UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

**ESTUDOS MECANÍSTICOS DA ORIGEM DA INIBIÇÃO
DA REAÇÃO FOTO-FENTON POR ÍONS CLORETO**

Amilcar Machulek Junior

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

Orientador: Prof. Dr. Frank Herbert Quina

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
30 / 01 / 2007

Autorizo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, por processos fotocopiadores.

Assinatura: _____

Data: 09 / 03 / 2007

A minha esposa Lucimar
pelo incentivo e apoio em
momentos importantes.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Frank Herbert Quina pela orientação e atenção dispensada ao longo deste trabalho.

Aos colegas de laboratório do Grupo de Fotoquímica, Paulo, Celize, Chang, Mafê, Nara, Fernando, Adilson, Profa. Dra. Carolina, Débora e Dona Vanda.

Aos colegas do Semi-Industrial, Leidi, Anita, Jeane, Douglas, Katia, Cintia, Antônio Carlos, Yuri, Fernanda, Cláudia Larini, Airton, Fulvia, Prof. Dr. Galo e Prof. Dr. Guardani.

A Carminha, secretária do LSCP – Enga. Química USP.

Ao Prof. Dr. José Ermirio pelo companheirismo e auxílio prestado.

Ao Prof. Dr. Claudio Augusto Oller do Nascimento pelo incentivo e apoio.

A Profa Dra. Monica C. Gonzalez do INIFTA – Universidade Nacional de La Plata – Argentina, pela orientação durante o doutorado Sandwich.

Ao Prof. Dr. André M. Braun e a Profa. Dra. Esther Oliveros do Engler-Bunte-Institut da Universidade de Karlsruhe – Alemanha pelas inúmeras discussões durante o doutorado Sandwich.

Ao IQ e ao LSCP/Semi-Industrial pela infra-estrutura.

A CAPES-CEPEMA, SECyt (Argentina) e ao DAAD (Alemanha) pelas bolsas e suporte financeiro.

Índice

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas	x
Resumo	xi
Abstract	xii
1. Introdução.....	1
1.1. A importância dos radicais livres e das espécies oxidantes relacionadas.....	1
1.1.1. Presença em águas naturais.....	1
1.1.2. A utilização dos radicais em processos de purificação de águas ..	2
1.1.3. As características do radical hidroxila	3
1.1.4. Reações de abstração de H.....	4
1.1.5. Reações de adição.....	5
1.2. Reações de Fenton e foto-Fenton	6
1.3. Mecanismo de Fenton não clássico: a formação de espécies de Fe(IV)	10
1.4. A especiação do Ferro e seus efeitos na reatividade.....	14
1.4.1. Propriedades fotoquímicas dos hidróxi-complexos de Fe(III) de baixo peso molecular.....	15
1.4.2. Fotorredução do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	16
1.4.3. Fotorredução do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	16
1.4.4. Fotorredução do complexo $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	18
1.4.5. Fotorredução do complexo $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	18
1.4.6. Influência de íons	18

2. Objetivos.....	22
3. Parte Experimental.....	23
3.1. Equipamentos utilizados.....	23
3.2. Reagentes	23
3.3. Preparo das soluções dos efluentes modelo	24
3.4. Fotólise dos complexos de cloreto férrico por pulso de laser	25
3.5. Estudos cinéticos da reação do FeO^{2+} com o fenol na ausência e na presença de íons cloreto.	26
3.6. Procedimento geral para os experimentos de fotodegradação.	27
3.6.1. Procedimento geral para análise por HPLC dos intermediários formados	30
4. Resultados e Discussão	32
4.1. Fenol como composto modelo.....	32
4.2. Fotodegradação do Fenol em solução aquosa.....	34
4.3. Estudos cinéticos da reação entre o FeO^{2+} e fenol na ausência e na presença de íons cloreto.	39
4.4. Experimentos de fotodegradação do íon complexo ferrioxalato	41
4.5. Estudo por fotólise por pulso de laser da etapa fotoquímica da reação de foto-Fenton na presença de íon cloreto.....	43
4.6. Experimentos de fotodegradação do fenol e da gasolina com controle do pH.....	57
4.7. Os principais intermediários formados durante a degradação foto- Fenton do fenol.	59
5. Conclusões.....	67
6. Referências Bibliográficas	69

7. Apêndice	86
7.1. Cinética mista de primeira e segunda ordem.	86
7.2. Actinometria de ferrioxalato de reatores fotoquímicos.....	91
7.3. Equações diferenciais usando as equações da Tabela 2 e o método Runge-Kutta para a integração das mesmas.	97
7.4. Fotólise no ultravioleta de vácuo de uma solução aquosa de 2,4- xilidina.	100
7.4.1. Preparo das amostras de 2,4-xilidina para análise por GCMS..	101
7.4.2. Variação da concentração da 2,4-xilidina durante o tempo de irradiação.....	102

Lista de Figuras

Figura 1 - Mecanismos da reação térmica de Fenton não clássica [38].....	13
Figura 2 - Distribuição das principais espécies de Fe^{3+} calculadas em função do pH ($[\text{Fe}^{3+}] = 0,5 \text{ mM}$ e força iônica 1,0) com o auxílio do programa de especiação de domínio público Hydra (http://web.telia.com/~15651596/), usando as constantes de equilíbrio do programa. Espécies insolúveis não foram incluídas no cálculo.	15
Figura 3 - Distribuição das principais espécies de Fe^{3+} , na presença de 0,5 M NaCl, calculadas em função do pH ($[\text{Fe}^{3+}] = 0,5 \text{ mM}$ e força iônica 1,0) com o auxílio do programa de especiação de domínio público Hydra (http://web.telia.com/~15651596/), usando as constantes de equilíbrio do programa. Espécies insolúveis não foram incluídas no cálculo.....	19
Figura 4 - Sistema de fotólise por pulso de um laser de Nd:YAG, excitando com a terceira harmônica (355 nm) e monitorando com uma lâmpada de arco de xenônio.....	25
Figura 5 - Esquema do reator fotoquímico de bancada.	29
Figura 6 - Reator Carrosel equipado com quatro lâmpadas de luz negra de 8 W cada (Modelo Sylvania BL 350 com comprimento de onda de emissão máximo em 356 nm).	30
Figura 7 - Mecanismo proposto para oxidação do fenol pelos reagentes de Fenton [94].....	33

- Figura 8** - Efeito do pH do meio e da presença de íons cloreto na degradação de 12 mM de fenol pela reação de foto-Fenton iniciada por 200 mM H_2O_2 e 0,5 mM Fe^{2+} . Sem controle do pH: $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 1,0 (●) ou 3,0 (Δ) na ausência de íon cloreto, $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 3,0 na presença de 0,5 M de cloreto (■) e o pH mantido em 3,0 durante toda a reação na ausência de íon cloreto (○)..... **35**
- Figura 9** - Variação do pH do meio reacional durante a degradação de 12 mM de fenol pelo processo foto-Fenton (200 mM H_2O_2 e 0,5 mM Fe^{2+}), na ausência (●) e na presença (□) de 0,5 M NaCl. **36**
- Figura 10** - Efeito de íons cloreto na degradação térmica de Fenton de 12 mM de fenol iniciada com 200 mM H_2O_2 e 0,5 mM de íons ferro. Íons ferro adicionados como Fe(II) em: $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 1,0 na ausência (●) e na presença (○) de 0,5 M de NaCl e $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 3,0 não controlado, na ausência (□) e na presença (■) de 0,5 M de NaCl. Íons ferro adicionados como Fe(III) em $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 3,0, não controlado na ausência de NaCl (Δ). **37**
- Figura 11** - Dependência da constante de velocidade observada para o decaimento dos íons FeO^{2+} , k_{obs} , na concentração do fenol na ausência (●) e na presença (Δ) de NaCl 0,1 M. O gráfico inserido mostra o decaimento do FeO^{2+} na ausência e na presença de fenol $2,75 \times 10^{-4}$ M. **41**
- Figura 12** - Efeito da adição de NaCl na taxa de formação de Fe^{2+} durante a fotólise (intensidade incidente 3×10^{-10} Eins/s) de uma solução 0,0060 M de ferrioxalato de potássio em 0,1 M de H_2SO_4 na ausência (●) ou na presença de 0,25 M (Δ) ou 0,5 M (▼) NaCl. **42**

- Figura 13** - Efeito da adição de NaCl no desaparecimento do carbono orgânico total durante a fotólise (intensidade incidente 3×10^{-10} Eins/s) de uma solução 0,0060 M de ferrioxalato de potássio em 0,1 M de H_2SO_4 na ausência (●) ou na presença de 0,5 M (Δ) de NaCl. 42
- Figura 14** - Espectros de absorção diferencial do transiente ($\text{Cl}_2^{\bullet-}$) obtidos pela fotólise dos complexos de cloreto de ferro(III) medidos imediatamente (●) e 15 μs (○) depois do pulso do laser ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$). $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3] = 0,5 \text{ mM}$, $[\text{Cl}^-] = 0,5 \text{ M}$, força iônica 1,0 e pH 1,0. O gráfico inserido mostra o decaimento do transiente, monitorado em $\lambda = 340 \text{ nm}$ 44
- Figura 15** - Dependência da constante de velocidade de primeira ordem, k_1 , para o decaimento do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (gerado por fotólise por pulso de laser a 355 nm de uma solução 0,5 mM de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ em 0,5 M de NaCl em pH 1,0 e força iônica 1,0, ajustada com $\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4$) em função da concentração de fenol. 46
- Figura 16** - Dependência da constante de velocidade de primeira ordem, k_1 , para o decaimento do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (gerado por fotólise por pulso de laser a 355 nm de uma solução 0,5 mM de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ em 0,5 M de NaCl em pH 1,0 e força iônica 1,0, ajustada com $\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4$) em função da concentração de Fe^{2+} 47
- Figura 17** - Absorção diferencial do transiente em 340 nm (máximo da absorção do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$) produzido por fotólise por pulso de laser (355 nm) a 293 K de uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (0,5 mM), pH

- 1,0 e força iônica 1,0, em função da adição de NaCl (0,050-0,75 M)..... **48**
- Figura 18** - Absorção diferencial do transiente em 340 nm (máximo da absorção do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$) produzido por fotólise por pulso de laser (355 nm) a 293 K de uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ contendo 0,25 M de NaCl em pH 1,0 e força iônica 1,0 em função da adição de Fe^{3+} (0,10-1,0 mM)..... **48**
- Figura 19** - Absorção diferencial do transiente em 340 nm (máximo da absorção do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$) produzido por fotólise por pulso de laser (355 nm) a 293 K de uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (0,5 mM) contendo 0,50 M de NaCl e força iônica 1,0 em função do pH. **49**
- Figura 20** - Absorção diferencial do transiente em 340 nm (máximo da absorção do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$) produzida por fotólise por pulso de laser (355 nm) a 293 K de uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (0,5 mM) em pH 1,0 e força iônica 1,0 em função da concentração de NaCl (0,050-0,75 M). As curvas sólidas correspondem ao ajuste do modelo mecanístico da Tabela 2 às curvas de decaimento experimental. **52**
- Figura 21** - A variação total da absorbância devido à formação do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ em tempo $t = 0$ ($A_0 - A_\infty$, valores normalizados em $[\text{NaCl}] = 0,75 \text{ M}$; círculos preenchidos) e a absorbância diferencial em tempo longo ($-A_\infty$, perda líquida de $\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}$, valores normalizados em $[\text{NaCl}] = 0,75 \text{ M}$; triângulos abertos). Fotólise por pulso de laser (355 nm) em função da $[\text{NaCl}]$ (0,050-0,75 M) a 293 K de uma solução

aquosa de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (0,5 mM) em pH 1,0 e força iônica 1,0. A curva sólida foi calculada pela Eq. 39. 53

Figura 22 - A variação da absorbância devido à formação do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ em tempo $t = 0$ ($A_0 - A_\infty$, valores normalizados em $[\text{Fe}^{3+}] = 1,0$ mM; círculos preenchidos) e a absorbância diferencial em tempo longo ($-A_\infty$, perda líquida de $\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}$, valores normalizados em $[\text{Fe}^{3+}] = 1,0$ mM; triângulos abertos) em função da $[\text{Fe}^{3+}]$ (0,10-1,0 mM). Fotólise por pulso de laser (355 nm) a 293 K de uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ contendo 0,25 M de NaCl em pH 1,0 e força iônica 1,0. A curva sólida foi calculada pela Eq. 39. 54

