\text{Fe}_2\text{OH}_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$		

Verifica-se que a velocidade da reação de Fenton aumenta conforme se aumenta o pH. Considera-se que esse efeito é devido à maior reatividade das espécies $\text{Fe}(\text{OH})^+$ e $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{aq})$ frente a reações de oxidação ^[49].

Força iônica 1M NaClO₄, 25°C

Desta forma, a reação 3 pode ser subdividida em ^[46, 50]:

Normalmente a reação de Fenton ocorre indistintamente pelos mecanismos 3 a-c, de modo que verificamos uma constante de velocidade aparente que varia de 40 a 80 L mol⁻¹ s⁻¹ ^[46, 47, 51, 52].

As soluções de ferro(III) sofrem um processo de envelhecimento ^[48] através da polimerização das unidades de ferro. A reação **38** representa o processo inicial desta polimerização. Dado que este precipitado não participa da reação de Fenton, este efeito torna a velocidade observada da reação menor em pHs maiores que pH 4. O produto de solubilidade K_{s39} é uma constante dependente do pH, que aumenta conforme o aumento do pH, de modo que em pH de 3,7 temos log K_s igual a 4.7 e em pH 8 encontramos log K_s igual a 5,7. Byrne ^[34, 53] sugere que este efeito é devido à distribuição do tamanho das partículas de precipitado de óxido de ferro e que, devido a isto, há uma maior variação na atividade dos íons Fe^{III},

indicando que quaisquer hipóteses sobre as espécies que influenciam o equilíbrio de solubilidade (reação 39) devem ser avaliadas com cautela.

Tabela 5: Equilíbrios das espécies de hidróxi-ferro

$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	35
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	36
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	37
$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+} + 2\text{H}^+$	38
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$	39

1.1.d Formação e Propagação dos radicais orgânicos

A principal aplicação da reação de Fenton é a oxidação de compostos orgânicos. Durante a década de 80 foi proposto seu uso para a degradação de compostos orgânicos de águas contaminadas por rejeitos químicos ^[54]. As vantagens, entre outras, do uso do reagente de Fenton são: (a) baixo custo dos reagentes necessários ^[54, 55]; (b) e o fato que os subprodutos são ambientalmente compatíveis.

A interação dos componentes da reação de Fenton, vistos anteriormente, com compostos orgânicos aumenta a complexidade do sistema. No caso de um composto alifático R-H, a natureza do radical R será a determinante na formação do composto final:

Tabela 6 : Reações de propagação e terminação de radicais orgânicos alifáticos

Quando o radical R é um radical terciário capaz de estabilizar uma carga positiva, a reação 42 é favorecida, de modo que há uma renovação do ciclo catalítico pela liberação de novos íons de ferro(II). O carbocátion pode reagir adicionando HO^{-} , formando o álcool correspondente. Por outro lado, se o sítio radicalar formado for adjacente a algum grupo capaz de estabilizar um carbânion (como um grupo α -carbonílico), teremos a reação 41. Se o radical formado é secundário ou primário, há uma preferência pela reação de dimerização 43.

Enquanto a reação 42 representa o prosseguimento da etapa de oxidação, a reação 41 é a regeneração do composto orgânico original, sendo um “desperdício” do reagente. Acetona, ácido acético, ácido succínico e ácido malônico são exemplos de compostos que demonstram essa reatividade.

Em meio aerado, o radical orgânico pode reagir formando o radical peroxila correspondente (reação 45), que pode reagir com ferro(II) de modo análogo ao peróxido de hidrogênio

Como exemplo, podemos citar a oxidação do isopropanol ^[56, 57], onde o radical secundário é o intermediário principal, mesmo havendo um fator estatístico de 1:6 para a formação do radical primário.

1.1.e Catálise por Dihidroxibenzenos

Compostos orgânicos podem interagir com Fe^{2+} ou Fe^{3+} como ligantes ou agentes redox. Dependendo do modo que interagem, podem auxiliar ou retardar o consumo dos reagentes de Fenton. Geralmente, ácidos orgânicos de baixo peso molecular atuam como seqüestrantes de Fe^{3+} , diminuindo a taxa de regeneração de Fe^{2+} .

Em 1966, Hamilton^[20] demonstrou que pequenas quantidades de hidroquinona (1,4-dihidroxibenzeno) eram capazes de aumentar a taxa de degradação de compostos aromáticos em reações de Fenton. O mesmo efeito é verificado quando catecol (1,2-dihidroxibenzeno) é adicionado ao meio reacional.

Compostos derivados de benzenodióis comumente são usados como modelos bioquímicos de pares redox^[58], particularmente devido à presença deste agrupamento em compostos como a ubiquinona (coenzima Q) e vitaminas C e E. A oxidação de catecol e compostos relacionados recebe grande atenção devido à toxicidade de seus produtos de degradação.

Os íons de ferro(III) formam um complexo de coordenação 1:1^[59, 60] de esfera interna com o catecol, conforme a seguir:

O complexo ferro-catecol **9** se decompõe através de uma reação de transferência monoelétrica, gerando o radical semiquinona **10** e Fe^{2+} . O radical semiquinona é instável e é oxidado por outro Fe^{3+} , gerando a 1,2-benzoquinona **11** [61]. A 1,2 benzoquinona formada pode interagir com o catecol, formando o complexo o-benzoquinidrona, que é estabilizado por pontes de hidrogênio. Na reação de Fenton, a 1,2 benzoquinona pode reagir com o íon superóxido, que transfere um elétron, reformando a semiquinona e oxigênio molecular. Este ciclo redox, ilustrado na Figura 2, é denominado ciclo catalítico de Hamilton.

Figura 2 : Ciclo de Hamilton para o Catecol

2 Objetivos

Neste trabalho estudaremos a cinética da reação de Fenton através de espectroscopia UV a partir da variação da concentração de ferro(III), visando propor um modelo explicativo para a cinética observada. Com esta finalidade, iremos:

(1) Desenvolver metodologias experimentais para a determinação da concentração de ferro(III) em função do tempo;

(2) Determinar, a partir da metodologia desenvolvida, a concentração de ferro(III), em tempo real, durante os primeiros 150 segundos na presença e ausência de substrato e catalisador orgânico;

(3) Desenvolver um conjunto explícito de reações, com suas respectivas constantes de velocidade, capaz de reproduzir os dados experimentais para uma gama de concentrações de ferro(II) e peróxido.

(4) Esclarecer o mecanismo de catálise da reação de Fenton pelo sistema de Hamilton, usando o 3,5-di-terc-butil-1,2-dihidroxibenzeno ($H_2DTBCat$) como catalisador.

3 Métodos experimentais

3.1 Materiais

Todos os reagentes são de grau analítico ou superior. Foi usada água deionizada ($\Omega = 18 \text{ M ohm}$) no preparo das soluções aquosas, purificada por um sistema Milli-Q da Millipore. ferro em pó (Vetec), sulfato de ferro(II) hepta hidratado (Vetec), sulfato de ferro(III) amônio dodecahidratado (Vetec), peróxido de hidrogênio 35% (Vetec), acetona (Mallincroft), isopropanol (Vetec), perclorato de ferro(III) (Aldrich), perclorato de Sódio (Aldrich), bicarbonato de sódio (Merck), ácido perclórico 70% (Vetec), e 3,5-di-tert-butylcatecol 99% (H_2DTBCat) (Acrós), hidroxilamina (Merck), ácido sulfúrico 99% (Merck), o-fenantrolina (Aldrich), acetonitrila (HPLC-UV) (Aldrich), metanol (Merck), ácido acético glacial (Merck), acetato de sódio (Casas Americanas) foram usados sem purificação posterior.

A solução estoque de perclorato de ferro(II) 10 mmol L^{-1} foi preparado através de mistura de Ferro em pó com ácido perclórico em atmosfera inerte de nitrogênio (Oxiten).

A força iônica e o pH das soluções foram ajustadas com solução HClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ / NaClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, NaHCO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$

A solução estoque de sulfato de ferro(III) 10 mmol L^{-1} pH 3,0, foi preparada a partir de sulfato de ferro(III) amônio 10 mmol L^{-1} pH 2,0; o pH foi ajustado com soluções HClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ou NaHCO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. A concentração de Fe(III) foi determinada por redução a Fe(II) com NH_2OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e dosagem por o-Fenantrolina.

Soluções estoque de peróxido de hidrogênio 40 mmol L⁻¹, isopropanol 10 mmol L⁻¹ e acetona 10 mmol L⁻¹ foram preparadas pela dissolução dos compostos em água deionizada. Alíquotas das soluções foram adicionadas de modo a obter as concentrações desejadas no meio reacional.

Solução estoque de 3,5-di-tert-butil-catecol 10 mmol L⁻¹ foi preparada pela dissolução do composto em água deionizada contendo 5% de metanol para os experimentos de constante de equilíbrio e determinação da absorvidade molar. Para os experimentos cinéticos foram preparadas soluções 1,0 mmol L⁻¹ em água deionizada. As soluções foram usadas no mesmo dia em que foram preparadas.

3.2 Equipamentos e Métodos

Todos os espectros de absorção foram medidos em um espectrofotômetro UV-vis HP8452A (Diode Array) usando uma cubeta de quartzo (Hellma) com caminho óptico de 1,00 cm. As leituras foram obtidas contra o branco adequado sem a espécie de interesse. Foi garantida a devida homogeneização da amostra.

As medidas de pH foram realizadas com um pH-metro Accumet[®] 50, eletrodo de vidro Metler Toledo[®], calibrado a 25°C com padrões de pH (Merck) rastreáveis ao NIST com pH 4,01, 7,00 e 10,00. Correções para outras temperaturas são dadas por algoritmo interno do aparelho.

3.2.a Determinação da concentração de Fe^{II} e Fe^{III} pelo método de dosagem por o-Fenantrolina

As concentrações de Fe(II) foram determinadas pela adição de 1,0 ml da amostra em balão de 10ml em tampão ácido acético/acetato de sódio (1:1) 0,1 molL⁻¹ e 1 ml de solução o-fenantrolina 0,1%. A solução permaneceu em repouso no escuro por 15 minutos. Foram obtidos os espectros de absorção e as leituras feitas em 510 nm, usando $\epsilon_{510} = 1,1 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ para o complexo de o-fenantrolina com Fe^{II}.

Para a determinação da concentração de Fe^{III}, as amostras foram reduzidas a Fe^{II} com solução de hidroxilamina, e a quantidade total de ferro foi medida pelo método de dosagem com o-fenantrolina.

3.2.b Determinação do coeficiente de extinção molar para solução de Fe₂(SO₄)₃

Para a determinação do coeficiente de extinção molar de soluções de Fe^{III}, foram usadas diluições da solução estoque para 2,0 ml de solução. A força iônica foi mantida constante em 0,1, e os experimentos foram realizados a 20 e 30°C.

Foram analisadas soluções com concentrações de sulfato de ferro(III) no intervalo de 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a 0,5mmol L⁻¹.

3.2.c Determinação do coeficiente de extinção molar para H₂DTBCat

Para a determinação do coeficiente de extinção molar de soluções de H₂DTBCat, foram usadas diluições da solução estoque para 2,0 ml de solução. A força iônica foi mantida constante em 0,1 e os experimentos foram realizados a 20°C e pH igual a 3,0.