Figura 23 - A variação total da absorbância devido à formação do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ em tempo $t = 0$ ($A_0 - A_\infty$, valores normalizados em pH 1,0; círculos preenchidos) e a absorbância diferencial em tempo longo ($-A_\infty$, perda líquida de $\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}$, valores normalizados em pH 1,0; triângulos abertos) em função do pH. Fotólise por pulso de laser (355 nm) a 293 K de uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (0,5 mM) contendo 0,50 M de NaCl e força iônica 1,0. A curva sólida foi calculada pela Eq. 39. 54

Figura 24 - Dependência dos rendimentos iniciais relativos do $\text{Cl}^{\bullet}$ (curva sólida) e $\text{HO}^{\bullet}$ (curva pontilhada) em função do pH na presença de 0,5 M de NaCl e de $\text{HO}^{\bullet}$ (curva em tracejada) na ausência de NaCl. As curvas foram calculadas usando a Eq. 39 com $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3] = 0,5$ mM e força iônica 1,0 normalizadas para o rendimento de $\text{HO}^{\bullet}$ em pH 3,3 na ausência de NaCl. 56

- Figura 25** - Efeito do controle do pH na degradação foto-Fenton (200 mM H_2O_2 e 0,5 mM Fe^{2+}) de uma solução de fenol (12 mM) na ausência ($\circ$) e na presença de 0,5 M NaCl sem controle do pH ($\blacksquare$) e com pH mantido em 3,0 durante todo o tempo da reação (Δ). Fração de mineralização do carbono total inicial em função do tempo de irradiação. **58**
- Figura 26** - Efeito do controle do pH na degradação foto-Fenton (200 mM H_2O_2 e 0,5 mM Fe^{2+}) de uma solução de gasolina (100 ppm de carbono orgânico) na ausência (Δ) na presença de 0,1 M de NaCl ($\blacksquare$) e na presença de 0,1 M de NaCl com pH mantido em 3,0 durante todo o tempo da reação ($\blacktriangledown$). Fração de mineralização do carbono total inicial em função do tempo de irradiação. **58**
- Figura 27** - Variação da concentração do fenol (12 mM) com o tempo na degradação foto-Fenton de uma solução contendo 200 mM de H_2O_2 e 0,5 mM Fe^{2+} : com controle de pH em 3,0 na ausência (∇) e na presença de 0,5 M de NaCl ($\blacksquare$) e em $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 3,0 sem controle na presença de 0,5 M de NaCl ($\circ$). **59**
- Figura 28** - Variação da concentração do catecol com o tempo na degradação foto-Fenton de uma solução de fenol 12 mM contendo 200 mM de H_2O_2 e 0,5 mM de Fe^{2+} : com controle do pH em 3,0 na ausência (∇) e na presença de 0,5 M de NaCl ($\blacksquare$) e em $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 3,0 sem controle na presença de 0,5 M de NaCl ($\circ$). **60**
- Figura 29** - Variação da concentração do pirogalol com o tempo na degradação foto-Fenton de uma solução de fenol 12 mM contendo 200 mM de H_2O_2 e 0,5 mM de Fe^{2+} : com controle do pH

em 3,0 na ausência (∇) e na presença de 0,5 M de NaCl ($\blacksquare$) e em $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 3,0 sem controle na presença de 0,5 M de NaCl ($\circ$). 61

Figura 30 - Variação da concentração do resorcinol com o tempo na degradação foto-Fenton de uma solução de fenol 12 mM contendo 200 mM de H_2O_2 e 0,5 mM de Fe^{2+} : com controle do pH em 3,0 na ausência (∇) e na presença de 0,5 M de NaCl ($\blacksquare$) e em $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 3,0 sem controle na presença de 0,5 M de NaCl ($\circ$). 61

Figura 31 - Variação da concentração da hidroquinona com o tempo na degradação foto-Fenton de uma solução de fenol 12 mM contendo 200 mM de H_2O_2 e 0,5 mM de Fe^{2+} : com controle do pH em 3,0 na ausência (∇) e na presença de 0,5 M de NaCl ($\blacksquare$) e em $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 3,0 sem controle na presença de 0,5 M de NaCl ($\circ$). 62

Figura 32 - Variação da concentração do ácido oxálico com o tempo na degradação foto-Fenton de uma solução de fenol 12 mM contendo 200 mM de H_2O_2 e 0,5 mM de Fe^{2+} : com controle do pH em 3,0 na ausência (∇) e na presença de 0,5 M de NaCl ($\blacksquare$) e em $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 3,0 sem controle na presença de 0,5 M de NaCl ($\circ$). 63

Figura 33 - Variação da concentração do ácido fórmico com o tempo na degradação foto-Fenton de uma solução de fenol 12 mM contendo 200 mM de H_2O_2 e 0,5 mM de Fe^{2+} : com controle do pH em 3,0 na ausência (∇) e na presença de 0,5 M de NaCl ($\blacksquare$) e em $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 3,0 sem controle na presença de 0,5 M de NaCl ($\circ$). 63

Figura 34 - Variação da concentração do ácido acético com o tempo na degradação foto-Fenton de uma solução de fenol 12 mM contendo 200 mM de H_2O_2 e 0,5 mM de Fe^{2+} : com controle do pH

em 3,0 na ausência (∇) e na presença de 0,5 M de NaCl ($\blacksquare$) e em $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 3,0 sem controle na presença de 0,5 M de NaCl ($\circ$).	64
Figura 35 - Decaimento de absorção do transiente $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (círculo vazio) produzido por um pulso de laser de 5 nanosegundos (355 nm) a 293 K de uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (0,5 mM) em pH 1,0 e força iônica 1,0 e NaCl 0,75 M. Ajuste do decaimento experimental usando a Eq. 72 (linha sólida).	90
Figura 36 - Rendimento quântico para formação de íons Fe(II) a partir de uma solução de ferrioxalato [132].	92
Figura 37 - Espectro de absorção do complexo ferrioxalato em solução aquosa. Solução concentrada usada em medidas actinométricas ($[\text{ácido oxálico}] = 0,75 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Fe(III)}] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$) e solução diluída 1:1000 ($[\text{Fe(III)}] = 0,00015 \text{ mol L}^{-1}$) (CESQ/DEQ-EPUSP). ...	93
Figura 38 - Taxa de formação de Fe(II) produzido pela fotólise (lâmpada Philips 400 W) de uma solução de ferrioxalato de potássio 0,15 M.	95
Figura 39 - Algoritmo do método numérico Runge-Kutta de quarta ordem.	99
Figura 40 - Reator fotoquímico equipado com uma lâmpada de excímero de Xenônio emitindo a 172 nm e operando a 100 W.	101
Figura 41 - Variação da concentração da 2,4-xilidina (2 mM) durante a fotólise com VUV na ausência e na presença de NaCl 0,5 M em função do pH e da presença do oxigênio. Ausência de íons cloreto: N_2 , pH 2,5 ($\blacksquare$); N_2 , pH 10 ($\bullet$); ar, pH 2,5 ($\blacktriangle$) e ar, pH 10 ($\blacklozenge$). Presença de 0,5 M de NaCl: N_2 , pH 2,5 ($\square$); N_2 , pH 10 ($\diamond$); ar, pH 2,5 ($\triangle$) e ar, pH 10 ($\circ$).	104

Figura 42 - Variação da concentração da 2,4-xilidina (2 mM) durante a fotólise com VUV na ausência de NaCl em função do pH e da presença de oxigênio: N ₂ , pH 2,5 (●); N ₂ , pH 10 (○); ar, pH 10 (Δ) e ar, pH 2,5 (▲).	105
---	------------

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades espectrais e fotoquímicas dos complexos de baixo peso molecular de Fe(III).....	17
Tabela 2 - Reações envolvendo $\text{HO}^\bullet$, $\text{Cl}^\bullet$, $\text{ClHO}^\bullet$, $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, Fe^{2+} em solução aquosa.....	51

Resumo

MACHULEK, A. Jr. **Estudos Mecanísticos da Origem da Inibição da Reação Foto-Fenton por Íons Cloreto**. 2007. 123p. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química (Físico-Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O objetivo principal deste estudo foi determinar a origem da inibição do processo foto-Fenton [Fe(II)/Fe(III), H₂O₂, luz UV] pelo íon cloreto. Um estudo das reações primárias da etapa fotocatalítica do processo foto-Fenton por fotólise por pulso de laser na presença de NaCl mostrou que a inibição reflete: i) fotólise competitiva dos complexos Fe(Cl)²⁺ e Fe(Cl)₂⁺; ii) “captura” do radical hidroxila (dependente do pH) pelo íon cloreto. Esses dois processos formam o ânion radical menos reativo Cl₂^{•-} em lugar do radical HO[•], provocando uma progressiva inibição da reação de degradação com a diminuição do pH. Modelagem cinética destes resultados previa que a manutenção do pH em 3,0 durante a fotodegradação evitaria a formação do Cl₂^{•-}, o que foi confirmada através de experimentos de fotodegradação do fenol e da gasolina em meio aquoso na presença de NaCl. Por outro lado, na degradação do fenol pela reação térmica de Fenton [Fe(II)/Fe(III), H₂O₂], o radical hidroxila não parece ter um papel muito importante. A degradação térmica não foi inibida pela presença de íon cloreto e a cinética de mineralização do fenol pela reação térmica de Fenton é indistinguível da degradação do fenol pelo processo foto-Fenton inibido por NaCl. Isso sugere que a reação proposta por Hamilton, isto é, a redução de Fe(III) a Fe(II) por catecol (o principal intermediário inicial da oxidação do fenol) na presença de H₂O₂, é o mecanismo principal de catálise da reação térmica de Fenton no nosso sistema.

Abstract

MACHULEK, A. Jr. **Mechanistic Studies of the Origin of the Inhibition of the Photo-Fenton Reaction by Chloride Ions.** 2007. 123p. Doctoral Thesis – Graduate Program in Chemistry (Physical Chemistry), Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The principal objective of the present study was to determine the origin of the inhibition of the photo-Fenton process [Fe(II)/Fe(III) , H_2O_2 , UV light] by chloride ion. A laser flash photolysis study of the primary reactions involved in the photocatalytic step of the photo-Fenton process in the presence of NaCl demonstrated that the inhibition reflects: i) competitive photolysis of the complexes Fe(Cl)^{2+} and Fe(Cl)_2^+ ; ii) pH-dependent sequestration of the hydroxyl radical by chloride ion. Both processes form the less reactive radical anion $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ instead of $\text{HO}^\bullet$, resulting in a progressive inhibition of the degradation with decreasing reaction pH. Kinetic modeling of these results predicted that maintaining the pH at 3.0 throughout the reaction should prevent the formation of $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, a prediction confirmed experimentally for the photodegradation of phenol and gasoline. In contrast, in the degradation of phenol via the thermal Fenton reaction [Fe(II)/Fe(III) , H_2O_2], the hydroxyl radical does not appear to play a very important role. Thus, the thermal degradation is not inhibited by chloride ion and the kinetics of mineralization of phenol by the thermal Fenton reaction are indistinguishable from those for degradation of phenol in the photo-Fenton reaction inhibited by NaCl. This suggests that the reaction proposed by Hamilton, i.e., reduction of Fe(III) to Fe(II) by catechol (the major initial intermediate in the oxidation of phenol) in the presence of H_2O_2 , is the principal catalytic mechanism operative in the thermal Fenton reaction in our system.

1. Introdução

1.1. A importância dos radicais livres e das espécies oxidantes relacionadas.

Os radicais livres são espécies muito importantes nas trocas químicas que ocorrem na natureza. Estas espécies, altamente reativas e geralmente pouco seletivas, são capazes de iniciar reações em cadeia que podem afetar o destino de muitas substâncias químicas.

Devido a sua alta reatividade com substratos orgânicos e inorgânicos no meio ambiente, atuam como iniciadores dos processos de autopurificação em fase aquosa. Portanto, o estudo da cinética e das reações que os envolve contribui para elucidar os processos que ocorrem nas águas naturais e na atmosfera [1-3]. Devido a essas mesmas propriedades, esses radicais são utilizados no tratamento de águas contaminadas e na destruição de contaminantes orgânicos tóxicos e biorrefratários em efluentes industriais [4].

1.1.1. Presença em águas naturais

Estudos realizados em águas naturais têm mostrado evidências inequívocas da geração do radical $\text{HO}^\bullet$ pela fotólise de nitrito e nitrato, por reações do tipo foto-Fenton e/ou por transferência de carga entre o átomo central metálico e o ligante em águas com altas concentrações de íons metálicos. Além disso, a fotólise de cromóforos presentes na matéria orgânica dissolvida é uma via importante de produção de radicais hidroxila [5, 6]. Os estudos cinéticos *in vitro* realizados em água pura devem ser feitos com certa precaução para prever a degradação de contaminantes no meio ambiente,

pois, as reações do radical $\text{HO}^\bullet$ com contaminantes que contenham grupos aromáticos é inibida pela presença da matéria orgânica natural dissolvida [6].

1.1.2. A utilização dos radicais em processos de purificação de águas

Nos últimos anos a crescente preocupação mundial pelo estado das fontes de água doce tem impulsionado o desenvolvimento de métodos fotoquímicos e/ou fotocatalíticos para a descontaminação de águas superficiais e para o tratamento de resíduos aquosos não biodegradáveis ou biorrefratários [7]. A maioria dos métodos mais modernos e eficientes para a oxidação de contaminantes orgânicos, chamados POAs (Processos Oxidativos Avançados), implicam na geração e subseqüentes reações do radical $\text{HO}^\bullet$.

Este radical é uma espécie de vida curta, capaz de oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos, dando origem a radicais orgânicos que, na presença de O_2 , produzem radicais peroxilas. Estes intermediários iniciam reações térmicas em cadeia, gerando intermediários mais oxidados, produtos de fragmentação por ruptura das ligações C-C e radicais secundários como $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^\bullet$, $\text{R}^\bullet$, $\text{RO}^\bullet$, etc. [8]. Depois de sucessivas etapas, onde participa o O_2 , estes processos conduzem à formação de dióxido de carbono, água e sais inorgânicos. O grau de mineralização determina a eficiência do método para a degradação dos compostos orgânicos.

Entre os procedimentos mais estudados para a degradação de compostos orgânicos dissolvidos ou dispersos em meio aquoso, podemos mencionar $\text{O}_3/\text{HO}^\bullet$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton), $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (foto-Fenton), TiO_2/UV e $\text{H}_2\text{O}/\text{VUV}$ [7]. Também há relatos da

formação de radicais hidroxila pela ozonização das substâncias húmicas [9]. Menos conhecidos e difundidos são os métodos baseados na geração dos radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ a partir dos sistemas $\text{Fe}^{3+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ ou $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ [10-13].

1.1.3. As características do radical hidroxila

Os radicais $\text{HO}^{\bullet}$ podem ser gerados eficientemente pela fotólise do H_2O_2 ($\lambda_{\text{exc}} = 200 \text{ nm} - 260 \text{ nm}$), Eq. 1 [14].

Outro método de geração do radical $\text{HO}^{\bullet}$ é através da irradiação da água com raios γ (radiólise), que conduz à formação de três espécies altamente reativas (e^-_{aq} , $\text{HO}^{\bullet}$, $\text{H}^{\bullet}$), juntamente com produtos moleculares menos reativos (H_2O_2 e H_2) (Eq. 2). Se os experimentos são realizados em soluções aquosas saturadas com N_2O , os elétrons solvatados convertem-se quantitativamente em radicais $\text{HO}^{\bullet}$ devido às reações dos elétrons solvatados com o N_2O (Eq. 3) [15].

O radical $\text{HO}^{\bullet}$ é uma espécie muito reativa e muito pouco seletiva que pode iniciar reações em cadeia. É um poderoso agente oxidante, com potencial de redução padrão de 2,8 V em solução ácida e de 1,8 V (vs. NHE) em solução neutra [14]. O espectro de absorção desse radical apresenta uma banda larga

em 225 nm ($\epsilon^{188} = 540 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [14]. O radical $\text{HO}^\bullet$ encontra-se em equilíbrio com sua forma básica, o ânion radical $\text{O}^{\bullet-}$, com um $\text{pK}_a = 11,9$ [14]. Em soluções fortemente alcalinas, o radical $\text{HO}^\bullet$ converte-se rapidamente em sua base conjugada (Eq. 4) com $k_4 = 1,3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{-4} = 9,4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

O radical $\text{O}^{\bullet-}$ reage com muitos ânions inorgânicos, entretanto, muito mais lentamente que o radical $\text{HO}^\bullet$ [14]. Com as moléculas orgânicas, o radical $\text{HO}^\bullet$ comporta-se como um eletrófilo e o radical $\text{O}^{\bullet-}$ atua como um nucleófilo. O radical $\text{HO}^\bullet$ é capaz de adicionar-se às duplas ligações (Eq. 5), abstrair H das moléculas (Eq. 6), ou mesmo reagir por transferência de elétron (Eq. 7). O radical $\text{O}^{\bullet-}$, por sua vez, somente reage abstraindo H.

1.1.4. Reações de abstração de H

Nas reações do radical $\text{HO}^\bullet$ com álcoois [16] ou com tetrahidrofurano, o hidrogênio α em relação ao átomo de oxigênio é mais facilmente abstraído do que os das posições β e γ . Para os H em posição α ou β , a reatividade relativa

aumenta de acordo com o tipo de carbono a que está ligado o H, sendo que primário < secundário < terciário [17], refletindo assim as diferenças nas energias de dissociação homolítica das ligações C-H. A abstração é também rápida para um hidrogênio α em relação ao nitrogênio de uma amida [18]. É mais lenta para ligações C-H próximos a grupos aceptores de elétrons, como por exemplo os grupos carbonilos [17]. Os produtos finais das reações de abstração dependem das velocidades relativas de oxidação, redução ou dimerização dos radicais intermediários.

1.1.5. Reações de adição

As reações de adição do radical HO $\cdot$ às duplas ligações e substituição em compostos aromáticos são muito rápidas, com constantes de velocidade da ordem de 10^9 a $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [17].

O radical HO $\cdot$ reage com benzenos substituídos predominantemente por adição ao anel aromático, ou, quando há cadeias laterais, por abstração de H reativos formando radicais hidroxíciclo-hexadienilos substituídos, XHCHD, [19-26]. Devido à natureza polar do radical HO $\cdot$, a posição de adição nas distintas posições do anel depende do caráterceptor ou doador de elétrons dos substituintes. Na maioria dos casos, é difícil determinar a distribuição dos radicais isoméricos, já que suas propriedades químicas e físicas diferem muito pouco entre si e seus tempos de vida são curtos. Os radicais XHCHD podem ser detectados por seu espectro de absorção ($\lambda_{\text{máx}} = 310 - 330\text{nm}$) ou por espectroscopia paramagnética de elétrons (EPR) [20].

Os radicais XHCHD também reagem com O_2 , gerando radicais peroxíla, os quais podem decompor-se por eliminação de $HO_2^\bullet$ ou podem reorganizar-se, gerando endoperóxidos que levam à perda da aromaticidade e à fragmentação do anel.

1.2. Reações de Fenton e foto-Fenton

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm recebido grande atenção como métodos complementares ou alternativos para o tratamento de efluentes industriais [7, 29, 30]. Entre eles, destacam-se os processos fotocatalítico, Fenton e foto-Fenton.

Há aproximadamente um século, Fenton [31] demonstrou que uma mistura de H_2O_2 e Fe^{2+} em meio ácido apresentava propriedades oxidantes bastante fortes. Este processo, agora conhecido como reação de Fenton, constitui uma importante fonte de radicais hidroxila a partir da mistura de peróxido de hidrogênio e um sal contendo íons Fe^{2+}/Fe^{3+} [32-35]. Nos dois casos, são gerados radicais $HO^\bullet$, que oxidam substâncias orgânicas [36], em muitos casos até dióxido de carbono e água. Relações de compostos que podem ser oxidados pela reação de Fenton são fornecidas por Bigda [37]. O mecanismo da reação térmica de Fenton é ainda motivo de discussão [38, 35]. O mecanismo clássico é uma simples reação redox, na qual os íons de Fe^{2+} são oxidados até Fe^{3+} e o H_2O_2 é reduzido a um íon hidroxilo e um radical hidroxila (Eq. 8).

Essa reação pode ser reescrita incluindo as águas de hidratação dos íons (Eq. 9).

Radicais hidroxila são gerados eficientemente pela reação 8, mas cada íon Fe^{2+} gera somente um radical hidroxila. O íon Fe^{3+} produzido pela reação 8 é novamente reduzido durante a reação graças a uma segunda molécula de H_2O_2 (Eq. 10).

Esta redução de Fe^{3+} de volta a Fe^{2+} é muito mais lenta que a reação 8 e acaba sendo o passo determinante da cinética global. Ela ocorre, segundo Bossmann et al. [38], em três etapas: i) formação de um complexo hidratado $\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{O}_2$ ($[\text{Fe}(\text{HO})(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O})_4]^+$) em pH 3,0 (Eq. 11); ii) redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} nesse complexo (Eq. 12); iii) reação de transferência de elétron, entre um segundo complexo de $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ ($[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$) e o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2^{\bullet}$), que também regenera a espécie $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ ($[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$) (Eq. 13).

Os radicais hidroxila formados são muito reativos e iniciam a oxidação de substâncias orgânicas presentes na água (Eqs. 5-7). O radical orgânico gerado na reação da equação 6 reage com o oxigênio dissolvido, gerando radicais peroxila e a oxidação subsequente se dá por meio de reações em cadeia (Eq. 14), o que faz a reação térmica de Fenton eficiente para a remoção de poluentes orgânicos [39, 40].

Por outro lado, a reação requer quantidades estequiométricas do íon Fe^{2+} e, na ausência de irradiação, torna-se lenta após a conversão completa de Fe^{2+} a Fe^{3+} . Verifica-se, entretanto, que a irradiação UV-Vis acelera fortemente as reações de Fenton, aumentando a velocidade de degradação de poluentes orgânicos como o fenol [41], 4-clorofenol [42], bifenilos policlorados (PCB) [43], herbicidas [44, 45] e inseticidas [46]. Este comportamento sob a ação da luz foi atribuído à redução fotoquímica dos íons Fe^{3+} (Eq. 15).

Note-se que íons Fe^{3+} geralmente existem em solução aquosa como um complexo hexaáquo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, que se dissocia em pH 2,0-4,0 para formar a espécie $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, participante da reação 15 [47], que absorve luz de comprimentos de onda de até 410 nm. Esta reação favorece o aumento da concentração de íons Fe^{2+} em solução, produzindo mais radicais hidroxila que o sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ não irradiado [42, 48]. Como consequência desses efeitos, o processo foto-Fenton é muito mais rápido que o processo térmico de Fenton convencional. Como o Fe^{2+} é gerado pela fotodecomposição da água graças à luz (Eq. 15) e não pela redução por H_2O_2 (Eq. 10), o processo foto-Fenton consome menos H_2O_2 e requer somente quantidades catalíticas de Fe^{2+} . Também é minimizada a redução do $\text{HO}^\bullet$ pelo Fe^{2+} , já que este último é gerado *in situ* em concentrações baixas [46].

A redução fotoquímica de complexos de $(\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{O}_2)^*$, em que $(\text{Fe}^{3+})^*$ corresponde à espécie eletronicamente excitada, também é possível (Eq. 16),

bem como a redução fotoquímica de complexos de $(\text{Fe}^{3+}\text{-orgânicos})^*$, formados pela complexação de Fe^{3+} com os intermediários de degradação [49], por meio de transferência de elétrons (Eq. 17).