Foram analisadas soluções com concentrações de DTBCat no intervalo de 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a 0,5 mmol L^{-1} .

3.2.d Determinação da constante de equilíbrio para o Fe(DTBCat)

Para a determinação da constante de equilíbrio, foram usados diluições das soluções estoques de Fe₂(SO₄)₃ e H₂DTBCat em 5% de metanol. A força iônica foi mantida constante em 0,2, numa faixa de pH entre 1,2 e 2,0; a temperatura foi mantida constante a 20°C. As concentrações de ferro usadas estavam no intervalo de 90 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a 450 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A concentração inicial de H₂DTBCat foi mantida constante em 93 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

O espectrofotômetro foi operado em modo de aquisição cinético, com uma leitura por minuto, obtendo espectros de absorção no intervalo de 250 a 600 nm. A homogeneidade do sistema foi mantido através de agitação magnética. Para a determinação da constante de equilíbrio, foram usados os máximos de absorção no equilíbrio antes da formação de precipitado.

As alíquotas de ferro foram adicionadas sobre o sistema contendo o H_2DTBCat .

3.2.e Determinação da constante de velocidade de formação de Fe^{III}

Foram realizados experimentos com variação das concentrações iniciais de FeSO_4 , H_2O_2 , H_2DTBCat , e isopropanol acompanhando a variação de concentração de Fe^{III} em tempo real por espectroscopia UV/Vis. Foi realizado um conjunto completo de experimentos, com 5 níveis de concentração para o sulfato de ferro(II) e peróxido de hidrogênio e dois níveis para o isopropanol (0 e 0,1 mmolL^{-1}), e DTBCat (0 e 0,1 mmolL^{-1}).

A força iônica de todos os experimentos foi ajustada a 0,10 e o pH inicial foi ajustado a 3,0. Foram realizados experimentos a 30°C e a 20°C.

O espectrofotômetro foi operado em modo de aquisição cinético, com uma leitura por segundo, durante 150 segundos, com aquisição de espectros de absorção no intervalo de 200 a 400 nm. A homogeneidade do sistema foi mantido através de agitação magnética. Considera-se o tempo inicial de cada experimento o momento em que a alíquota de peróxido é adicionada sobre o sistema contendo a solução de ferro e outros substratos.

3.2.f Simulações Cinéticas

O modelo cinético foi desenvolvido empregando o programa COPASI ^[62]. As constantes cinéticas obtidas da literatura foram empregadas conforme o modelo e as condições de simulação desejadas, usando modelo determinístico. As concentrações dos intermediários e produtos finais são as variáveis dependentes do modelo. As concentrações iniciais de H_2O_2 , Fe^{2+} , H^+ , Isopropanol, e H_2DTBCat foram dadas em função das concentrações empregadas durante os experimentos correspondentes.

O grau do ajuste da curva cinética ao experimento foi determinado através do coeficiente de correlação, R^2 , e o coeficiente angular, m , obtido pela regressão linear entre os dados obtidos pela simulação e os dados experimentais. As correlações obtidas acima de $R^2 = 0,99$ e coeficientes angulares no intervalo de 0,95 e 1.05 são considerados satisfatórios para o modelo.

Para melhor visualização dos ajustes foram aplicadas as seguintes transformações ao coeficiente de correlação e coeficiente angular obtidos

$$R^{2'} = (1 - R^2) \cdot 1000$$

A região crítica para $R^{2'}$ são valores no intervalo [0 ; 10].

Enquanto para m , obtemos:

$$m' = (1 - m)^2 \cdot 1000$$

A região crítica para m' são valores no intervalo [0 ; 2,5].

4 Resultados e Discussão

4.1 Especiação de Fe^{III}

Para um adequado acompanhamento da evolução de Fe^{III} na reação através do espectro de absorvância, devemos ter um modelo confiável. Para isso, consideramos as principais espécies formadas pela interação dos diversos componentes e seus espectros de absorção.

Para determinar a absorção total (A_λ) das espécies de Fe^{III} para cada comprimento de onda, consideramos a soma ponderada das contribuições individuais de cada espécie de ferro(III) presente na solução, representada na forma da Equação 1:

$$A_\lambda = \sum \varepsilon_i \cdot \alpha_i \cdot C_{Fe} \cdot b \quad \text{Equação 1}$$

onde b é o caminho óptico da cubeta (1cm), ε_i é o coeficiente de absorção molar da i -ésima espécie no comprimento de onda λ , α_i é a fração molar da i -ésima espécie em solução e C_{Fe} é a concentração total de espécies de ferro (III).

4.1.a Especiação de Fe^{III} em Água

Em água, o íon hexa-aquo ferro (III) está em equilíbrio com os produtos de hidrólise de suas águas de hidratação. Na Tabela 7 encontramos os principais equilíbrios químicos envolvendo as espécies de interesse para a especiação de sulfato de ferro (III) em água.

Tabela 7 : Principais equilíbrios na especiação de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $I=0,1$, $T=25^\circ\text{C}$.

Reação	Constante de Equilíbrio	Log(K)	$\Delta H_r /$ kJmol^{-1}
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	$K_{35} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{\text{Fe}^{3+}}$	-2,63	43.4
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	$\beta_{36} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2^+][\text{H}^+]^2}{\text{Fe}^{3+}}$	-6,33	71.4
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	$\beta_{37} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_3][\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{3+}]}$	-12,56	103.5
$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+} + 2\text{H}^+$	$K_{38} = \frac{[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}][\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2}$	-2,95	57.7
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{H}^+$	$K_{s39} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}^+]}$	4.7 em pH3,7	-

Em sistemas contendo íons sulfato, adicionamos o equilíbrio da reação 57, que é muito dependente da força iônica e de temperatura:

$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4^+$			57
Constante de Equilíbrio	Log(K)	$\Delta H_r /$ kJmol^{-1}	
$K_{58} = \frac{[\text{FeSO}_4^+]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SO}_4^{2-}]}$	1,36	16.4	

A especiação foi calculada a partir das constantes de equilíbrio, dadas em função da temperatura e força iônica.

Para a correção das constantes em função da temperatura, foi usada a equação de van't Hoff, apresentada na Equação 2, supondo que o ΔH de reação seja constante no intervalo de 20 a 30 °C

$$\frac{d(\ln K)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta^\circ H_r}{R}$$

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta^\circ H_r}{R} \cdot \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \quad \text{Equação 2}$$

Tabela 8: Constantes de equilíbrio para espécies de Fe(III) [50, 51].

I	T / °C	K ₃₅	K ₃₆	K ₃₇	K ₃₈	K ₅₈
0,1	25	$2,34 \cdot 10^{-03}$	$4,68 \cdot 10^{-06}$	$2,75 \cdot 10^{-13}$	$1,12 \cdot 10^{-03}$	389
0,1	20	$1,18 \cdot 10^{-03}$	$1,51 \cdot 10^{-07}$	$5,33 \cdot 10^{-14}$	$4,49 \cdot 10^{-03}$	300
0,1	30	$3,15 \cdot 10^{-03}$	$7,61 \cdot 10^{-07}$	$1,01 \cdot 10^{-14}$	$1,66 \cdot 10^{-03}$	434

A fração molar α_i foi determinada usando as constantes de equilíbrio corrigidas e resolvendo iterativamente o conjunto de dados em função do pH, aplicando as relações da Tabela 7 e Tabela 8 na Equação 3. Os dados foram manipulados em planilha eletrônica.

$$\alpha_i(pH, I, T, C_{Fe}) = \frac{[i]}{C_{Fe}} \quad \sum_1^i \alpha_i = 1 \quad \text{Equação 3}$$

onde:

$$C_{Fe} = [Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] + [FeSO_4^+] \quad \text{Equação 4}$$

Em pH menores que 6, a concentração de $Fe(OH)_3$ é muito baixa, e a cinética de formação de $Fe_2(OH)_2^{4+}$ é mais lenta que a escala de tempo das

medições. Portanto, esses termos podem ser desconsiderados, sem que informação seja perdida.

Substituindo as constantes de equilíbrio na Equação 4, obtemos as relações de fração molar dos componentes de interesse, conforme o apresentado abaixo:

$$C_{Fe} = [Fe^{3+}] + K_{35} \frac{[Fe^{3+}]}{[H^+]} + K_{36} \frac{[Fe^{3+}]}{[H^+]^2} + K_{59} [Fe^{3+}] [SO_4^{2-}]$$

$$\frac{1}{C_{Fe}} = \frac{1}{[Fe^{3+}]} \cdot \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{35}[H^+] + K_{36} + K_{59}[SO_4^{2-}][H^+]^2}$$

$$DENOM_1 = [H^+]^2 + K_{35}[H^+] + K_{36} + K_{59}[SO_4^{2-}][H^+]^2$$

$$\alpha(Fe^{3+}) = \frac{[Fe^{3+}]}{C_{Fe}} = \frac{[H^+]^2}{DENOM_1}$$

$$\alpha(FeOH^{2+}) = \frac{[FeOH^{2+}]}{C_{Fe}} = \frac{[H^+]K_{35}}{DENOM_1}$$

$$\alpha(Fe(OH)_2^+) = \frac{[Fe(OH)_2^+]}{C_{Fe}} = \frac{K_{36}}{DENOM_1}$$

$$\alpha(FeSO_4^+) = \frac{[FeSO_4^+]}{C_{Fe}} = \frac{K_{59}[SO_4^{2-}][H^+]^2}{DENOM_1}$$

Nos gráficos da Figura 3, Figura 4 e Figura 5 encontram-se a especiação do Fe^{III} calculada para três condições de interesse.

Figura 3: Especiação Fe^{III} ; 0,1 mmol L⁻¹ ; 20°C ; I = 0

Figura 4: Especiação Fe^{III} ; 0,1 mmol L⁻¹ ; 20°C ; I = 0,1

Figura 5: Especiação Fe^{III}; 0,1 mmol L⁻¹ ; 30°C ; I = 0,1

Pode-se observar que a variação da força iônica de 0 para 0,1 tem um elevado impacto sobre a concentração da espécie $\text{Fe(SO}_4\text{)}^+$, enquanto a mudança de temperatura desloca o conjunto de equilíbrios, favorecendo a espécie FeOH^{2+} , quando o pH = 3.

Com os valores obtidos e os dados da Tabela 9, podemos calcular o espectro de absorção da solução de ferro nas diversas condições. Na Figura 6, mostramos a comparação entre o espectro obtido experimentalmente e aquele calculado com base no modelo.

Tabela 9 : Coeficiente de extinção molar de espécies de Fe(III).