A eficiência do processo foto-Fenton pode ser aumentada mediante o uso de ácidos orgânicos, os quais complexam os íons Fe^{3+} . Assim, na presença do íon oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), o Fe^{3+} em solução forma o complexo $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$, o qual absorve luz até 570 nm. Sob irradiação, essa espécie se decompõe eficientemente ($\phi \approx 1,0$ a 313 nm [38]) a Fe^{2+} e CO_2 (Eq. 18).

O resultado global é que, em presença do íon oxalato, a reação de foto-Fenton é intrinsecamente mais eficaz e pode ser induzida por uma faixa de comprimento de onda maior. Assim, por exemplo, em um sistema de tratamento de águas municipais, Kim e Vogelpohl [48] observaram que, com radiação ultravioleta, o processo foto-Fenton foi pelo menos 30 % mais eficaz em presença de oxalato do que na sua ausência. Claramente, o processo foto-Fenton na presença do complexo Fe(III)-oxalato está se tornando um processo atraente para aplicações nos sistemas em que se emprega a luz solar como fonte de radiação.

1.3. Mecanismo de Fenton não clássico: a formação de espécies de Fe(IV)

Vários íons metálicos de transição, o ferro entre eles, podem formar oxo-complexos de alta valência, os quais são escritos usualmente como $\text{M}=\text{O}$ [50, 57]. Policarboxilatos ou ligantes macrocíclicos (ex.: porfirinas e ligantes tipo piridina) podem formar quelatos com Fe(II) e/ou Fe(III), os quais podem reagir

com H_2O_2 , organoperóxidos ou dioxigênio para formar complexos contendo um oxo-ferro de alta valência ("ferril"), $\text{Fe}=\text{O}$. O ferro no estado ferril pode estar no estado de oxidação +IV ou +V.

Alguns contaminantes ou os seus produtos de degradação são capazes de quelar o íon ferro. Desta forma, a formação dos complexos de ferril no decorrer de um processo do tipo Fenton é plausível. A questão que se levanta é se espécies ferril podem ser formadas quando somente água está presente como ligante no metal, que é a situação mais comum.

Jacobsen et al. [58-60] produziram o complexo ferril Fe(IV) quantitativamente em água pela reação do Fe^{2+} com o ozônio (Eq.19).

Bossmann et al. [38] publicaram evidências contra a formação de radical hidroxila como o principal intermediário oxidante na reação térmica e fotocatalisada de Fenton usando a 2,4-xilidina como composto modelo. Apesar de anilinas hidroxiladas terem sido formadas pelo ataque do $\text{HO}^\bullet$ durante a fotólise do H_2O_2 (o qual forma somente $\text{HO}^\bullet$ livres), estes produtos não foram detectados durante as reações de Fenton e foto-Fenton. Neste caso, o 2,4-dimetilfenol foi o intermediário principal. Os autores propuseram que o 2,4-dimetilfenol foi formado por um mecanismo de transferência de elétron em que a 2,4-xilidina é oxidada pelo complexo de Fe(IV) .

Este mesmos autores argumentam que a reação 8, entre Fe^{2+} e H_2O_2 é lenta, pois, a formação do intermediário $\text{H}_2\text{O}_2^{\bullet-}$ não é termodinamicamente

favorecida. Em solução aquosa contendo baixa concentração de Fe^{2+} e pH entre 2,5 e 4,0, o complexo $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ (simplificado como $\text{Fe}(\text{OH})^+_{(\text{aq})}$) é a espécie principal [35]. Após a adição do H_2O_2 , ocorre a troca entre os ligantes do Fe^{2+} , já que a formação do complexo $\text{Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2$ ($[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, simplificado como $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}_2)]^+_{(\text{aq})}$ é termodinamicamente favorecida (Eq. 20).

Por sua vez, a espécie $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ gera outro complexo intermediário ($[(\text{H}_2\text{O})_m\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{OH})_2]^+$) ou ($[(\text{H}_2\text{O})_n\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$); essas representações estão de acordo com espectros Mössbauer [57], condizentes com $\text{Fe}^{4+}_{(\text{aq})}$ (Eq. 21).

Complexos de $\text{Fe}^{4+}_{(\text{aq})}$ podem promover reações rápidas de abstração de hidrogênio com moléculas orgânicas, oxidando-as (Eq. 22) [50, 57].

Tais complexos podem também formar radicais hidroxila livres e $\text{Fe}(\text{III})$ (Eq. 23).

Dessa forma, moléculas orgânicas podem ser oxidadas tanto pelos radicais hidroxila como pelos complexos de $\text{Fe}^{4+}_{(\text{aq})}$ [38, 61].

Os complexos de ferril gerados pela reação do Fe^{2+} com o ozônio (Eq. 19) são agentes oxidantes muito mais fracos que o radical hidroxila, com constantes de velocidade de $1 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para reação com o nitrobenzeno e de $1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para reação com os três isômeros do nitrofenol [51]. Essas constantes de velocidade são várias ordens de magnitude menores do que as correspondentes constantes de velocidade de reação com o radical hidroxila. Desta forma, a função das espécies $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ nas reações de Fenton, se este é de fato formado, é provavelmente muito menor [35].

O mecanismo das reações de Fenton, envolvendo as duas espécies, pode ser esquematizado como mostra a Figura 1.

Figura 1 - Mecanismos da reação térmica de Fenton não clássica [38].

1.4. A especiação do Ferro e seus efeitos na reatividade.

Em soluções ácidas sem ligantes orgânicos ou inorgânicos complexantes, os íons Fe^{3+} existem predominantemente na forma de íon hexaaquo $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Flynn [62] dividiu o processo de hidrólise das espécies de Fe(III) nas seguintes etapas: i) hidrólise primária, levando a complexos de baixo peso molecular (monoméricos e diméricos); ii) formação de polímeros polinucleares $[(\text{Fe}_n(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_x)^{(3n-m)+} \text{ ou } \text{Fe}_m\text{O}_n(\text{OH})_x^{(3m-2n-x)+}]$ e iii) formação e precipitação de óxidos e hidróxidos de Fe(III) $[(\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{am})}, \text{FeOOH}, \text{Fe}_2\text{O}_3)]$. De fato, em $\text{pH} \leq 5$, existem no mínimo quatro diferentes espécies de íons Fe^{3+} , as quais são bem conhecidas e coexistem em solução aquosa: Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ e o dímero $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$.

A distribuição dessas espécies é governada pelo equilíbrio de hidrólise mostrado nas equações 24-26 [62, 64].

A Figura 2 mostra a distribuição das principais espécies de hidrox-complexos de Fe^{3+} em função do pH. Porém, em pH acima de 3,3 começa a precipitar $\text{Fe}(\text{OH})_3$ não sendo incluída esta espécie no cálculo de especiação, já que os experimentos foram realizados em pH 3,0.

Figura 2 - Distribuição das principais espécies de Fe^{3+} calculadas em função do pH ($[\text{Fe}^{3+}] = 0,5 \text{ mM}$ e força iônica 1,0) com o auxílio do programa de especiação de domínio público Hydra (<http://web.telia.com/~15651596/>), usando as constantes de equilíbrio do programa. Espécies insolúveis não foram incluídas no cálculo.

1.4.1. Propriedades fotoquímicas dos hidróxi-complexos de Fe(III) de baixo peso molecular

Em solução aquosa, os hidróxi-complexos de Fe(III) sofrem uma redução fotoquímica para Fe(II) quando são irradiados com luz UV-Vis [65, 66]. Subsequentemente, Fe(II) é reoxidado por oxidantes (ex.: O_2 dissolvido, H_2O_2 , etc.) para formar Fe(III) novamente. Desta forma, o ciclo básico da reação redox Fe(III)/Fe(II) é completado e o radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) formado (Eq. 27).

1.4.2. Fotorredução do complexo $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$

A redução fotoquímica do complexo $Fe(H_2O)_6^{3+}$ pode ser representada pela equação 28 [66, 67]:

Em $pH < 3,0$ esta é a espécie dominante (Figura 2). Esta espécie apresenta duas bandas de absorção, uma com máximo em 190 nm e outra em 240 nm [64]. Assim, a excitação desse complexo na região do UV gera a espécie excitada $(Fe^{2+}-H_2O)^*$ através de uma transferência eletrônica dos orbitais não ligantes “p” (nLp) localizados nas moléculas de água para o íon metálico central. Isto significa que a produção de radicais $HO^{\bullet}$ a partir desta espécie somente é possível na região do UV abaixo de 335 nm. Em adição a isto, o coeficiente de absorção desta espécie em meio aquoso é pequeno em comprimentos de onda longos, o rendimento quântico de fotoredução é extremamente baixo ($\Phi \sim 0,05-0,07$ [64]). Portanto, a produção de radicais $HO^{\bullet}$ a partir de sua fotólise pode ser completamente ignorada [63].

1.4.3. Fotorredução do complexo $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$

Em $pH \approx 3$ $Fe(OH)^{2+}$ é a espécie dominante no espectro de absorção. Esta espécie apresenta duas bandas de absorção, uma com máximo em 205 nm e outra em 295 nm [64]. Assim, a excitação desse complexo gera um estado excitado com o caráter $(Fe^{2+}-OH^{\bullet})^*$ que libera o radical hidroxila para o meio reacional. Existe uma grande variação nos valores publicados para o

rendimento quântico de fotólise desse complexo. De qualquer maneira, a fotorreatividade aumenta com a diminuição do comprimento de onda de excitação (p. ex.; $\Phi_{360 \text{ nm}} = 0,075 \pm 0,008$, $\Phi_{313 \text{ nm}} = 0,14 \pm 0,04$ ou $\Phi_{280 \text{ nm}} = 0,287 \pm 0,0168$) [64]. A Tabela 1 faz uma comparação das propriedades espectrais dos complexos de Fe(III)-OH de baixo peso molecular. Como pode ser visto, o rendimento quântico de fotólise do complexo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ é muito maior do que o das outras duas espécies. Desta forma, em pH 3,0 o complexo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ é a espécie fotoativa dominante.

Tabela 1 - Propriedades espectrais e fotoquímicas dos complexos de baixo peso molecular de Fe(III).

Espécie	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon_{\lambda = 355 \text{ nm}}$ ($\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ^[68]	Rendimento quântico de $\text{HO}^{\bullet}$	
			λ (radiação)	Φ ($\text{HO}^{\bullet}$)
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	240	10	$\lambda = 254 \text{ nm}$	$0,065^{[69]}$
			$\lambda \leq 300 \text{ nm}$	$0,05^{[67]}$
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	205 e 297	800	$\lambda = 350 - 280 \text{ nm}$	$0,08 \sim 0,31^{[67]}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2^{+}$	300	550	não encontrado	
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	240 e 335	5000	$\lambda = 350 \text{ nm}$	$0,007^{[69]}$

1.4.4. Fotorredução do complexo $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$.

O complexo $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ apresenta absorção máxima em 300 nm devido à presença de dois ligantes hidroxila, e seu espectro eletrônico estende-se para a região do visível. Este complexo também poderia ser incluído no ciclo fotoquímico do $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ no meio natural. A redução fotoquímica deste complexo deveria levar à formação do radical hidroxila, com um rendimento quântico similar ao íon complexo $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$. Entretanto, esta espécie não tem sido estudada em termos de quantificação de suas taxas de fotólise [64].

1.4.5. Fotorredução do complexo $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$.

A fotorreatividade desse complexo é comparável ao complexo $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, sendo que o rendimento quântico para essa fotólise foi relatado ser de 0,007. A pobre fotoatividade deste complexo poderia ser atribuída ao fato que o grupo hidroxila no complexo excitado $(\text{Fe}-\mu\text{-OH}^{\bullet}\text{-Fe})^*$ está ligado em ponte entre os dois átomos de Fe, dificultando assim a liberação do $\text{HO}^{\bullet}$ para o meio reacional [64]. E também pela baixa concentração dessa espécie em $\text{pH} \leq 3$, como pode ser visto na Figura 2.

1.4.6. Influência de íons

Diferentes ligantes aniônicos mostram diferentes tendências de formar complexos com íons de Fe^{3+} [70, 71]. Em soluções aquosas contendo ligantes aniônicos fracos, como NO_3^- e ClO_4^- , a principal espécie presente é o $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ formado pela hidrólise [72]. Entretanto, na presença de Cl^- ou SO_4^{2-} , as

espécies $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}$ ou $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$ coexistem e influenciam a fotorredução do Fe^{3+} para formar o ânion radical $\text{HO}^\bullet$, bem como a capacidade oxidante do sistema.

Na presença de íons cloreto, há uma complexação competitiva significativa dos íons Fe^{3+} pelos íons cloreto em pHs baixos ($< 3,5$), resultando na formação do complexo $[\text{Fe}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, simplificado como $\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}$. Em concentrações altas de íons cloreto, também ocorre a formação do íon complexo $\text{Fe}(\text{Cl})_2^+$ (Figura 3).

Figura 3 - Distribuição das principais espécies de Fe^{3+} , na presença de 0,5 M NaCl, calculadas em função do pH ($[\text{Fe}^{3+}] = 0,5 \text{ mM}$ e força iônica 1,0) com o auxílio do programa de especiação de domínio público Hydra (<http://web.telia.com/~15651596/>), usando as constantes de equilíbrio do programa. Espécies insolúveis não foram incluídas no cálculo.

Kiwi et al. [73] observaram uma inibição da degradação do corante “Orange II” pelos íons cloreto e também o aparecimento de produtos organoclorados não identificados (3 – 33 %). Muitos outros autores [73-78] têm atribuído esta inibição à formação preferencial do ânion radical menos reativo $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, ao invés do radical hidroxila. Átomos de halogênios ($\text{X}^{\bullet}$) e ânions radicais dihaletos ($\text{X}_2^{\bullet-}$), especialmente este último, reagem com compostos orgânicos em meio aquoso por abstração de hidrogênio ou por um mecanismo de transferência de elétron. Entretanto, produzem produtos com estágios de oxidação bem menos avançados em comparação com os radicais hidroxila, inibindo o processo como um todo.

Na literatura encontra-se outros casos importantes de inibição das reações de foto-Fenton por ânions inorgânicos adicionados à solução. Os dois casos mais interessantes são as inibições causadas por íons sulfato e por íons fosfato [79, 80]. Como no caso do íon cloreto, ambos esses íons complexam com o íon Fe^{3+} . Por analogia com o $\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}$, a fotólise desses complexos poderia, em princípio, produzir radicais de sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) ou radicais de fosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4^{\bullet-}$), espécies sabidamente tão reativas quanto $\text{HO}^{\bullet}$ [81-87]. No entanto, o rendimento quântico de formação dessas espécies a partir dos complexos correspondentes ou é muito baixo (sulfato) ou é quase nulo (fosfato) [88]. A explicação simplista apresentada na literatura para essa diferença em relação ao íon cloreto é a carga do radical produzido, neutro no primeiro caso (o átomo de cloro) versus aniônico no caso dos radicais sulfato e fosfato. Os radicais aniônicos teriam alta probabilidade de recombinar com o íon Fe^{2+} antes de escapar da influência eletrostática deste, levando aos baixos rendimentos quânticos. Por outro lado, na degradação de alquilssulfatos pelo processo foto-

Fenton, a interação do Fe^{3+} com íons alquilsulfatos aparentemente não produz radicais alquilsulfato (os quais não teriam carga) [89]. Uma explicação alternativa é uma possível diferença na natureza da complexação do sulfato com o Fe^{3+} . Assim, ao contrário da complexação com Cl^- , que é do tipo esfera interna, há indícios que a complexação entre Fe^{3+} e sulfato é do tipo esfera externa, talvez com alguma participação de pontes de hidrogênio entre o íon sulfato e as águas de hidratação do íon Fe^{3+} [89-91].

2. Objetivos

O presente trabalho teve como principal objetivo o estudo da origem da influência do íon cloreto no desempenho dos processos Fenton e foto-Fenton utilizados no tratamento de efluentes industriais. Assim, os objetivos específicos são: (i) estudar o mecanismo da etapa inicial do processo foto-Fenton na presença e ausência de íons cloreto, utilizando fotólise por pulso de laser; (ii) estudar a reação térmica de Fenton (usando tanto Fe^{2+} como Fe^{3+}) na presença e ausência de íons cloreto para avaliar a eficiência do processo nos dois casos; (iii) estudar a influência de íons cloreto na reatividade do FeO^{2+} , um possível intermediário na reação térmica de Fenton; (iv) utilizar os resultados para desenvolver estratégias para minimizar os efeitos causados pelos íons cloreto no processo foto-Fenton.

3. Parte Experimental

3.1. Equipamentos utilizados

- Espectrômetro de fotólise por pulso de laser Modelo LP900 da Edinburgh Instrumentos Analíticos.
- Espectrofotômetro HP modelo 8452A (diode array). As amostras foram colocadas em celas de quartzo de caminho ótico igual a 1,00 cm.
- HPLC-2010A da Shimadzu com detector de arranjo de diodos.
- GCMS-QP5050A da Shimadzu com detectores de massas e de ionização de chama.
- TOC-5000A da Shimadzu.

3.2. Reagentes

Perclorato de ferro(III) - Sigma (98 %)

Perclorato de sódio – Sigma (97 %)

Ácido perclórico – Sigma (95 %)

Sulfato de ferro(II) heptahidratado – Merck (98 %)

Sulfato de ferro(III) heptahidratado – Merck (98 %)

Peróxido de hidrogênio – Merck (30 %)

Ácido Sulfúrico – Synth (98 %)

Iodeto de Potássio – Sigma (99 %)

Sulfito de Sódio – Aldrich (95 %)

Hidróxido de Sódio – Sigma (99 %)

Metanol – Synth (HPLC)

Fenol – Aldrich (99 %)

Catecol – Aldrich (99 %)

Hidroquinona – Aldrich (99 %)

Resorcinol – Aldrich (99 %)

Pirogalol – Aldrich (99%)

Oxalato de potássio – Aldrich (99 %)

2,4-Xilidina – Aldrich (99 %)

1,10-fenantrolina – Aldrich (98%)

Ácido acético – Aldrich (99%)

Ácido fórmico – Aldrich (99%)

Ácido oxálico – Aldrich (99%)

3.3. Preparo das soluções dos efluentes modelo

As soluções de fenol foram preparadas por dissolução direta de uma quantidade desejada de fenol em solução aquosa. Uma solução estoque de efluente sintético de gasolina foi preparada pela mistura de 1L de água destilada com 10 mL de gasolina comercial, a qual foi vigorosamente misturada com agitação mecânica durante 1 hora. Esta mistura foi então deixada em repouso até a completa separação das fases (a qual ocorreu aproximadamente depois de 30 min). A fase aquosa foi separada e depois filtrada duas vezes com papel de filtro quantitativo (2,0 μm). Esta solução estoque foi subsequentemente diluída para um volume total de 2,8 L. Desta maneira, obteve-se um composto modelo com uma concentração constante de carbono orgânico total de 100 mgC/L [75].

3.4. Fotólise dos complexos de cloreto férrico por pulso de laser

Os experimentos de fotólise foram realizados usando um Espectrômetro de fotólise por pulso de laser Modelo LP900 da Edinburgh Instruments Analíticos. O sistema de fotólise por pulso de laser estava equipado com uma fotomultiplicadora da Edinburgh para detecção de sinais de vida longa (1-1000 microsegundos). A excitação foi realizada com a terceira harmônica (355 nm; 250 mW por pulso) de um laser de Nd:YAG Surelite II-10 da Continuum (Santa Clara, CA). As soluções foram contidas em uma cubeta de fluorescência (quartzo) de 1 cm de caminho óptico com tampa de Teflon (Hellma) e agitadas entre cada pulso do laser. Foram acumulados 15 pulsos de laser para obter o espectro de absorção do transiente (Figura 4).

Figura 4 - Sistema de fotólise por pulso de um laser de Nd:YAG, excitando com a terceira harmônica (355 nm) e monitorando com uma lâmpada de arco de xenônio.

Os decaimentos dos transientes foram ajustados com uma cinética mista de primeira e segunda ordem dada pela equação abaixo [78, 102-108]– Apêndice 7.1.

$$\Delta A_t = \frac{\Delta A_0}{\left[\left(n \frac{\Delta A_0}{\varepsilon \ell} + 1 \right) e^{k_f t} - n \frac{\Delta A_0}{\varepsilon \ell} \right]} \quad (29)$$

em que $\Delta A_t = A_t - A_\infty$ e $\Delta A_0 = A_0 - A_\infty$ são as absorvâncias no tempo t e em $t = 0$, respectivamente; ε o coeficiente de absorção molar, ℓ o caminho óptico e $n = 2k_2/k_1$, onde k_1 e k_2 são as respectivas constantes de velocidade dos processos de primeira e de segunda ordem. Um algoritmo de ajuste não linear (Levenberg-Marquart) foi implementado no MicroCal Origin 6.0 (OriginLab Corporation, Northampton, MA), o qual foi usado para analisar os decaimentos experimentais dos transientes.

Os decaimentos do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, produzidos pela fotólise dos complexos de cloreto férrico, foram investigados nas seguintes faixas de condições: $0,050 \text{ M} \leq [\text{NaCl}] \leq 0,75 \text{ M}$, $0,1 \text{ mM} \leq [\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3] \leq 1 \text{ mM}$; $1 \leq \text{pH} \leq 3,3$, ajustado com HClO_4 e força iônica 1,0, ajustada com NaClO_4 e/ou NaCl .

3.5. Estudos cinéticos da reação do FeO^{2+} com o fenol na ausência e na presença de íons cloreto.

O efeito dos íons cloreto na velocidade de reação do FeO^{2+} com o fenol foi investigado usando um sistema de fluxo detido para cinética rápida da Hi-Tech Scientific SFA-20 com um sistema de detecção contendo um monocromador PTI acoplado a uma fotomultiplicadora Hamamatsu R666.

O sinal foi armazenado por um osciloscópio digital (Hewlett-Packard 54504), onde foi acumulado e transferido para um computador. O FeO^{2+} foi gerado *in situ* através da reação entre o ozônio e o Fe^{2+} em uma solução de HClO_4 1 M.

Um ozonizador construído no próprio laboratório foi usado para obter ozônio gasoso através de uma descarga elétrica em oxigênio seco. Soluções estoque de ozônio foram preparadas borbulhando ozônio em uma solução de HClO_4 1 M. A concentração do ozônio foi medida espectrofotometricamente a 260 nm ($\epsilon_{260} = 3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [109]). O FeO^{2+} apresenta uma banda de absorção característica entre 290-350 nm. O aparecimento do FeO^{2+} foi convenientemente monitorado em 320 nm ($\epsilon_{320} = 420 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [52], onde a contribuição da absorção do Fe^{2+} , Fe^{3+} e O_3 é desprezível. Para os experimentos realizados na presença de fenol e/ou Cl^- , uma das seringas do sistema de fluxo detido foi preenchida com uma solução de Fe^{2+} $1,5 \times 10^{-4}$ M contendo quantidade apropriada de Cl^- e/ou fenol em HClO_4 1 M e a outra seringa com uma solução de ozônio $1,69 \times 10^{-4}$ M em HClO_4 1 M. Experimentos de controle mostraram que a reação térmica de Fe^{2+} , Fe^{3+} ou O_3 e fenol foi desprezível sob as condições experimentais utilizadas [52].

Estes experimentos foram realizados como parte experimental das atividades de Doutorado Sandwich no Instituto Nacional de Investigações Físico-Químicas Teóricas e Aplicadas (INIFTA) da Universidade Nacional de La Plata – Argentina, sob a orientação da Profa. Dra. Monica C. Gonzalez.

3.6. Procedimento geral para os experimentos de fotodegradação.

O reator fotoquímico utilizado para as reações de Fenton/foto-Fenton do fenol e da gasolina foi um reator anular (volume interno de 1,0 L) conectado a uma jaqueta de quartzo e um tanque de recirculação de vidro borosilicato (volume de 3,0 L) equipado com um agitador mecânico. A temperatura da solução foi controlada em 30°C por meio de um banho termostático. A solução

foi circulada através do reator num fluxo de aproximadamente 1,5 L/min utilizando uma bomba centrífuga. Como fonte de luz, foi utilizado uma lâmpada de mercúrio de média pressão Philips HPL-N400 sem o invólucro (400 W) imersa em uma jaqueta de quartzo resfriada com água. O fluxo de fótons total para esse sistema foi determinado por actinometria com ferrioxalato de potássio 0,15 M ($1,2 \times 10^{-4}$ Ein/s – Apêndice 7.2) [110].