λ / nm	ϵ / L mol ⁻¹ cm ⁻¹				
	Fe ³⁺	[FeOH] ²⁺	[Fe(OH) ₂] ⁺	[Fe ₂ (OH) ₂] ⁴⁺	[FeSO ₄] ⁺
290	315	2005	1720	2930	1872
300	180	2030	1745	2053	2043
310	90	1850	1585	2200	1996
320	30	1535	1253	3760	1724
330	0	1175	853	5053	1317
340	0	835	760	5095	910
350	0	560	615	4106	576
360	0	355	535	2080	0
370	0	210	480	1335	0
380	0	120	455	1065	0

Figura 6: Ajuste da Absorção de solução Fe(III)

O ajuste foi realizado pelo quadrado do coeficiente de correlação entre os dados da curva experimental e da curva calculada. Em um ajuste de boa qualidade, esperamos encontrar uma correlação entre as curvas próxima de 1,0,

com coeficiente angular $\alpha = 1,0$. Desta maneira, propomos o seguinte teste de hipótese para determinarmos a região crítica (RC).

$$H_0: R = R_0 = 1,0, \text{ com nível de significância de } 0,95$$

$$H_a: R \neq R_0$$

Supondo que os desvios tem distribuição normal, aplicamos o teste t de student unicaudal:

$$t_{10} = \frac{R_o - R}{\hat{\sigma}_R},$$

onde, usando $t_{10} = 0,129$ e $\sigma_{n-3} = 0.35$, definimos a região crítica como:

$$RC = [1,0 ; 0,955]$$

Para a melhor visualização do ajuste, usamos $1-R^2$ como parâmetro, de modo que a região crítica se torna:

$$RC' = [1 - 1 ; 1 - 0.955] = [0 ; 0,045]$$

No gráfico da figura acima encontramos $1-R^2 = 0,0042$, e não há evidências para rejeitarmos H_0 . Concluimos, portanto, que há um bom ajuste entre os espectros calculado e medido experimentalmente.

4.1.b Especiação de Fe^{III} em Água na presença de peróxido

Durante a reação de Fenton, a presença de peróxido resulta na formação dos complexos das reações 12 e 13, abaixo:

$$K_{12} = \frac{[FeOOH^{2+}][H^+]}{[Fe^{3+}][H_2O_2]}$$

$$K_{13} = \frac{[Fe(OH)(OOH)^+][H^+]}{[FeOH^{2+}][H_2O_2]}$$

$$K_{1b} = 2 \cdot 10^{-4}$$

Usando os equilíbrios 12 e 13, modificamos os termos da Equação 4, obtendo Equação 5 e Equação 6.

$$C_{Fe} = [Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] + [FeSO_4^+] + [Ia] + [Ib]$$

onde substituiu-se $Fe(OOH)^{2+}$ e $Fe(OH)(OOH)^+$ por Ia e Ib, respectivamente.

$$C_{Fe} = [Fe^{3+}] + K_{35} \frac{[Fe^{3+}]}{[H^+]} + K_{36} \frac{[Fe^{3+}]}{[H^+]^2} + K_{59} [Fe^{3+}][SO_4^{2-}] + K_{12} \frac{[Fe^{3+}][H_2O_2]}{[H^+]} + K_{13} \frac{[FeOH^{2+}][H_2O_2]}{[H^+]}$$

$$DENOM_2 = [H^+]^2 + K_{35}[H^+] + K_{36} + K_{59}[SO_4^{2-}][H^+]^2 + (K_{12}[H^+] + K_{13}K_{35})[H_2O_2]$$

$$\alpha(Ia) = \frac{[Ia]}{C_{Fe}} = \frac{K_{12}[H^+][H_2O_2]}{DENOM_2}$$

Equação 5

$$\alpha(Ib) = \frac{[Ib]}{C_{Fe}} = \frac{K_{13}K_{35}[H_2O_2]}{DENOM_2}$$

Equação 6

A partir do gráfico da Figura abaixo, observa-se que as frações molares das espécies Ia e Ib são muito baixas, da ordem de $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ molL}^{-1}$, portanto podem ser desconsideradas em meio contendo baixas quantidades de peróxido.

Figura 7 : Especiação Fe^{III} em meio contendo 0.1 mmol L^{-1} de H_2O_2 , a 20°C e $I = 0.1$

4.1.c Absorvância Molar de H_2DTBCat

O coeficiente de absortividade molar do H_2DTBCat foi determinado espectrofotometricamente. Nas Figura 8 e Figura 9 apresentamos os dados obtidos; o ϵ em 280 nm foi determinado pelo coeficiente angular do gráfico da Figura 9.

Figura 8: Espectros de absorção de H₂DTBCat

Figura 9: Gráfico da absorção de H₂DTBCat em 280 nm em função da concentração

Através da lei de Lambert-Beer, temos:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot d \cdot C_i$$

onde A_λ é a absorção do composto com concentração C_i no comprimento de onda λ em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de comprimento d e coeficiente de absorção molar ϵ_λ . Deste modo obtemos, a partir da Figura 9:

$$\epsilon_{280\text{nm}} = (1,9 \pm 0,1) \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}, \text{ 20}^\circ\text{C, Força iônica 0,1 e pH igual a 3.}$$

4.1.d Determinação da constante de equilíbrio para o Fe(DTBcat)

Para o desenvolvimento do modelo da reação de Fenton catalisada por H_2DTBCat , é necessário o conhecimento da constante de equilíbrio envolvida. A reação de formação de complexo entre ferro(III) e H_2DTBCat , **12**, é seguida pela reação redox, formando a semiquinona **13** (HDTBSQ) e a benzoquinona **14** (DTBQ) correspondente. A interação entre a quinona e o catecol leva à formação da orto-benzoquinhidrona insolúvel **15**.

A constante de equilíbrio foi determinada usando o método proposto por Mentasti e Pelizzetti ^[59]. A reação de equilíbrio entre Fe^{3+} e H_2DTBCat está descrita na reação a seguir:

A constante de equilíbrio para esta reação é dada por:

$$K_{57} = \frac{[\text{Fe}(\text{DTBCat})^+][\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{DTBCat}]}$$

No intervalo de pH trabalhado, a espécie Fe^{3+} está em equilíbrio com seu produto de hidrólise FeOH^{2+} através da reação de equilíbrio 35, com a constante de equilíbrio K_{35} , abaixo. A espécie H_2DTBCat pode ser considerada inicialmente totalmente protonada no intervalo de pH, devido ao fato dos seus pK_a serem superiores a 10 ^[63].

$$K_{35} = \frac{[\text{FeOH}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

Na Figura 10 apresentamos os espectros de absorção do H_2DTBCat . Na região acima de 320 nm, apenas a absorção do complexo $\text{Fe}(\text{DTBCat})^+$ é significativa nas concentrações usadas. Podemos observar a formação de uma banda larga entre 340 e 500 nm com um máximo 420nm, e dois pontos isobésticos em 298 e 346 nm.

Figura 10 - Gráfico da absorção de H₂DTBCat 0,93 mmol L⁻¹ e Fe^{III} 0,45 mmol L⁻¹ + H₂DTBCat 0,88 mmol L⁻¹

A constante de equilíbrio para a reação **58** foi determinada espectrofotometricamente, usando a absorção máxima a 420 nm. Foi possível realizar as medidas antes que a reação redox e a formação de precipitado se tornassem preponderantes. Foram adquiridos de dados em função do pH e concentração de ferro inicial.

Através do balanço de massas das reações **35** e **58**, supondo que a única espécie absorvendo em 420 nm seja Fe(DTBCat)⁺ e considerando C_{cat} e C_{Fe} como as concentrações totais de todas as espécies de catecol e ferro, respectivamente, temos:

$$C_{Fe} = [Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + [Fe(DTBCat)^+]$$

$$C_{cat} = [H_2DTBCat] + [Fe(DTBCat)^+]$$

$$A_{420nm} = \epsilon l [Fe(DTBCat)]$$

$$\frac{A_{420nm}}{\epsilon l} = [Fe(DTBCat)]$$

$$C_{Fe} = \frac{[Fe(DTBCat)^+][H^+]^2}{K_{57}[H_2DTBCat]} + \frac{[Fe(DTBCat)^+][H^+]K_{35}}{K_{57}[H_2DTBCat]} + [Fe(DTBCat)^+]$$

$$C_{Fe} = \frac{[Fe(DTBCat)^+]}{K_{57}} \left(\frac{[H^+]^2 + [H^+]K_{35}}{[H_2DTBCat]} \right) + [Fe(DTBCat)^+]$$

$$C_{Fe} = \frac{A_{420}}{\epsilon l K_{57}} \left(\frac{[H^+]^2 + [H^+]K_{35}}{C_{cat} - \frac{A_{420}}{\epsilon l}} \right) + \frac{A_{420}}{\epsilon l}$$

$$\frac{C_{Fe}}{A_{420}} = \frac{1}{\epsilon l K_{57}} \left(\frac{[H^+]^2 + [H^+]K_{35}}{C_{cat} - \frac{A_{420}}{\epsilon l}} \right) + \frac{1}{\epsilon l}$$

Equação 7

Fazendo o gráfico de C_{Fe}/A em função de $([H^+] + K_{35})[H^+]/C_{cat}$ obtemos valores aproximados para K_{57} e ϵ . Usando esses valores aproximados, calculamos o valor aproximado de $A/\epsilon l$, refazendo o gráfico iterativamente até encontrar os valores de convergência para K_{cat} e ϵ .

Figura 11 : C_{Fe}/A em função de $([H^+] + K_{35})[H^+]/C_{cat}$, Força iônica 0,2 e $T=20^\circ\text{C}$, primeira iteração.

Figura 12: Valores de ϵ e K_{cat} em cada iteração

Deste modo, obtemos , a 20°C e força iônica 0,2, os valores:

$$K_{57} \quad 1,53 \pm 0,33 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\epsilon_{420} \quad (1,67 \pm 0,35) \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Os valores obtidos para as constantes indicam um equilíbrio deslocado no sentido da formação do complexo, e um valor para K_{57} 100 vezes maior que a constante para a complexação de catecol pelo Fe^{III} ($4,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) [59].

4.1.e Especificação de Fe^{III} em Água na presença de H_2DTBCat

Em sistemas contendo dihidroxifenóis, o ferro(III) está em equilíbrio com seus complexos. Observa-se que a forma complexa é favorecida na reação 57 :

Na reação de Fenton em presença de H_2DTBCat , temos que levar em consideração a complexação do Fe^{III} . A partir da Equação 8, obtêm-se a Equação 9:

$$C_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{3+}] + K_{35} \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}^+]} + K_{36} \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}^+]^2} + K_{59} [\text{Fe}^{3+}][\text{SO}_4^{2-}] + K_{59} \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{DTBCat}]}{[\text{H}^+]^2} \quad \text{Equação 8}$$

$$\text{DENOM}_{-3} = [\text{H}^+]^2 + K_{35}[\text{H}^+] + K_{36} + K_{59}[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2 + K_{59}[\text{H}_2\text{DTBCat}]$$

$$\alpha(\text{FeDTBCat}^+) = \frac{K_{59}[\text{H}_2\text{DTBCat}]}{\text{DENOM}_{-3}} \quad \text{Equação 9}$$

Figura 13: Especiação Fe^{III} em meio contendo 0,1 mmolL⁻¹ de H₂DTBCat, a 20°C e I = 0,1

Neste caso a concentração de complexo não pode ser negligenciada, e deve ser levada em consideração no modelo. O coeficiente de absorção molar para o Fe(DTBCat)+ em 300 nm, obtido a partir do espectro da Figura 10 é $(1,45 \pm 0,32) \cdot 10^3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$

4.1.f Determinação de ϵ_{300} para solução de Fe₂(SO₄)₃

A partir da especiação obtida no item 4.1.c, comparamos a absorvância de soluções de Fe₂(SO₄)₃ obtida experimentalmente com a calculada pelo modelo, usando os dados da Tabela 9 para $\lambda = 300 \text{ nm}$, formando uma curva padrão. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 14, abaixo.