O pH inicial de 3,0 L da solução sintética de efluente (fenol ou gasolina) foi ajustado para 3,0 pela adição de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) e a salinidade final desejada foi ajustada pela adição de NaCl. A solução foi circulada com a lâmpada desligada até a temperatura do tanque de circulação se estabilizar em 30°C. A reação de foto-Fenton foi então iniciada pela adição de 100 mL de uma solução aquosa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,015 M, seguida pela adição de 100 mL de uma solução de H_2O_2 6 M a uma taxa de 0,83 mL/min. Amostras duplicatas (5 mL cada) foram retiradas, em intervalos de tempo apropriado, para análises durante o tempo de irradiação (em média 4,5 h ao todo). Solução inibidora (2mL; contendo uma mistura de 0,1 M KI, 0,1 M Na_2SO_3 e 0,1 M NaOH) foi adicionada em todas as amostras utilizadas para a determinação de carbono orgânico total para interromper a reação; posteriormente as amostras foram filtradas (0,22 μm Millipore Durapore membrana) para remover as espécies de ferro precipitadas e analisadas para carbono orgânico total dissolvido restante (analisador TOC-5000A da Shimadzu). Nas amostras utilizadas para analisar os intermediários formados, não foi adicionada a solução inibidora, sendo apenas corrigido o pH para 3,0; estas amostras foram diluídas de acordo com a necessidade e imediatamente analisadas por cromatografia (HPLC e GCMS - Shimadzu). A Figura 5 ilustra o

esquema do reator fotoquímico utilizado para a realização desses experimentos.

Figura 5 - Esquema do reator fotoquímico de bancada.

As reações de Fenton foram conduzidas utilizando-se um procedimento análogo, sem irradiação.

Os experimentos de fotólise de uma solução de ferrioxalato de potássio 0,0060 M em H_2SO_4 0,10 M (alíquotas de 3,0 mL foram irradiadas em tubos de cultura Pyrex) [110], na ausência e na presença de NaCl, foram realizados em uma sala escura empregando um reator do tipo carrossel equipado com quatro lâmpadas fluorescentes de luz negra de 8 W cada (Modelo Sylvania BL 350 com comprimento de onda de emissão máximo em 356 nm). O fluxo de fótons total para esse sistema foi determinado por actinometria com ferrioxalato de potássio 0,15 M ($3,14 \times 10^{-10}$ Ein/s) [110] – Apêndice 7.2). A Figura 6 ilustra o reator utilizado para esses experimentos.

Figura 6 - Reator Carrossel equipado com quatro lâmpadas de luz negra de 8 W cada (Modelo Sylvania BL 350 com comprimento de onda de emissão máximo em 356 nm).

3.6.1. Procedimento geral para análise por HPLC dos intermediários formados

O fenol e os principais produtos de degradação (hidróxiaromáticos e ácidos alifáticos) foram identificados e quantificados por cromatografia líquida de alto desempenho (cromatógrafo LC-10 Vp, Shimadzu) usando compostos padrão para comparação.

Para a determinação dos intermediários aromáticos foi utilizada uma coluna C18 Shim-pack de fase reversa (5μ ; 4,6 x 150 mm) com detecção em 270 nm, usando um detector de arranjo de diodos da Shimadzu. A fase móvel foi constituída de uma solução aquosa contendo 0,2% de ácido acético (solução A) e uma solução de metanol contendo 0,2% de ácido acético (solução B). Até 6 minutos de análise, a fase móvel consistia de 100% da

solução A, seguido de um gradiente de 0-80% da solução B durante 6 minutos. Esta última proporção (20% A : 80% B) foi mantida até o final das análises.

Para a determinação dos intermediários ácidos, foi utilizada uma coluna de troca iônica da marca Hamilton PRP-X300 com detecção em 220 nm usando um detector de arranjo de diodos da Shimadzu. A fase móvel foi constituída de uma solução aquosa de H_2SO_4 (pH $2,00 \pm 0,02$), fluxo de 1 mL min^{-1} , sendo que a temperatura da coluna foi mantida em 40°C . Antes de serem injetadas na coluna de troca iônica, as amostras foram filtradas em um cartucho C18 previamente ativado com metanol. Esta etapa teve por objetivo retirar os compostos aromáticos remanescentes, uma vez que esses compostos ficam fortemente retidos na coluna de troca iônica, originando bandas largas que prejudicariam as análises. Além disso, quando injetados em altas concentrações, os compostos aromáticos podem ficar irreversivelmente retidos na coluna, danificando-a.

4. Resultados e Discussão

4.1. Fenol como composto modelo

O fenol é um composto relativamente refratário e comum em efluentes líquidos industriais. Também é considerado um intermediário presente nos mecanismos de oxidação de compostos aromáticos de alto peso molecular encontrados em efluentes [92]. Portanto, o fenol é um poluente de interesse que pode fornecer informações importantes em relação a diferentes processos de degradação [93-95].

O fenol, devido a sua ação biocida, pode inibir processos biológicos de tratamento e, conseqüentemente, prejudicar a eficiência da biodegradação. A concentração máxima de fenol em estações de tratamento biológico de esgoto sanitário varia de 1-2 mg/L. Atualmente, resíduos fenólicos aquosos ou são diluídos e enviados para tratamento biológico ou são incinerados a um custo aproximado de 167 US\$/ton [96].

O fenol têm sido bastante usado como composto modelo na avaliação de sistemas alternativos de tratamento. Isto se deve a características como a elevada toxidez, fácil detecção através de técnicas como a cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) e por ser de fácil tratamento frente aos Processos Oxidativos Avançados. Na literatura há vários trabalhos com mecanismos propostos para a oxidação do fenol [97-101].

Recentemente, Zazo et al. [94] estudaram os mecanismos químicos e cinéticos da oxidação do fenol com o uso de reagentes de Fenton e propuseram o esquema de reações apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Mecanismo proposto para oxidação do fenol pelos reagentes de Fenton [94].

Como pode ser observado, a oxidação do fenol pelos reagentes de Fenton é iniciada pela hidroxilação do anel aromático para formar dihidróxibenzenos, principalmente catecol e hidroquinona, os quais estão em equilíbrio redox com as benzoquinonas. A abertura do anel do catecol forma o ácido mucônico, que posteriormente é oxidado a ácidos maleico e fumárico. Todos os intermediários são oxidados a ácido oxálico e ácido fórmico. Nas condições experimentais utilizadas, o ácido fórmico é oxidado a CO₂ e H₂O. O ácido oxálico, por outro lado, mostrou-se ser um composto refratário,

permanecendo até o final da reação. Cabe lembrar aqui que as diferentes espécies intermediárias detectadas nos diferentes trabalhos dependem das condições oxidativas utilizadas.

4.2. Fotodegradação do Fenol em solução aquosa

A Figura 8 ilustra o efeito do pH inicial e da presença de íons cloreto (adicionados como NaCl) na reação de foto-Fenton de um efluente sintético contendo o composto modelo fenol. Claramente, um pH inicial baixo, como pH 1,0 por exemplo, ou uma alta concentração de NaCl adicionado inibem significativamente a degradação foto-Fenton do fenol. A inibição da fotodegradação do fenol em pH 1,0 (Figura 8) deve-se ao fato do Fe^{3+} (moléculas de água de hidratação estão omitidas) ser a espécie predominante no meio nestas condições de pH e não absorver eficientemente na região entre 300-400 nm ($\epsilon^{355}\text{Fe}^{3+} = 10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [111]).

Como pode ser visto na Figura 8 o processo pára depois de parcial decomposição do material orgânico presente.

Figura 8 - Efeito do pH do meio e da presença de íons cloreto na degradação de 12 mM de fenol pela reação de foto-Fenton iniciada por 200 mM H_2O_2 e 0,5 mM Fe^{2+} . Sem controle do pH: $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 1,0 (●) ou 3,0 (Δ) na ausência de íon cloreto, $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 3,0 na presença de 0,5 M de cloreto (■) e o pH mantido em 3,0 durante toda a reação na ausência de íon cloreto (○).

Em uma reação de foto-Fenton típica, o pH da solução é inicialmente ajustado para 3, o pH ótimo para a formação do complexo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (Figura 2). O pH da solução usualmente não é controlado durante a fotodegradação, de modo que há uma acidificação progressiva do meio reacional com o progresso da degradação devido à formação de ácidos orgânicos [94]. Se heteroátomos estão presentes, ocorre também a formação dos ácidos minerais correspondentes. O resultado líquido disto é uma brusca diminuição do pH do meio reacional nos estágios iniciais da reação, seguida da estabilização do pH, aproximando-se a um valor limite tipicamente entre pH 1,5-2,0, como exemplificado na Figura 9 para a degradação foto-Fenton do fenol.

Figura 9 - Variação do pH do meio reacional durante a degradação de 12 mM de fenol pelo processo foto-Fenton (200 mM H_2O_2 e 0,5 mM Fe^{2+}), na ausência (●) e na presença (□) de 0,5 M NaCl.

A Figura 8 também mostra que, na ausência de íons cloreto, a reação foto-Fenton prossegue a uma taxa ligeiramente mais rápida quando realizada sob condições de pH controlado (pH 3,0 mantido em todo o curso da reação) em comparação à reação em que o pH da solução foi permitido variar (Figura 9).

A Figura 10 mostra que a degradação do fenol pela reação térmica de Fenton é fortemente inibida em pHs baixos (pH = 1,0), mas apenas fracamente influenciada pela adição de íons cloreto, como já tem sido verificado por outros pesquisadores [80, 112]. Significativamente, em pH 3, a cinética de decomposição do fenol pela reação térmica de Fenton (Figura 10, na presença ou ausência de NaCl) é essencialmente indistinguível da degradação do fenol

pelo processo foto-Fenton na presença de NaCl (Figura 8), sugerindo que, sob essas condições, a degradação fotoquímica é relativamente inoperante.

Figura 10 - Efeito de íons cloreto na degradação térmica de Fenton de 12 mM de fenol iniciada com 200 mM H₂O₂ e 0,5 mM de íons ferro. Íons ferro adicionados como Fe(II) em: pH_{inicial} 1,0 na ausência (●) e na presença (○) de 0,5 M de NaCl e pH_{inicial} 3,0 não controlado, na ausência (■) e na presença (□) de 0,5 M de NaCl. Íons ferro adicionados como Fe(III) em pH_{inicial} 3,0, não controlado na ausência de NaCl (Δ).

A diminuição da eficiência do processo térmico em pH 1,0 é devida à pequena quantidade de complexo Fe(HO₂)²⁺ (Eq. 30a), sendo que a sua formação é a etapa limitante da velocidade na decomposição do H₂O₂ em HO₂[•] e Fe(II) catalisado pelo Fe(III) (Eq. 30b).

A concentração do complexo $\text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+}$ atinge um máximo em um pH em torno de 3,0 [113], o que explica a alta performance da degradação do fenol pelo processo térmico de Fenton nesse pH. Acima desse pH, ocorre uma rápida precipitação de formas amorfas do Fe(III) ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [114], as quais retardam a degradação. Este processo influencia negativamente na redução do peróxido de hidrogênio ao radical hidroxila pelo Fe(II) (Eq. 8) o qual em pH abaixo de 3,0 é um processo independente do pH [35]. Um outro detalhe interessante na degradação térmica do fenol (Figura 10) é que nenhuma diferença significativa foi observada quando se começava a reação usando Fe(II) ou Fe(III). Pelo fato que a redução de Fe(III) por H_2O_2 (Eq. 10) ($k_{10} = 0,01 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [115]) é muito mais lenta que a redução do H_2O_2 por Fe(II) (Eq. 8) ($k_8 = 63 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [116]), poderia ser esperado que, começando com Fe(II), haveria uma elevada taxa inicial de degradação devido a uma maior produção inicial de $\text{HO}^\bullet$. Entretanto, foi relatado por Hamilton *et al.* [117] que quantidades catalíticas de dihidroxibenzenos (catecol ou 1,4-hidroquinona), os principais intermediários iniciais da degradação do fenol [94, 118], aumentam extensivamente a taxa de degradação de benzenos substituídos. Esta observação pode explicar o similar perfil da degradação térmica do fenol começando com Fe(II) ou Fe(III), pois, a lenta taxa de redução de Fe(III) pelo H_2O_2 pode ser melhorada pelo catecol.