Figura 14: Comparação da absorvância medida experimentalmente e a calculada a partir da especiação.

O coeficiente de absorção molar encontrado experimentalmente foi $(1.48 \pm 0.14) \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e o calculado pela especiação foi $1.60 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Usando um teste de hipóteses t-student bicaudal, de maneira que:

$$\sqrt{n} \cdot \left(\frac{x - \bar{x}}{s} \right) \sim t(n-1), \text{ com um nível de confiança } \alpha=0,1, \text{ obtemos } t = 0,90 \text{ contra}$$

$t_c = 2,2$. Concluimos que há probabilidade de ambas serem representativas do valor real no intervalo trabalhado.

O valor de $1,5 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ foi usado nas situações de interesse.

4.2 Modelo cinético da reação de Fenton

Quatro conjuntos condições experimentais foram escolhidas para com o intuito de esclarecer a influencia do H_2DTBCat sobre a formação de espécies de Fe(III) em pH = 3,0 , força iônica = 0,1 e temperatura de 20 °C: (A) Apenas Ferro(II) e peróxido; (B) na presença de Isopropanol; (C) na presença de H_2DTBCat ; (D) Na presença de Isopropanol e H_2DTBCat .

4.2.a Série A: Sistema Ferro:Peróxido:água

Para a série A foram executados experimentos variando a concentração inicial de peróxido de hidrogênio, no intervalo de concentração de 0,3 a 1,2 mmol L⁻¹ e a concentração inicial de ferro(II) 0,18 a 1,0 mmol L⁻¹. Foram obtidos espectros de absorção no intervalo de 200 a 400 nm, com a frequência de 1 ciclo por segundo. Na figura abaixo apresentamos os gráficos obtidos por esta metodologia. As curvas cinéticas foram obtidas a partir das absorções a 300 nm, onde, nas condições experimentais, as espécies de ferro(III) formadas absorvem a luz, com um coeficiente de absorção molar de $1,6 \cdot 10^3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Figura 15: curvas de absorção para o experimento A11.
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,33 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{FeSO}_4] = 0,18 \text{ mmol L}^{-1}$, 20°C , $l = 0,1$

Nas simulações, foi considerado o conjunto de reações descrito na Tabela 10.

As constantes cinéticas foram obtidas da literatura ^[25, 30, 50, 64]. Os equilíbrios são

considerados rápidos, de forma que a velocidade da reação principal foi considerada como sendo determinada por difusão ($10^{10} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$), calculando-se a velocidade da reação contrária a partir da constante de equilíbrio.

A partir deste conjunto de dados, espera-se obter um modelo que simule adequadamente a formação de ferro(III) nos instantes iniciais da reação de Fenton.

Tabela 10 : Reações consideradas para o modelo cinético da Reação de Fenton das reações do Grupo A : Reações de equilíbrio (RE).

nº	Reação (l = 0,1)	k/s^{-1} ou $L \text{ mol}^{-1}s^{-1}$
RE.01	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	$k_{01}=1,18 \cdot 10^7$ $k_{-01}=1 \cdot 10^{10}$
RE.02	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	$k_{02}=1,51 \cdot 10^4$ $k_{-02}=1 \cdot 10^{10}$
RE.03	$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+} + 2 \text{H}^+$	$k_{03}=1,12 \cdot 10^7$ $k_{-03}=1 \cdot 10^{10}$
RE.05	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}^+$	$k_{05}=1,12 \cdot 10^{20}$ $k_{-05}=1 \cdot 10^6$
RE.06	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}^+$	$k_{06}=1,26 \cdot 10^{-2}$ $k_{-06}=1 \cdot 10^{10}$
RE.08	$\text{HO}_2^\bullet \rightleftharpoons \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+$	$k_{08}=1,58 \cdot 10^5$ $k_{-08}=1 \cdot 10^{10}$
RE.11	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+} + \text{H}^+$	$k_{11}=3,1 \cdot 10^7$ $k_{-11}=1 \cdot 10^{10}$
RE.12	$\text{FeOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)^+ + \text{H}^+$	$k_{12}=2 \cdot 10^6$ $k_{-12}=1 \cdot 10^{10}$

Tabela 11: Reações das Espécies Reativas de Oxigênio (RO)

nº	Reação	k / s^{-1} ou $L mol^{-1}s^{-1}$
RO.21	$HO^{\bullet} + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HO_2^{\bullet}$	$k_{21}=3,3 \cdot 10^7$
RO.22	$HO_2^{\bullet} + HO^{\bullet} \longrightarrow H_2O + O_2$	$k_{22} = 6 \cdot 10^9$
RO.23	$O_2^{\bullet-} + HO^{\bullet} \longrightarrow HO^- + O_2$	$k_{23} = 8 \cdot 10^9$
RO.24	$2 HO^{\bullet} \longrightarrow H_2O_2$	$k_{24}=5,2 \cdot 10^9$
RO.25	$HO_2^{\bullet} + H_2O_2 \longrightarrow O_2 + H_2O + HO^{\bullet}$	$k_{25}=0,5$
RO.26	$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \longrightarrow H_2O_2 + O_2$	$k_{26}=8,3 \cdot 10^5$
RO.27	$HO_2^{\bullet} + O_2^{\bullet-} \longrightarrow HO_2^- + O_2$	$k_{27}=9,7 \cdot 10^7$

Tabela 12: Reações das Espécies de Ferro (RI)

nº	Reação	k / s^{-1} ou $L mol^{-1}s^{-1}$
RI.09	$Fe^{II} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{III} + HO^- + HO^{\bullet}$	$k_{09} = 55$
RI.13	$Fe(O_2H)^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet}$	$k_{13} = 2,3 \cdot 10^{-3}$
RI.14	$Fe(OH)(O_2H)^+ \longrightarrow Fe^{2+} + OH^- + HO_2^{\bullet}$	$k_{14} = 2,3 \cdot 10^{-3}$
RI.15	$Fe^{II} + HO^{\bullet} \longrightarrow Fe^{III} + HO^-$	$k_{15} = 2,7 \cdot 10^8$
RI.16	$Fe^{III} + HO_2^{\bullet} \longrightarrow Fe^{II} + O_2 + H^+$	$k_{16} = 2 \cdot 10^3$
RI.17	$Fe^{II} + HO_2^{\bullet} \longrightarrow Fe^{III} + HO_2^-$	$k_{17} = 1,2 \cdot 10^6$
RI.18	$Fe^{2+} + O_2^{\bullet-} \xrightarrow{H^+} Fe^{III} + HO_2^{\bullet-}$	$k_{18} = 1 \cdot 10^7$
RI.19	$Fe^{3+} + O_2^{\bullet-} \longrightarrow Fe^{2+} + O_2$	$k_{19} = 5 \cdot 10^7$
RI.20	$FeOH^{2+} + O_2^{\bullet-} \longrightarrow FeOH^+ + O_2$	$k_{20} = 1,5 \cdot 10^8$

A partir destes valores, obtemos as simulações para os dados experimentais da série “A”, apresentadas nos gráficos de Figura 16 a Figura 20, onde apresentamos os valores das simulações correspondentes.

Na Tabela 13 a Tabela 17 apresentamos as concentrações de ferro empregadas e os parâmetros de avaliação de qualidade $1-R^2$ e $(1-\alpha)^2$, multiplicados por 1000 para enfatizar pequenas diferenças. Os valores críticos para os parâmetros $1-R^2$ e $(1-\alpha)^2$ são os intervalos de $[0 ; 10]$ e $[0 ; 2,5]$, respectivamente.

Figura 16: Curvas cinéticas para série A1, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,33 \text{ mmol L}^{-1}$

Tabela 13: Parâmetros para Série A1, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,33 \text{ mmol L}^{-1}$

	$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mmol L}^{-1}$	$1000 \cdot (1-R^2)$	$1000 \cdot (1-\alpha)^2$
A11	0,18	0,40	0,63
A12	0,37	0,07	0,09
A13	0,59	0,27	0,09
A14	0,75	0,23	0,57
A15	0,97	0,40	1,36

Figura 17: Curvas Cinéticas para série A2, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,6 \text{ mmolL}^{-1}$

Tabela 14: Parâmetros para Série A2, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,6 \text{ mmolL}^{-1}$

	$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mmolL}^{-1}$	$1000 \cdot (1-R^2)$	$1000 \cdot (1-\alpha)^2$
A21	0,18	0,71	0,15
A22	0,33	0,91	0,18
A23	0,51	0,33	0,11
A25	0,85	0,76	0,01

Figura 18: Curvas Cinéticas para série A3, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,88 \text{ mmol L}^{-1}$

Tabela 15: Parâmetros para Série A3, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,88 \text{ mmol L}^{-1}$

	$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mmol L}^{-1}$	$1000 \cdot (1-R^2)$	$1000 \cdot (1-\alpha)^2$
A31	0.18	0.33	0.34
A32	0.37	0.63	0.17
A33	0.56	0.70	0.04
A34	0.79	1.73	0.11
A35	0.97	3.06	0.42

Figura 19: Curvas Cinéticas para série A4, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,2 \text{ mmolL}^{-1}$

Tabela 16: Parâmetros para Série A4, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,2 \text{ mmolL}^{-1}$

	$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mmolL}^{-1}$	$1000 \cdot (1-R^2)$	$1000 \cdot (1-\alpha)^2$
A41	0,18	1,42	0,74
A42	0,40	0,46	0,06
A43	0,56	2,07	1,24
A44	0,77	1,91	0,10
A45	0,97	37,19	3,42

Figura 20: Curvas Cinéticas para série A5, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$

Tabela 17: Parâmetros para Série A5, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$

	$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mmol L}^{-1}$	$1000 \cdot (1-R^2)$	$1000 \cdot (1-\alpha)^2$
A51	0,19	3,55	2,44
A52	0,39	2,40	0,03
A53	0,52	1,49	1,07
A54	0,80	5,35	0,25
A55	1,02	9,37	1,40

Verifica-se, com base nestes parâmetros de ajuste de Tabela 13 a Tabela 17, que o conjunto de reações usado na simulação, provenientes de informações da literatura, cumprem os critérios de qualidade estabelecidos. Nos gráficos das figuras 13 a 17 nota-se que estes apresentam um alto grau de concordância entre a simulação e os dados obtidos experimentalmente para o sistema mais simples

da reação de Fenton, demonstrando a validade da metodologia usada para gerar as curvas cinéticas.

4.2.b Série B: Sistema Ferro:Peróxido:Água:Isopropanol

Nos experimentos da série B, introduziu-se $0,1 \text{ mmolL}^{-1}$ de isopropanol, com o objetivo de observar as alterações provocadas na cinética de formação de ferro (III). O isopropanol foi escolhido por fornecer um novo sistema com espécies conhecidas e com baixa complexidade de reações adicionais.

Na **Figura 21** temos os espectros de absorção da solução contendo $0,33 \text{ mmolL}^{-1}$ de peróxido, $0,18 \text{ mmolL}^{-1}$ de sulfato de ferro(II) e $0,1 \text{ mmol}$ de isopropanol, onde podemos acompanhar a formação de ferro (III) pela absorção no comprimento de onda de 300 nm . Neste comprimento de onda, o isopropanol não apresenta absorção relevante, assim como os intermediários produzidos por sua oxidação. Os experimentos foram executados da mesma maneira que na série A.

Na **Figura 22**, apresentamos uma comparação entre a cinética em solução sem isopropanol (curva A11) e com isopropanol (curva B11). A adição de isopropanol leva à inibição da formação de Fe^{III} , efeito que pode ser explicado pela competição entre Fe^{II} e o isopropanol pelo radical hidroxila.

Figura 21: Espectro de absorção experimento B11: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,33 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{FeSO}_4] = 0,18 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Isopropanol}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, 20°C , $l = 0,1$

Figura 22: Comparação entre a reação na ausência (x) e na presença de (▲) $0,1 \text{ mmol}$ de isopropanol. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,33 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{FeSO}_4] = 0,18 \text{ mmol L}^{-1}$, 20°C , $l = 0,1$

Para descrever esse sistema na simulação, reações adicionais para o isopropanol são levadas em consideração, conforme apresentado na Tabela 18:

Tabela 18: Constantes cinéticas para reações envolvendo isopropanol (RS) ^[56]

nº	Reação	k / s ⁻¹ ou L mol ⁻¹ s ⁻¹
RS.28	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 + \cdot\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$k_{28}=1,7 \cdot 10^9$
RS.29	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 + \cdot\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k_{29}=2,7 \cdot 10^8$
RS.30	$\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{Fe}^{2+}$	$k_{30}=9 \cdot 10^9$
	$\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}\text{H}(\text{OH})\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 + \text{H}^+$	
RS.31	$2 \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\dot{\text{C}}\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	$k_{31}=2 \cdot 10^9$

Em meio aerado, o radical cetila formado na reação RS28 pode reagir com o oxigênio dissolvido no meio ^[65, 66], gerando radicais organoperoxila, que decompõe formando o radical hidroperoxila e acetona, conforme as reações apresentadas na **Tabela 19**. O radical β-hidroxi propila formado pela reação RS29 reage pela reação RS31, formando o dímero. Não há evidências para a formação de radical organoperoxila para esta espécie através da reação de Fenton, pois não há formação do diol correspondente ^[65].

Tabela 19: Constantes cinéticas para reações envolvendo o Radical Cetila e oxigênio

nº	Reação	k / s^{-1} ou $\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$
RS.32		$k_{29}=1 \cdot 10^9$
RS.33		$k_{29}=665$

Com base nestas reações, obtemos as simulações para os dados experimentais da série “B”. Nos gráficos de Figura 23 a Figura 27 apresentamos as comparações entre os dados obtidos experimentalmente e os obtidos pela simulação.

Figura 23: Curvas Cinéticas para série B1, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,33 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Isopropanol}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$

Tabela 20: Parâmetros para Série B1, com $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,33 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Isopropanol}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$

	$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mmol L}^{-1}$	$1000 \cdot (1-R^2)$	$1000 \cdot (1-\alpha)^2$
B11	0,18	2,09	2,38
B12	0,36	0,25	0,15
B13	0,54	0,22	0,12
B14	0,72	0,67	0,17
B15	0,90	4,62	0,24

Figura 24: Curvas Cinéticas para série B2, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,6 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Isopropanol}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$

Tabela 21: Parâmetros para Série B2, com $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,6 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Isopropanol}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$

	$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mmol L}^{-1}$	$1000 \cdot (1-R^2)$	$1000 \cdot (1-\alpha)^2$
B21	0.14	1.54	3.07
B22	0.32	2.02	2.82
B23	0.46	4.14	4.99
B24	0.60	12.25	9.01
B25	0.75	23.89	23.45

Figura 25: Curvas Cinéticas para série B3, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,8 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Isopropanol}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$

Tabela 22: Parâmetros para Série B3, com $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,8 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Isopropanol}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$

	$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mmol L}^{-1}$	$1000 \cdot (1-R^2)$	$1000 \cdot (1-\alpha)^2$
B31	0,18	11.46	22.07
B32	0,36	1.75	3.13
B33	0,54	7.13	0.47
B34	0,72	34.97	1.66
B35	0,90	41.25	0.73

Figura 26: Curvas Cinéticas para série B4, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,2 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Isopropanol}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$

Tabela 23: Parâmetros para Série B4, com $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,2 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Isopropanol}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$

	$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mmol L}^{-1}$	$1000 \cdot (1-R^2)$	$1000 \cdot (1-\alpha)^2$
B41	0,18	3.58	5.82
B42	0,36	5.27	2.02
B43	0,54	2.68	1.08
B44	0,72	22.70	4.58
B45	0,90	62.22	3.02

Figura 27: Curvas Cinéticas para série B5, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Isopropanol}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$

Tabela 24: Parâmetros para Série B5, com $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Isopropanol}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$

	$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mmol L}^{-1}$	$1000 \cdot (1-R^2)$	$1000 \cdot (1-\alpha)^2$
B41	0,18	1.18	0.17
B42	0,36	4.43	4.70
B43	0,54	2.19	2.13
B44	0,72	52.01	2.18
B45	0,90	97.36	3.14

Observando os dados de Tabela 20 a Tabela 24, podemos notar que, embora haja boa correspondência entre a simulação e os dados experimentais em baixas concentrações, conforme a concentração de ferro se torna mais alta, aumenta o desvio, principalmente para as concentrações de ferro acima de $0,6 \text{ mmol L}^{-1}$, onde freqüentemente encontramos um alto desvio para os valores de correlação. Através dos gráficos, verifica-se que estes desvios devem-se a falha do modelo em explicar a variação da concentração de ferro (III) nos intervalos de tempo intermediários, entre 20 e 100 segundos. Como esse efeito é pouco pronunciado quando a concentração de peróxido é da ordem de $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ e depois torna-se independente da concentração de peróxido, os dados sugerem que há alguma espécie no meio cuja reação é fortemente dependente da concentração de ferro(III), pois observa-se que a simulação normalmente consegue reproduzir a cinética durante os primeiros 10 segundos.

Entre as possíveis propostas estaria uma maior interação entre o radical cetila e ferro(III). Porém como podemos verificar pelos gráficos da Figura 28, a concentração de radical cetila é significativa apenas nos primeiros instantes, onde há uma alta produção de radical hidroxila. Rapidamente a concentração de radical cetila torna-se estacionária com concentrações da ordem de $10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$.

Não foi possível encontrar um valor ótimo para as constantes de velocidade que explicasse satisfatoriamente o conjunto de dados experimentais em altas concentrações de ferro.

Figura 28: Efeito da variação de peróxido sobre a concentração de radical cetila, conforme obtido pelas simulações.

4.2.c Série C: Sistema Ferro:Peróxido:Água:H₂DTBCat

Nos experimentos da série C, acompanhou-se a influencia da adição de 0,1 mmolL⁻¹ de HDTBCat a solução de ferro – peróxido. A faixa de concentração para o peróxido variou de 0,2 mmolL⁻¹ a 1,5 mmolL⁻¹ e para o ferro(II) houve variação de 0,2 a 0,8 mmolL⁻¹.

O H₂DTBCat foi escolhido por ser um derivado do catecol capaz de reagir conforme o ciclo de Hamilton e por ter menor tendência a formar polifénóis em meio rico em radical hidroxila.

Na Figura 29 apresentamos os espectros de absorção para os primeiros 15 segundos do experimento C11, onde observamos diversos eventos ocorrendo durante a evolução da reação: formação de ferro(III), principalmente nos comprimentos de onda de 300 e 250 nm, formação do complexo FeDTBCat⁺ em 400nm e formação da o-benzoquinona correspondente em 370 nm.

Na Figura 30 apresentamos uma comparação entre os três sistemas apresentados: na ausência de substrato, na presença de 0,1 mmol de isopropanol e na presença de 0,1 mmolL⁻¹ de H₂DTBCat. Nota-se que há uma maior inibição da formação de Fe^{III}, e também o aspecto geral da curva é modificado.

Figura 29: Espectro de absorção experimento C11: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,33 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{FeSO}_4] = 0,18 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{DTBCat}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, 20°C , $l = 0,1$

Figura 30 Comparação entre a reação de $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,33 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{FeSO}_4] = 0,18 \text{ mmol L}^{-1}$, 20°C , $l = 0,1$: (×) na ausência de substratos; (▲) na presença de 0,1 mmol de isopropanol e (—) na presença de 0,1 mmol de H_2DTBCat .

O ferro(III) formado pela oxidação do peróxido reage com H_2DTBCat , estabelecendo um equilíbrio rápido, formando o complexo FeDTBCat^+ , que decompõe a uma taxa moderada, formando o radical semiquinona. Este, por sua vez, reage rapidamente, formando a benzoquinona correspondente e regenerando Fe(II) , que retorna para a reação de Fenton. A benzoquinona formada reage com o radical hidroperoxila do meio, regenerando a semiquinona e estabelecendo um ciclo catalítico para o conjunto $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$. O efeito líquido dessa catálise é o acentuado aumento da decomposição de peróxido, favorecendo a produção de radicais hidroxila.

Experimentalmente, verifica-se o aparecimento de bolhas de gás nas paredes do vaso reacional, fato que não é visível nos sistemas anteriores. Portanto o modelo contendo H_2DTBCat deve contemplar uma maior evolução de gás, que é atribuído à maior formação de O_2 .

Na tabela 25, apresentamos um conjunto de reações similares a descrita na literatura para a intervenção do catecol na reação de Fenton. Estas reações são adicionadas ao conjunto de reações da série A. A partir deste conjunto, obtemos as simulações para os dados experimentais da série C. Nos gráficos de **Figura 31** a **Figura 33**, apresentamos os dados de simulação comparados com os dados experimentais.