De acordo com Hamilton *et al.* [117], a taxa de aceleração na hidroxilação de compostos aromáticos quando Fe(III), H_2O_2 e um enodiol semelhante à um catecol estão presentes no sistema, é devido a um complexo ternário enodiol-Fe- H_2O_2 , o qual seria o agente oxidante ativo, ao invés dos radicais hidroxilas. Contudo, é sabido também que o catecol (H_2cat) é capaz de reduzir Fe(III) para

Fe(II) rapidamente em baixo pH [119, 120], originando o complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{cat}\bullet)]^+$, o qual é instável em $\text{pH} < 2,0$ e forma um radical semiquinona ($\text{Hcat}\bullet$). O desproporcionamento do $\text{Hcat}\bullet$ regenera o catecol e forma uma o-benzoquinona (Eq. 31). Deste modo, o Fe(II) regenerado poderia ser o responsável pela aceleração na taxa de decomposição observada na presença de enodiol para produzir $\text{HO}\bullet$ (Eq. 8).

É importante notar que não existe regeneração de Fe(II) por transferência de elétron quando Fe(III) está complexado com ácidos orgânicos tal como salicílico ou ácido oxálico, os quais são intermediários na mineralização do fenol [120]. Esses ácidos orgânicos interromperiam as reações redox Fe(II)-Fe(III) apresentadas acima (Eq. 31).

4.3. Estudos cinéticos da reação entre o FeO^{2+} e fenol na ausência e na presença de íons cloreto.

Numerosos estudos têm proposto que intermediários de ferro de alta-valência, como o ferril (FeO^{2+}) podem ser responsáveis por processos de oxidação de substratos, em combinação com os radicais hidroxila [50-53]. Em comparação com o curto tempo de vida dos radicais hidroxila, as espécies de

Fe(IV) são intermediários de tempo de vida longo (ver o gráfico inserido na Figura 11) capazes de reagir com substratos orgânicos por um mecanismo de transferência de elétron [50]. Dada essa possibilidade da participação do ferril ou Fe(IV) no processo de degradação térmica, esta espécie foi gerada independentemente pela reação do ozônio com o Fe^{2+} em uma solução de HClO_4 1 M (Eq. 32) em um sistema de fluxo detido.

O FeO^{2+} , detectado por absorção em 320 nm, apresentou uma cinética de decaimento de primeira ordem com um tempo de vida de aproximadamente 0,6 s sob essas condições. Um gráfico da variação da constante de velocidade observada (o inverso do tempo de vida do FeO^{2+}) em função da concentração do fenol adicionado (Figura 11) forneceu uma constante de velocidade de segunda ordem de $1,3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para a reação do FeO^{2+} com o fenol. Este resultado está em boa concordância com o valor da literatura de $1,5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [51], o qual é várias ordens de magnitude menor que a constante de velocidade da reação do $\text{HO}^\bullet$ com o fenol ($10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [121]). Ao mesmo tempo, a adição dos íons cloreto não teve nenhum efeito significativo na constante de velocidade da reação bimolecular do FeO^{2+} com o fenol (Figura 11).

Figura 11 - Dependência da constante de velocidade observada para o decaimento dos íons FeO^{2+} , k_{obs} , na concentração do fenol na ausência (●) e na presença (Δ) de NaCl 0,1 M. O gráfico inserido mostra o decaimento do FeO^{2+} na ausência e na presença de fenol $2,75 \times 10^{-4}$ M.

4.4. Experimentos de fotodegradação do íon complexo ferrioxalato

Nos estágios finais da oxidação, o ácido oxálico é um intermediário significativo na mineralização do fenol [120]. O ácido oxálico é também um forte ligante para o Fe^{3+} , formando o íon complexo fotorreativo ferrioxalato. Desta maneira, sabendo-se que este íon complexo poderia estar presente no estágio final da fotodegradação, a questão é quanto à fotólise deste na presença de NaCl. A irradiação de uma solução padrão de ferrioxalato de potássio (6 mM, em H_2SO_4 0,1 M) não apresentou nenhuma influência significativa quando NaCl foi adicionado (0 – 0,5 M) tanto na taxa de produção de Fe^{2+} (Figura 12) quanto na taxa de mineralização de oxalato (Figura 13).

Figura 12 - Efeito da adição de NaCl na taxa de formação de Fe^{2+} durante a fotólise (intensidade incidente 3×10^{-10} Eins/s) de uma solução 0,0060 M de ferrioxalato de potássio em 0,1 M de H_2SO_4 na ausência (•) ou na presença de 0,25 M (Δ) ou 0,5 M ($\blacktriangledown$) NaCl.

Figura 13 - Efeito da adição de NaCl no desaparecimento do carbono orgânico total durante a fotólise (intensidade incidente 3×10^{-10} Eins/s) de uma solução 0,0060 M de ferrioxalato de potássio em 0,1 M de H_2SO_4 na ausência (•) ou na presença de 0,5 M (Δ) de NaCl.

4.5. Estudo por fotólise por pulso de laser da etapa fotoquímica da reação de foto-Fenton na presença de íon cloreto.

Na presença de íon cloreto, há complexação do Fe(III) em pHs abaixo de 3,5, resultando na formação do $\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}$. Em concentrações muito altas de íon cloreto, também ocorre a formação de algum $\text{Fe}(\text{Cl})_2^+$ (Figura 3). O complexo $\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}$ absorve na mesma região do ultravioleta que o complexo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, mas com um coeficiente de absorção molar maior ($\epsilon^{355} \text{Fe}(\text{Cl})^{2+} = 1600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ and $\epsilon^{355} \text{Fe}(\text{OH})^{2+} = 800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [68, 111]) e um rendimento quântico de fotólise maior para formar Fe(II). Ao contrário do $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, a fotólise do $\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}$ produz um átomo de cloro (Eq. 33).

Uma segunda rota para a formação de átomos de cloro, é a reação reversível de $\text{HO}^{\bullet}$ com o íon cloreto para formar o $\text{HOCl}^{\bullet-}$ (Eq. 34a), o qual decompõe-se via $\text{H}_2\text{OCl}^{\bullet}$ ($\text{pK}_a = 2,5$), numa reação dependente do pH, para formar água e um átomo de cloro (Eq. 34b) [78, 108, 122].

A pequena inibição, observada, na reação térmica de Fenton provocada pelos íons Cl^- em pH 3,0 (Figura 10) pode ser atribuída somente à “captura” dos radicais $\text{HO}^{\bullet}$ pelos íons cloreto (Eq. 34), visto que essa reação é

dependente do pH. Quando o pH da reação está próximo de 3,0, ela é muito pouco pronunciada [76]. A reação 34 é rápida, reversível e depende das concentrações dos íons cloreto e próton.

Em nossas condições experimentais, os átomos de cloro formados, reagem rapidamente (em menos que 2,5 ns) com o íon cloreto ($k \sim 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [73]) para formar $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (Eq. 35), a espécie detectada nos experimentos de fotólise por pulso de laser.

A Figura 14 mostra o espectro de absorção diferencial do transiente $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (máximo em 340 nm com $\varepsilon = 8800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [122]) em diferentes tempos depois do pulso do laser.

Figura 14 - Espectros de absorção diferencial do transiente ($\text{Cl}_2^{\bullet-}$) obtidos pela fotólise dos complexos de cloreto de ferro(III) medidos imediatamente ($\bullet$) e 15 μs ($\circ$) depois do pulso do laser ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$). $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3] = 0,5 \text{ mM}$, $[\text{Cl}^-] = 0,5 \text{ M}$, força iônica 1,0

e pH 1,0. O gráfico inserido mostra o decaimento do transiente, monitorado em $\lambda = 340$ nm.

Este espectro concorda com os espectros do ânion radical $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, ($\lambda_{\text{max}} \text{Cl}_2^{\bullet-} = 340$ nm, $\epsilon(\text{Cl}_2^{\bullet-}) = 8800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [73, 78] e de $\text{ClOH}^{\bullet-}$ ($\lambda_{\text{max}} \text{ClOH}^{\bullet-} = 350$ nm, $\epsilon_{\text{max}}(\text{ClOH}^{\bullet-}) = 3700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [123]. Entretanto, a concentração deste último é muito baixa ($\sim 10^{-8}$ M) em $\text{pH} < 2$ [123], de modo que o transiente observado pode ser atribuído somente ao radical $\text{Cl}_2^{\bullet-}$. O gráfico inserido na Figura 14 apresenta o decaimento do radical $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ produzido pela fotólise do complexo de cloreto férrico, monitorado a $\lambda = 340$ nm. A absorbância diferencial negativa observada depois de aproximadamente 35 μs é devida à conversão de complexos de ferro(III), que absorvem nesta região, a complexos de ferro(II), que não apresentam absorção [123]. Este “branqueamento” diminui com o aumento do pH, sugerindo que a regeneração do Fe(III) é favorecida em pHs maiores.

O Fe(II) formado não volta completamente à forma do Fe(III) através das reações com $\text{HO}^{\bullet}$ e $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ porque as constantes de velocidade para a reação do Fe(II) com estes radicais são muito menores que as constantes de velocidade para a recombinação do $\text{HO}^{\bullet}$ e a recombinação do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ [122].

A análise dos decaimentos de ordem mista produziu as constantes de velocidade de primeira e de segunda ordem, k_1 e k_2 , respectivamente, para o decaimento do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$. Esta última ($k_2 = 2,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [124]) corresponde a reação de desproporcionamento do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (Eq. 36). A partir da variação de k_1 com a concentração de fenol (Figura 15) e Fe(II) (Figura 16), determinou-se a constante de supressão bimolecular de $2,3 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para a reação do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ com o fenol (Eq. 37) e de $2,5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para a reação do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ com o Fe(II)

(Eq. 38). Estes valores estão em concordância com valores da literatura sob condições similares ($2,5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para a reação do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ com o fenol [125] e de $1,4 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para a reação do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ com o Fe(II) [73]).

Figura 15 - Dependência da constante de velocidade de primeira ordem, k_1 , para o decaimento do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (gerado por fotólise por pulso de laser a 355 nm de uma solução 0,5 mM de $\text{Fe(ClO}_4)_3$ em 0,5 M de NaCl em pH 1,0 e força iônica 1,0, ajustada com $\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4$) em função da concentração de fenol.

Figura 16 - Dependência da constante de velocidade de primeira ordem, k_1 , para o decaimento do $Cl_2^{\bullet-}$ (gerado por fotólise por pulso de laser a 355 nm de uma solução 0,5 mM de $Fe(ClO_4)_3$ em 0,5 M de NaCl em pH 1,0 e força iônica 1,0, ajustada com $NaClO_4/HClO_4$) em função da concentração de Fe^{2+} .

4.5.1. Estudos da formação e decaimento do $Cl_2^{\bullet-}$.

As Figuras 17-19 mostram curvas típicas de decaimento de $Cl_2^{\bullet-}$, gerado por fotólise por pulso de laser a 355 nm de soluções ácidas de Fe(III) ($1 \leq pH \leq 3,3$, ajustado com $HClO_4$; força iônica 1,0 ajustada com $NaClO_4$) contendo NaCl ($0,05 \leq [Cl^-] \leq 0,75 M$).

Figura 17 - Absorção diferencial do transiente em 340 nm (máximo da absorção do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$) produzido por fotólise por pulso de laser (355 nm) a 293 K de uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (0,5 mM), pH 1,0 e força iônica 1,0, em função da adição de NaCl (0,050-0,75 M).