Tabela 25: Reações dos compostos derivados do catecol

nº	Reações dos compostos derivados do catecol (RC)	k / s ⁻¹ ou L mol ⁻¹ s ⁻¹
RC.32	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{DTBCat} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{DTBCat})^+ + 2 \text{H}^+$	k ₃₂ = 600 k ₋₃₂ = 400
RC.33	$\text{Fe}(\text{DTBCat})^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{HDTBSQ}^\bullet$	k ₃₃ = 30 k ₋₃₃ = 0,1
RC.34	$\text{HDTBSQ}^\bullet + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{DTBQ}$	k ₃₄ = 4·10 ⁵
RC.35	$\text{DTBQ} + \text{HOO}^\bullet \longrightarrow \text{HDTBSQ} + \text{O}_2$	k ₃₅ = 1·10 ⁹
RC36	$\text{HDTSQ}^\bullet + \text{HO}^\bullet \longrightarrow \text{DTBQ} + \text{HO}^-$	k ₃₆ = 1·10 ⁹

Figura 31: Curvas Cinéticas para série C1, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,33 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{DTBCat}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ Tabela 26: Parâmetros para série C1, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,33 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{DTBCat}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$

	[Fe ²⁺] / mmol L ⁻¹	1000 · (1-R ²)	1000 · (1-α) ²
C11	0.20	43,07	13,87
C12	0.36	63,14	3,32
C13	0.54	87,57	1·10 ⁻⁴
C14	0.69	80,80	0,42
C15	0.76	108,90	4,18

Figura 32: Curvas Cinéticas para série C2, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,45 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{DTBCat}] = 0,14 \text{ mmolL}^{-1}$

Tabela 27: Parâmetros para série C2, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,45 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{DTBCat}] = 0,14 \text{ mmolL}^{-1}$

	$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mmolL}^{-1}$	$1000 \cdot (1-R^2)$	$1000 \cdot (1-\alpha)^2$
C21	0,21	58,77	20,19
C22	0,41	37,81	0,27
C23	0,52	99,53	13,03
C24	0,71	82,22	36,67
C25	1,0	59,00	111,82

Figura 33 : Curvas Cinéticas para série C3, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,6 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{DTBCat}] = 0,1 \text{ mmolL}^{-1}$

Tabela 28 : Parâmetros para série C3, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,6 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{DTBCat}] = 0,1 \text{ mmolL}^{-1}$

	$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mmolL}^{-1}$	$1000 \cdot (1-R^2)$	$1000 \cdot (1-\alpha)^2$
C51	0,18	81,76	30,60
C52	0,36	111,56	10,23
C53	0,43	152,76	11,40
C54	0,67	60,24	16,71
C55	0,90	53,99	55,20

Figura 34 Curvas Cinéticas para série C4, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,1 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{DTBCat}] = 0,1 \text{ mmolL}^{-1}$

Tabela 29 : Parâmetros para série C4, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,1 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{DTBCat}] = 0,1 \text{ mmolL}^{-1}$

	$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mmolL}^{-1}$	$1000 \cdot (1-R^2)$	$1000 \cdot (1-\alpha)^2$
C41	0.18	2.71	0.77
C42	0.36	3.33	3.96
C43	0.52	11.37	11.06
C44	0.67	23.01	5.39
C45	0.90	37.48	0.71

Figura 35: Curvas Cinéticas para série C5, $[H_2O_2]_0 = 1.5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[H_2DTBCat] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$

Tabela 30 : Parâmetros para série C5, $[H_2O_2]_0 = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[H_2DTBCat] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$

	$[Fe^{2+}] / \text{mmol L}^{-1}$	$1000 \cdot (1-R^2)$	$1000 \cdot (1-\alpha)^2$
C51	0.20	4.85	0.17
C52	0.45	1.54	0.52
C53	0.54	29.52	6.09
C54	0.69	55.19	17.37
C55	0.90	46.31	14.98

Observamos que os resultados da simulação apresentam baixa qualidade, com grandes desvios do esperado. Verificamos que em muitos casos os valores da simulação estão muito abaixo do esperado ou a curva apresenta formato diverso do obtido experimentalmente, indicando que o modelo não abrange a complexidade do sistema.

Inspeção visual das curvas experimentais comparadas às simuladas, sugere que há uma reação que se torna importante no intervalo do 10º a 20º segundo. A espécie ativa desta reação deve estar relacionada a altas concentrações de ferro e peróxido, e que não é relevante na ausência de H₂DTBCat.

Propõe-se que a etapa que pode contribuir nestas condições seja a formação e reação do íon ferril FeO²⁺, que é estabilizado pela presença de H₂DTBCat. A reação global, que inclui a formação de íon ferril, pode ser descrita pela reação 59.

FeOH²⁺. A partir desta premissa, sugere-se que, enquanto as reações de decomposição dos complexos ferro-peroxo (RI12 e RI13) são lentas, na presença de H₂DTBCat, há possibilidade de formação de um intermediário que favoreça a formação do íon ferril, que reage rapidamente, oxidando H₂DTBCat.

Deste modo, a reação 59 proposta, é composta de três etapas: (a) etapa lenta de formação do complexo intermediário 16; (b) etapa rápida de transferência de oxigênio do anion peróxido para o íon metálico, estabilizado pelo complexo com o

catecol, formando a espécie Fe^{IV} ou ferril; (c) etapa rápida de transferência de elétron do catecol para o íon ferril, formando a DTBQ e liberando o Fe^{III} .

16

A partir da proposta da reação 59, incluímos no modelo a reação 60. Verificamos nas Figuras Figura 36 a Figura 40 abaixo que a inclusão desta etapa melhora significativamente a qualidade da simulação:

Figura 36: Curvas Cinéticas para Série modificada C1, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,33 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{DTBCat}] = 0,1 \text{ mmolL}^{-1}$

Tabela 31: Parâmetros para série C1 modificado, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,33 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{DTBCat}] = 0,1 \text{ mmolL}^{-1}$

	$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mmolL}^{-1}$	$1000 \cdot (1-R^2)$	$1000 \cdot (1-\alpha)^2$
C11	0.20	1,22	1,15
C12	0.36	3,51	1,80
C13	0.54	1,69	0,84
C14	0.69	0,47	0,01
C15	0.76	1,70	0,87

Figura 37: Curvas Cinéticas para Série modificada C2, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,45 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{DTBCat}] = 0,14 \text{ mmolL}^{-1}$

Tabela 32: Parâmetros para série C2 modificado, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,45 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{DTBCat}] = 0,14 \text{ mmolL}^{-1}$

	$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mmolL}^{-1}$	$1000 \cdot (1-R^2)$	$1000 \cdot (1-\alpha)^2$
C21	0,23	15,28	6,52
C22	0,45	3,33	6,90
C23	0,68	3,52	0,48
C24	0,90	33,88	74,37
C25	1,13	33,72	26,66

Figura 38: Curvas Cinéticas para Série modificada C3, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,6 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{DTBCat}] = 0,1 \text{ mmolL}^{-1}$

Tabela 33: Parâmetros para série C3 modificado, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,6 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{DTBCat}] = 0,1 \text{ mmolL}^{-1}$

	$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mmolL}^{-1}$	$1000 \cdot (1-R^2)$	$1000 \cdot (1-\alpha)^2$
C31	0.18	2.84	11.1
C32	0.36	0.99	0.65
C33	0.45	22.5	13.7
C34	0.68	26.3	20.1
C35	0.80	25.2	53.4

Figura 39 : Curvas Cinéticas para Série modificada C4, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,1 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{DTBCat}] = 0,1 \text{ mmolL}^{-1}$

Tabela 34: Parâmetros para série C4 modificado, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,1 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{DTBCat}] = 0,1 \text{ mmolL}^{-1}$

	$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mmolL}^{-1}$	$1000 \cdot (1-R^2)$	$1000 \cdot (1-\alpha)^2$
C41	0.18	2,71	0,77
C42	0.36	3,10	0,19
C43	0.52	6,68	0,33
C44	0.67	23,01	5,39
C45	0.90	38,05	19,11

Figura 40 : Curvas Cinéticas para Série modificada C5, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,5 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{DTBCat}] = 0,1 \text{ mmolL}^{-1}$

Tabela 35 : Parâmetros para série C5 modificado, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,5 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{DTBCat}] = 0,1 \text{ mmolL}^{-1}$

	$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mmolL}^{-1}$	$1000 \cdot (1-R^2)$	$1000 \cdot (1-\alpha)^2$
C51	0.20	12,71	4,40
C52	0.36	34,79	8,05
C53	0.54	11,18	0,88
C54	0.69	47,68	1,09
C55	0.76	118,21	4,72

Verifica-se que houve uma melhora significativa de qualidade das simulações, principalmente em baixas concentrações de ferro e peróxido. Porém, mesmo neste o sistema modificado, as simulações não captam todas as variações na formação de Fe^{III} nos conjuntos onde a concentração inicial de Fe^{II} e peróxido são mais altas, indicando que existem outras espécies que não estão listadas no modelo de simulação, que podem estar interagindo no meio.

Neste contexto, é importante frisar que a oxidação do H_2DTBCat pelo ataque do radical hidroxila pode gerar produtos de abertura de anel (ácidos carboxílicos insaturados, ácido oxálico, entre outros). Estes compostos podem afetar a cinética de produção de Fe^{III} (polifenóis, ou derivados de pirogalol, por exemplo) ou podem formar complexos estáveis com o ferro(III), como é o caso do oxalato, retirando-o do meio reacional, com coeficiente de absorção deslocado em relação ao comprimento de trabalho (300 nm) ou com valor de ϵ_{300} diverso do valor trabalhado.

Se esta avaliação for correta, a adição de um captador competitivo de $\text{HO}^\bullet$ deveria diminuir os desvios em concentrações altas de Fe^{III} e H_2O_2 . Com o intuito de testar esta hipótese, realizamos os experimentos da série D, em que adicionamos isopropanol como o captador de $\text{HO}^\bullet$.

4.2.d Série D: Sistema Ferro:Peróxido:Água:H₂DTBCat:Isopropanol

A série D engloba experimentos da reação de Fenton na presença de 0,1 mmolL⁻¹ de H₂DTBCat e 0,1 mmolL⁻¹ de isopropanol. A faixa de concentração para o peróxido variou de 0,2 mmolL⁻¹ a 1,5 mmolL⁻¹ e para o ferro(II) houve variação de 0,2 a 0,8 mmolL⁻¹,

Na Figura 41 apresentamos os espectros de absorção para os primeiros 15 segundos do experimento D11. Na Figura 42 temos uma comparação entre os quatro sistemas estudados.

Figura 41: Espectros de absorção para o experimento D11: $[H_2O_2]=0,3 \text{ mmolL}^{-1}$, $[Fe^{III}]=0,18 \text{ mmolL}^{-1}$, $[H_2DTBCat]=0,1 \text{ mmolL}^{-1}$, $[isopropanol]=0,1 \text{ mmolL}^{-1}$, 20°C e I = 0,1, pH = 3.

Figura 42 Comparação entre a reação de $[H_2O_2] = 0,33 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[FeSO_4] = 0,18 \text{ mmol L}^{-1}$, 20°C , $l = 0,1$: (×) na ausência de substratos; (▲) na presença de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de isopropanol, (—) na presença de $0,1 \text{ mmol}$ de $H_2DTBCat$; e (+) na presença de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de isopropanol e $H_2DTBCat$.

Para esta simulação, além do conjunto de reações abordadas nas series A, B e C(modificada), adicionamos duas etapas adicionais para as reações mistas (RM36, RM37), entre as espécies formadas pelas reações de Isopropanol e $H_2DTBCat$. Nos gráficos das Figuras **Figura 43** a **Figura 46**, apresentamos os dados de simulação comparados com os dados experimentais.

Tabela 36: Reações Mistas entre catecol e derivados de isopropanol (RM)

nº	Reações	k / (s ⁻¹ ou mol L s ⁻¹)
RM.36	$\text{CH}_3\overset{\text{OH}}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\text{CH}_3 + \text{HDTBS}\dot{\text{Q}} \longrightarrow \text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{DTBCat}$	k ₃₄ =1·10 ⁹
RM.37	$\text{CH}_3\overset{\text{OH}}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\text{CH}_3 + \text{DTBQ} \longrightarrow \text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{CH}_3 + \text{HDTBS}\dot{\text{Q}}$	k ₃₄ =1·10 ⁹

Figura 43: Curvas Cinéticas para série D1, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,3 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{DTBCat}] = 0,1 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{isopropanol}] = 0,1 \text{ mmolL}^{-1}$, 20°C , $I = 0,1$, $\text{pH} = 3$

Tabela 37: Parâmetros para série D1, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,3 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{DTBCat}] = 0,1 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{isopropanol}] = 0,1 \text{ mmolL}^{-1}$, 20°C , $I = 0,1$, $\text{pH} = 3$

	$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mmolL}^{-1}$	$1000 \cdot (1-R^2)$	$1000 \cdot (1-\alpha)^2$
D11	0,20	1,15	1,39
D12	0,33	1,68	8,13
D13	0,55	2,22	2,12
D14	0,80	0,96	0,01
D15	1,00	2,99	1,27

Figura 44: Curvas Cinéticas para série D2, $[H_2O_2]_0 = 0,4 \text{ mmol L}^{-1}$, $[H_2DTBCat] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Isopropanol] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, 20°C , $I = 0,1$, $\text{pH} = 3$

Tabela 38: Parâmetros para série D2, $[H_2O_2]_0 = 0,4 \text{ mmol L}^{-1}$, $[H_2DTBCat] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Isopropanol] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, 20°C , $I = 0,1$, $\text{pH} = 3$

	$[Fe^{2+}] / \text{mmol L}^{-1}$	$1000 \cdot (1-R^2)$	$1000 \cdot (1-\alpha)^2$
D21	0,16	3,83	3,36
D22	0,39	7,55	6,44
D23	0,55	5,61	13,27
D24	1,20	23,20	1,32
D25	1,50	27,20	15,40

Figura 45: : Curvas Cinéticas para série D3, $[H_2O_2]_0 = 0,6 \text{ mmol L}^{-1}$, $[H_2DTBCat] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Isopropanol] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, 20°C , $I = 0,1$, $pH = 3$

Tabela 39: Parâmetros para série D3, $[H_2O_2]_0 = 0,6 \text{ mmol L}^{-1}$, $[H_2DTBCat] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Isopropanol] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, 20°C , $I = 0,1$, $pH = 3$

	$[Fe^{2+}] / \text{mmol L}^{-1}$	$1000 \cdot (1-R^2)$	$1000 \cdot (1-\alpha)^2$
D31	0,16	30,33	5,50
D32	0,40	6,82	9,04
D33	0,55	36,18	11,05
D34	0,78	43,81	2,93
D35	0,84	29,76	0,23

Figura 46: Curvas Cinéticas para série D4, $[H_2O_2]_0 = 0,8 \text{ mmol L}^{-1}$, $[H_2DTBCat]_0 = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Isopropanol]_0 = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, 20°C , $I = 0,1$, $pH = 3$

Tabela 40: Parâmetros para série D4, $[H_2O_2]_0 = 0,8 \text{ mmol L}^{-1}$, $[H_2DTBCat] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Isopropanol] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, 20°C , $I = 0,1$, $pH = 3$

	$[Fe^{2+}] / \text{mmol L}^{-1}$	$1000 \cdot (1-R^2)$	$1000 \cdot (1-\alpha)^2$
D41	0,50	4,58	0,168
D42	0,92	43,3	11,07
D43	1,40	26,1	2,15
D44	1,80	18,1	29,3
D45	2,10	58,6	33,3

A partir das **Tabela 37** a **Tabela 40** e dos gráficos obtidos, verificamos que as simulações para este sistema apresentam uma boa qualidade, embora alguns experimentos sejam fortemente afetados pela grande dispersão das leituras de absorção nos experimentos D44 e D45, cujos valores estão fora do intervalo de linearidade do aparelho, com absorção acima de 1,1.

No sistema contendo isopropanol, os radicais orgânicos atuam como captadores de $\text{HO}^\bullet$, além de fonte de captação de O_2 do ambiente. Estas etapas são importantes no modelo misto, pois:

(a) retirando o excesso de $\text{HO}^\bullet$ do meio, a produção de Fe^{III} se torna mais controlada, sem grandes variações na taxa de formação deste quando há excesso de peróxido e ferro(II). O destino principal do radical hidroxila é a reação de oxidação de ferro(II) (R115), sem a oxidação desnecessária do catalisador de Hamilton;

(b) no sistema Fenton catalisado pelo ciclo de Hamilton, o principal destino do radical hidroperoxila é a redução da benzoquinona ao radical semiquinona. Com a inclusão de radicais organoperoxila, temos uma concentração estacionária de semiquinona mais alta.

Devido a esses efeitos, em uma aplicação prática da reação de Fenton para oxidar compostos orgânicos, as concentrações destes e de peróxido devem ser muito baixas quando o meio contem espécies que podem agir como catalisadores no ciclo de Hamilton.

Para um melhor refinamento do modelo, teria sido interessante acompanhar a cinética de decomposição de H_2O_2 em tempo real. Porém, devido às dificuldades

inerentes ao sistema e ao curto intervalo de tempo de cada experimento, não foram encontrados métodos disponíveis capazes de atender aos quesitos necessários de confiabilidade e de rápido tempo de resposta.

5 Conclusões

A partir do uso de um modelo simples, desenvolvido usando reações e constantes de velocidades obtidas da literatura, foi possível obter, com sucesso, simulações da cinética do conjunto de reações de Fenton entre ferro(II) e H_2O_2 durante os 150 segundos iniciais.

Como substrato orgânico padrão, utilizou-se isopropanol, cujas reações são conhecidas. O modelo inicial, modificado para incluir as reações do isopropanol, forneceu simulações da cinética da reação de Fenton capaz de explicar os dados experimentais satisfatoriamente.

O modelo cinético da reação de Fenton foi modificado para incluir as reações entre H_2DTBCat e espécies de ferro(II/III), para as quais constantes de equilíbrio e o coeficiente de absorção molar do complexo de H_2DTBCat com ferro(III) foram obtidas experimentalmente. Este modelo modificado não foi satisfatório, pois variando-se as velocidades para as reações RC32 a RC34, não foi possível encontrar um ajuste adequado dos dados experimentais. Consideramos, então, a possibilidade da participação de uma etapa envolvendo a formação do íon ferril, estabilizado por complexação com o H_2DTBCat .

A inclusão desta nova etapa melhorou significativamente a qualidade das simulações em meios contendo concentrações baixas de ferro e peróxido. No entanto, mesmo o modelo modificado não captou toda complexidade do sistema em altas concentrações destes reagentes.

Finalmente, para um sistema de Hamilton contendo isopropanol como substrato e H_2DTBCat como o catalisador, o modelo completo forneceu um conjunto de simulações que descreveram adequadamente o sistema, embora ainda falhe nas concentrações mais altas de peróxido e ferro.

Os dados para estes últimos dois sistemas sugerem que as falhas do modelo em altas concentrações de ferro(II) e H_2O_2 se devem à rápida degradação do H_2DTBCat nestas condições, com a subsequente interação dos compostos de degradação de H_2DTBCat com o Fe^{III} , que altera a cinética do sistema.

6. Bibliografia

1. Fenton, H.H.; *"Oxidation of tartaric acid in presence of iron"*. J. Chem. Soc., 1894. **65**: p. 889.
2. Goldstein, S.; Meyerstein, D.; Czapski, G.; *"The Fenton Reagents"*. Free Radical Biology and Medicine, 1993. **15**(4): p. 435-445.
3. Walling, C.; *"Fentons Reagent Revisited"*. Accounts of Chemical Research, 1975. **8**(4): p. 125-131.
4. Neyens, E.; Baeyens, J.; *"A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique"*. Journal of Hazardous Materials B, 2003. **98**: p. 33-50.
5. Bray, W.C.; Gorin, M.H.; *"Ferryl ion, a compound of tetravalent iron"*. Journal of the American Chemical Society, 1932. **54**: p. 2124-2125.
6. Haber, F.; Weiss, J.; *"On the catalysis of hydroperoxide"*. Naturwissenschaften, 1932. **20**: p. 948-950.
7. Koppenol, W.H.; Butler, J.; Vanleeuwen, J.W.; *"Haber-Weiss Cycle"*. Photochemistry and Photobiology, 1978. **28**(4-5): p. 655-660.
8. Uri, N.; *"Inorganic Free Radicals in Solution"*. Chemical Reviews, 1952. **50**(3): p. 375-454.
9. Kolthoff, I.M.; Medalia, A.I.; *"The Reaction between Ferrous Iron and Peroxides .I. Reaction with Hydrogen Peroxide in the Absence of Oxygen"*. Journal of the American Chemical Society, 1949. **71**(11): p. 3777-3783.
10. Barb, W.G.; Baxendale, J.H.; George, P.; Hargrave, K.R.; *"Reactions of Ferrous and Ferric Ions with Hydrogen Peroxide .I. The Ferrous Ion Reaction"*. Transactions of the Faraday Society, 1951. **47**(5): p. 462-500.
11. Baxendale, J.H.; Evans, M.G.; Park, G.S.; *"The Mechanism and Kinetics of the Initiation of Polymerisation by Systems Containing Hydrogen Peroxide"*. Transactions of the Faraday Society, 1946. **42**(3-4): p. 155-169.
12. George, P.; Irvine, D.H.; *"Possible Structure for the Higher Oxidation State of Metmyoglobin"*. Biochemical Journal, 1955. **60**(1-4): p. 596-604.

13. George, P.; *"The Specific Reactions of Iron in Some Hemoproteins"*. Advances in Catalysis, 1952. **4**: p. 367-428.
14. George, P.; Irvine, D.H.; *"The Reaction between Metmyoglobin and Hydrogen Peroxide"*. Biochemical Journal, 1952. **52**(4): p. 511-517.
15. Uyeda, M.; Peisach, J.; *"Ultraviolet Difference Spectroscopy of Myoglobin - Assignment of pK_a Values of Tyrosyl Phenolic Groups and the Stability of the Ferryl Derivatives"*. Biochemistry, 1981. **20**(7): p. 2028-2035.
16. Lewis-Ballester, A.; Batabyal, D.; Egawa, T.; Lu, C.Y.; Lin, Y.; Marti, M.A.; Capece, L.; Estrin, D.A.; Yeh, S.R.; *"Evidence for a ferryl intermediate in a heme-based dioxygenase"*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2009. **106**(41): p. 17371-17376.
17. Witt, S.N.; Blair, D.F.; Chan, S.I.; *"Chemical and Spectroscopic Evidence for the Formation of a Ferryl FeO^{2+} Intermediate During Turnover of Cytochrome-C-Oxidase"*. Journal of Biological Chemistry, 1986. **261**(18): p. 8104-8107.
18. Wikstrom, M.; Morgan, J.E.; *"The Dioxygen Cycle - Spectral, Kinetic, and Thermodynamic Characteristics of Ferryl and Peroxy Intermediates Observed by Reversal of the Cytochrome-Oxidase Reaction"*. Journal of Biological Chemistry, 1992. **267**(15): p. 10266-10273.
19. Groves, J.T.; Vanderpu.M; *"Stereospecific Aliphatic Hydroxylation by an Iron-Based Oxidant"*. Journal of the American Chemical Society, 1974. **96**(16): p. 5274-5275.
20. Hamilton, G.A.; Hanifin, J.W.; Friedman, J.P.; *"Hydroxylation of Aromatic Compounds by Hydrogen Peroxide in Presence of Catalytic Amounts of Ferric Ion and Catechol . Product Studies Mechanism and Relation to Some Enzymic Reaction"*. Journal of the American Chemical Society, 1966. **88**(22): p. 5269-&.
21. Kusic, H.; Koprivanac, N.; Bozic, A.L.; Selanec, I.; *"Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study"*. Journal of Hazardous Materials, 2006. **136**(3): p. 632-644.
22. Pignatello, J.J.; Huston, P.L.; *"Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photoassisted Fenton Reaction."* Water Res, 1999. **33**: p. 1238-1246.
23. Baerends, E.J.; Ensing, B.; Buda, F.; *"Fenton-like Chemistry in Water: Oxidation Catalysis By $Fe(III)$ and H_2O_2 "*. J. Phys. Chem. A, 2003. **107**: p. 5722 - 2731.

24. Barb, W.G.; Baxendale, J.H.; George, P.; Hargrave, K.R.; *"Reactions of Ferrous and Ferric Ions with Hydrogen Peroxide .2. The Ferric Ion Reaction"*. Transactions of the Faraday Society, 1951. **47**(6): p. 591-616.
25. Pignatello, J.J.; Oliveros, E.; MacKay, A.; *"Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry"*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2006. **36**(1): p. 1-84.
26. Le Truong, G.; De Laat, J.; Legube, B.; *"Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂"*. Water Research, 2004. **38**(9): p. 2384-2394.
27. Bielski, B.H.J.; Allen, A.O.; *"Mechanism of Disproportionation of Superoxide Radicals"*. Journal of Physical Chemistry, 1977. **81**(11): p. 1048-1050.
28. Duesterberg, C.K.; Cooper, W.J.; Waite, T.D.; *"Fenton-mediated oxidation in the presence and absence of oxygen"*. Environmental Science & Technology, 2005. **39**(13): p. 5052-5058.
29. Kwan, W.P.; Voelker, B.M.; *"Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite"*. Environmental Science & Technology, 2002. **36**(7): p. 1467-1476.
30. Kang, N.; Lee, D.S.; Yoon, J.; *"Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols"*. Chemosphere, 2002. **47**(9): p. 915-924.
31. Walling, C.; Weil, T.; *"Ferric Ion Catalyzed Decomposition of Hydrogen-Peroxide in Perchloric-Acid Solution"*. International Journal of Chemical Kinetics, 1974. **6**(4): p. 507-516.
32. Weinstein, J.; Bielski, B.H.J.; *"Kinetics of the Interaction of HO₂ and O₂ - Radicals with Hydrogen-Peroxide : Haber-Weiss Reaction"*. Journal of the American Chemical Society, 1979. **101**(1): p. 58-62.
33. Sehested, K.; Rasmussen, O.; Fricke, H.; *"Rate Constants of OH with HO₂, O₂⁻ and H₂O₂⁺ from Hydrogen Peroxide Formation in Pulse-Irradiated Oxygenated Water"*. Journal of Physical Chemistry, 1968. **72**(2): p. 626-&.
34. Byrne, R.H.; Luo, Y.R.; Young, R.W.; *"Iron hydrolysis and solubility revisited: observations and comments on iron hydrolysis characterizations"*. Marine Chemistry, 2000. **70**(1-3): p. 23-35.

35. Gallard, H.; De Laat, J.; Legube, B.; *"Spectrophotometric Study of the Formation of Iron(III)-HydroperoxyComplexes in Homogeneous Aqueous Solutions"*. Water Res, 1999. **33**(13): p. 2979-2936.
36. De Laat, J.; Gallard, H.; *"Catalytic Decompositon of HydrogenPeroxide by Fe(III) in Homogeneous Aqueous Solution Mechanism and Kinetic Modeling."* Environ. Sci. Technol, 1999. **33**: p. 2726 - 2732.
37. Houghton, E.A.; Nicholas, K.M.; *"In vitro reactive oxygen species production by histatins and copper(I,II)"*. Journal of Biological Inorganic Chemistry, 2009. **14**(2): p. 243-251.
38. Buxton, G.V.; Greenstock, C.L.; Helman, W.P.; Ross, A.B.; *"Critical-Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen-Atoms and Hydroxyl Radicals (OH/O⁻) in Aqueous-Solution"*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988. **17**(2): p. 513-886.
39. Alam, M.S.; Rao, B.S.M.; Janata, E.; *"HO Reactions With Aliphatic Alcohols: Evalution of Kinetics by Direct Optical Absortion Measurement. A pulse Radiolysis Study."* Radiation Physics and Chemistry, 2003. **67**: p. 723 -728.
40. Herrmann, H.; *"Kinetics of Aqueous Phase Reactions Relevant for Atmospheric Chemistry"*. Chemical Reviews, 2003. **103**: p. 4691 - 4716.
41. Sawyer, D.T.; Valentine, J.S.; *"How Super Is Superoxide"*. Accounts of Chemical Research, 1981. **14**(12): p. 393-400.
42. Sun, Y.; Pignatello, J.J.; *"Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV"*. Environ. Sci. Technol, 1993. **27**: p. 304-310.
43. Haber, F.; Willstätter, R.; Chem Ber, 1931. **64**(2844).
44. Behar, D.; Czapski, G.; Rabani, J.; Dorfman, L.M.; Schwarz, H.A.; *"Acid Dissociation Constant and Decay Kinetics of Perhydroxyl Radical"*. Journal of Physical Chemistry, 1970. **74**(17): p. 3209-&.
45. Perez-Benito, J.F.; *"Iron(III)-Hydrogen Peroxide Reaction: Kinetic Evidence of a Hydroxyl-Mediated Chain Mechanism"*. J. Phys. Chem. A, 2004. **108**: p. 4853-4858.
46. Lofts, S.; Tipping, E.; Hamilton-Taylor, J.; *"The Chemical Speciation of Fe(III) in Freshwaters"*. Aquatic Geochemistry, 2008. **14**(4): p. 337-358.

47. Stefansson, A.; *"Iron(III) hydrolysis and solubility at 25 degrees C"*. Environmental Science & Technology, 2007. **41**(17): p. 6117-6123.
48. Pham, A.N.; Rose, A.L.; Feitz, A.J.; Waite, T.D.; *"Kinetics of Fe(III) precipitation in Aqueous Solutions at pH 6,0-9,5 and 25°C"*. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2006. **70**: p. 640-650.
49. Morgan, B.; Lahav, O.; *"The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O₂ in aqueous solution - basic principles and a simple heuristic description"*. Chemosphere, 2007. **68**(11): p. 2080-2084.
50. De Laat, J.; Le Truong, G.; *"Kinetics and Modeling of the Fe(III)/H₂O₂ System in presence of Sulfate in Acidic Aqueous Solutions"*. Environ. Sci. Technol, 2005. **39**: p. 1811-1818.
51. Millero, F.J.; Pierrot, D.; *"The activity coefficients of Fe(III) hydroxide complexes in NaCl and NaClO₄ solutions"*. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2007. **71**(20): p. 4825-4833.
52. Lopes, L.; De Laat, J.; Legube, B.; *"Charge Transfer of Iron(III) Monomeric and Oligomeric Aqua Hydroxo Complexes: Semiempirical Investigation into Photoactivity"*. Inorganic Chemistry, 2002. **41**(9): p. 2505-2517.
53. Byrne, R.H.; Yao, W.S.; Luo, Y.R.; Wang, B.; *"The dependence of Fe-III hydrolysis on ionic strength in NaCl solutions"*. Marine Chemistry, 2005. **97**(1-2): p. 34-48.
54. Ruppert, G.; Bauer, R.; Heisler, G.; *"The photo-Fenton reaction - an effective photochemical wastewater treatment process."* j. Photochem Photobiol, A: Chem, 1993. **73**: p. 75-78.
55. Huang, C.P.; Dong, C.; Zhonghung, T.; *"Advanced Chemical Oxidation: Its Present role and potential future in hazardous waste treatment"*. Waste Management, 1993. **13**: p. 361-377.
56. Gozzo, F.; *"Radical and Non-Radical Chemistry of the Fenton-Like Systems in the presence of Organic Substrates"*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001. **171**(1): p. 1-22.
57. Masarwa, A.; Rachmilovich-Calis, S.; Meyerstein, N.; Meyerstein, D.; *"Oxidation of organic substrates in aerated aqueous solutions by the Fenton reagent"*. Coordination Chemistry Reviews, 2005. **249**(17-18): p. 1937-1943.

58. Chen, R.Z.; Pignatello, J.J.; *"Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds"*. Environmental Science & Technology, 1997. **31**(8): p. 2399-2406.
59. Mentasti, E.; Pelizzet, E.; *"Reactions between Iron(III) and Catechol (O-Dihydroxybenzene) .1. Equilibria and Kinetics of Complex-Formation in Aqueous Acid Solution"*. Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions, 1973(23): p. 2605-2608.
60. Mentasti, E.; Pelizzet, E.; Saini, G.; *"Reactions between Iron(III) and Catechol (O-Dihydroxybenzene) .2. Equilibria and Kinetics of Redox Reaction in Aqueous Acid Solution"*. Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions, 1973(23): p. 2609-2614.
61. Nematollahi, D.; Shayani-Jan, H.; *"Electrochemical Oxidation of 3,5-di-tert-butylcatechol: synthesis and characterization of the formed ortho-benzoquinone derivative"*. Electrochimica Acta, 2006. **51**: p. 6384-6388.
62. Hoops, S.; Sahle, S.; Gauges, R.; Lee, C.; Pahle, J.; Simus, N.; Singhal, M.; Xu, L.; Mendes, P.; Kummer, U.; *"COPASI- A COMplex PATHway SIMulator"*. Bioinformatics, 2006. **22**(24): p. 3067-3074.
63. Tyson, C.A.; Martell, A.E.; *"Equilibria of Metal Ions With Pyrocatechol and 3,5-Di-tert-Butylpyrocatechol."* Journal of American Chemical Society, 1969. **90**: p. 3379-3386.
64. Machulek, A.; Moraes, J.E.F.; Okano, L.T.; Silverio, C.A.; Quina, F.H.; *"Photolysis of ferric ions in the presence of sulfate or chloride ions: implications for the photo-Fenton process"*. Photochemical & Photobiological Sciences, 2009. **8**(7): p. 985-991.
65. Simic, M.; Hayon, E.; *"Comparison between Electron-Transfer Reactions from Free-Radicals and Their Corresponding Peroxy Radicals to Quinones"*. Biochemical and Biophysical Research Communications, 1973. **50**(2): p. 364-369.
66. Kosobutskii, V.S.; *"Structure and reactions of carbon-centered alpha-oxo(Oxo)radicals"*. High Energy Chemistry, 2006. **40**(5): p. 277-295.