Figura 18 - Absorção diferencial do transiente em 340 nm (máximo da absorção do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$) produzido por fotólise por pulso de laser (355 nm) a 293 K de uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ contendo 0,25 M de NaCl em pH 1,0 e força iônica 1,0 em função da adição de Fe^{3+} (0,10-1,0 mM).

Figura 19 - Absorção diferencial do transiente em 340 nm (máximo da absorção do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$) produzido por fotólise por pulso de laser (355 nm) a 293 K de uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (0,5 mM) contendo 0,50 M de NaCl e força iônica 1,0 em função do pH.

A média dos valores da constante de velocidade de segunda ordem k_s , obtida pelos ajustes das curvas de decaimento na Figura 17 usando a equação 29, foi de $2,8 \pm 0,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Este valor está de acordo, dentro do erro experimental, com o valor de $3,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ relatado na literatura para uma força iônica similar [126] para o desproporcionamento do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (Eq. 36). O valor de $2k_s/\varepsilon = (6,4 \pm 0,3) \times 10^5 \text{ cm s}^{-1}$ para $\varepsilon_{340} = 8800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ está em concordância com o valor de $(6,5 \pm 2,5) \times 10^5 \text{ cm s}^{-1}$ recomendado por Yu et al. [122] para a detecção do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ em 340 nm.

4.5.2. Modelo mecanístico para a etapa fotoquímica inicial da reação de foto-Fenton em presença do íon cloreto.

As concentrações iniciais dos complexos $\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}$ ($\epsilon_{355} = 1600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), $\text{Fe}(\text{Cl})_2^+$ ($\epsilon_{355} = 2740 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), Fe^{3+} ($\epsilon_{355} = 10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ($\epsilon = 800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ($\epsilon_{355} = 550 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), e $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{4+}$ ($\epsilon_{355} = 5000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) foram calculadas em função da concentração de Cl^- , Fe^{3+} e do pH à força iônica experimental de 1,0 utilizando o programa de especiação de domínio público Hydra (<http://web.telia.com/~15651596/>). Utilizou-se as constantes de complexação fornecidas pelo próprio programa. Os coeficientes de absorção molar foram retirados da literatura [68, 111]. As concentrações iniciais de $\text{HO}^\bullet$ e $\text{Cl}^\bullet$ produzidos em $t = 0$ pelo pulso do laser foram calculados utilizando a Equação 39.

$$[X^\bullet]_{t=0} = (I_{\text{Laser}}) \left(\frac{A_{\text{Fe}(X)}}{A_T} \right) (1 - 10^{-A_T}) (\Phi_X) \quad (39)$$

onde $\Phi_{\text{OH}} = 0,21$ [126] e $\Phi_{\text{Cl}} = 0,47$ [126] são, respectivamente, os rendimentos quânticos para a produção do $\text{Fe}(\text{II})$ a partir dos complexos $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (quando $X = \text{OH}$) ou $\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}$ (quando $X = \text{Cl}$); $A_{\text{Fe}(X)}$ é a absorbância do $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ou $\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}$ e A_T a absorbância total da solução em 355 nm (num caminho óptico efetivo de 0,5 cm). O valor da intensidade incidente efetiva do laser (I_{Laser}) foi estimado pelo ajuste da absorbância do transiente $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ em tempo zero em pH = 1,0 na presença de NaCl 0,5 M. Os valores das concentrações de $\text{HO}^\bullet$ e $\text{Cl}^\bullet$ em $t = 0$ foram usados como as condições iniciais para a solução numérica do conjunto de reações e constantes de velocidade [78, 102-108] listadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Reações envolvendo HO•, Cl•, ClHO•, Cl₂•, Fe²⁺ em solução aquosa.

	Reação	<i>k</i>	Ref
1	$\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2^{\bullet-}$	$k_+ = 8,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_- = 6,0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	102-107
2	$\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClH}_2\text{O}^\bullet$	$2,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	102-107
3	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClH}_2\text{O}^\bullet$	$1,3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	102-107
4	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{Cl}_2^{\bullet-} \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{Cl}_2$	$2,8(\pm 0.3) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	este trabalho
5	$\text{HO}^\bullet + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{ClHO}^\bullet$	$k_+ = 4,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_- = 6,1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$	78
6	$\text{ClHO}^\bullet + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ClH}_2\text{O}^\bullet$	$k_+ = 3,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $k_- = 1,0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	103, 78
7	$\text{Cl}^\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Fe}^{3+}$	$5,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	108
8	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^\bullet$	$1,4 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	108
9	$\text{ClHO}^\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^\bullet$	$1,3 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	108
10	$\text{HO}^\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^-$	$2,3 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	108

O modelo cinético completo, baseado nas reações e constantes de velocidade listadas na Tabela 2, fornece uma equação diferencial com concentrações dependentes do tempo para cada uma das 11 espécies químicas diferentes envolvidas (ver Apêndice 7.3). Por exemplo, para o Cl₂• a equação diferencial tem a seguinte forma:

$$d[\text{Cl}_2^{\bullet-}]/dt = k_1[\text{Cl}^\bullet][\text{Cl}^-] - (k_{-1} + k_3 + k_8[\text{Fe}^{2+}])([\text{Cl}_2^{\bullet-}]) - k_4[\text{Cl}_2^{\bullet-}]^2 \quad (40)$$

As 11 equações diferenciais foram resolvidas simultaneamente pelo método de integração numérica (Runge-Kutta, com um intervalo de tempo de 0,2 ns por integração) empregando um software [127] escrito em Pascal e gentilmente fornecido pela Profa. Dra. Monica C. Gonzalez, INIFTA, Universidade Nacional

de La Plata, Argentina. Os valores individuais das constantes de velocidade estão listados na Tabela 2; as condições de contorno em tempo zero incluíram as concentrações dos reagentes adicionados (utilizando os valores obtidos da especiação, quando necessário) e as concentrações do radical hidroxila e de átomos de cloro em tempo zero depois do pulso do laser calculados utilizando a Equação 39 [124].

O modelo cinético reproduz adequadamente as curvas de decaimento experimentais sobre toda faixa de concentrações de íon Cl^- , Fe(III) e pH investigada. A Figura 20 mostra as curvas de decaimento do transiente $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ observadas experimentalmente, bem como os ajustes previstos pelo modelo cinético.

Figura 20 - Absorção diferencial do transiente em 340 nm (máximo da absorção do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$) produzida por fotólise por pulso de laser (355 nm) a 293 K de uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (0,5 mM) em pH 1,0 e força iônica 1,0 em função da concentração de NaCl (0,050-0,75 M). As curvas sólidas correspondem ao ajuste do modelo mecanístico da Tabela 2 às curvas de decaimento experimental.

O modelo também reproduz bem o rendimento inicial do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, dado por $(A_0 - A_\infty)$, a taxa de decaimento da absorbância do transiente e a absorbância diferencial final em tempo longo ($-A_\infty$), devido ao desaparecimento líquido do $\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}$ e a variação total da absorbância em função das concentrações dos íons cloreto (Figura 21), do Fe(III) (Figura 22) e do pH da solução (Figura 23).

Figura 21 - A variação total da absorbância devido à formação do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ em tempo $t = 0$ ($A_0 - A_\infty$, valores normalizados em $[\text{NaCl}] = 0,75 \text{ M}$; círculos preenchidos) e a absorbância diferencial em tempo longo ($-A_\infty$, perda líquida de $\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}$, valores normalizados em $[\text{NaCl}] = 0,75 \text{ M}$; triângulos abertos). Fotólise por pulso de laser (355 nm) em função da $[\text{NaCl}]$ (0,050-0,75 M) a 293 K de uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (0,5 mM) em pH 1,0 e força iônica 1,0. A curva sólida foi calculada pela Eq. 39.

Figura 22 - A variação da absorbância devido à formação do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ em tempo $t = 0$ ($A_0 - A_\infty$, valores normalizados em $[\text{Fe}^{3+}] = 1,0$ mM; círculos preenchidos) e a absorbância diferencial em tempo longo ($-A_\infty$, perda líquida de $\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}$, valores normalizados em $[\text{Fe}^{3+}] = 1,0$ mM; triângulos abertos) em função da $[\text{Fe}^{3+}]$ (0,10-1,0 mM). Fotólise por pulso de laser (355 nm) a 293 K de uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ contendo 0,25 M de NaCl em pH 1,0 e força iônica 1,0. A curva sólida foi calculada pela Eq. 39.

Figura 23 - A variação total da absorbância devido à formação do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ em tempo $t = 0$ ($A_0 - A_\infty$, valores normalizados em pH 1,0; círculos preenchidos) e a absorbância diferencial em tempo longo ($-A_\infty$, perda líquida de $\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}$, valores normalizados em pH 1,0; triângulos abertos) em função do pH. Fotólise por pulso de laser (355 nm) a 293 K de uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (0,5 mM) contendo 0,50 M de NaCl e força iônica 1,0. A curva sólida foi calculada pela Eq. 39.

As etapas cinéticas referentes ao decaimento do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ e $\text{HO}^{\bullet}$ são similares àquelas propostas por Yu e Barker [78, 108] e Yu et al. [122] com a adição das reações envolvendo Fe(II)/Fe(III) e a exclusão das reações que envolviam H_2O_2 ou seus produtos de reação. Nosso modelo é mais completo que aquele utilizado por outros autores [73, 76, 126] em tratamentos anteriores do sistema cloreto/ Fe(III) , especialmente com a inclusão explícita das reações, dependentes do pH, que convertem $\text{HO}^{\bullet}$ em $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ e a larga faixa de aplicabilidade do modelo.

4.5.2.1. Implicações do modelo mecanístico para o processo foto-Fenton em solução salina.

Em um procedimento típico para uma reação de foto-Fenton, o pH da solução é ajustado inicialmente para pH 3,0–3,5, que é o pH ótimo para a formação do complexo Fe(OH)^{2+} (Figura 2). Entretanto, o pH da solução normalmente não é controlado durante a fotodegradação. Portanto, há uma progressiva acidificação do meio reacional devido à formação de ácidos orgânicos durante o processo de degradação e, se heteroátomos estiverem presentes, a formação dos ácidos minerais correspondentes. O resultado disso é que o valor do pH final para uma reação de foto-Fenton geralmente fica em torno de pH 1,5–2,0 (Figura 9). Esta acidificação progressiva do meio reacional diminui a quantidade de Fe(OH)^{2+} presente, que por sua vez diminui a eficiência da etapa fotocatalítica do processo que regenera o Fe^{2+} .

No estágio inicial do processo foto-Fenton, quando o pH está entre 3,0 e 3,3, a formação do $\text{HO}^\bullet$ pela fotólise de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ é relativamente eficiente, mesmo na presença de íons cloreto (Figura 24).

Figura 24 - Dependência dos rendimentos iniciais relativos do $\text{Cl}^\bullet$ (curva sólida) e $\text{HO}^\bullet$ (curva pontilhada) em função do pH na presença de 0,5 M de NaCl e de $\text{HO}^\bullet$ (curva em tracejada) na ausência de NaCl. As curvas foram calculadas usando a Eq. 39 com $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3] = 0,5 \text{ mM}$ e força iônica 1,0 normalizadas para o rendimento de $\text{HO}^\bullet$ em pH 3,3 na ausência de NaCl.

Entretanto, em pH 2,0 ou abaixo, a formação direta do radical $\text{HO}^\bullet$ na etapa fotoquímica é ineficiente (Figura 24) e desta forma, os íons cloreto rapidamente capturam (Eq. 30) qualquer $\text{HO}^\bullet$ que possa ser formado no sistema. Com isso, o ânion radical $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ é a única espécie reativa presente no sistema. Este radical é intrinsicamente menos reativo que o radical hidroxila [73, 75, 76, 78, 80, 102, 103, 106-108, 112, 122, 126] e exibe uma preferência para abstração de hidrogênio. O resultado disso é uma completa inibição da

degradação foto-Fenton de um substrato orgânico típico [73-76] quando o pH do meio cai para aproximadamente 2,0 ou abaixo deste. Portanto, estes resultados sugerem que a inibição do processo foto-Fenton promovida por altas concentrações de íons cloreto pode vir a ser contornada se o pH do meio for mantido em 3,0 durante todo o tempo de reação [124].

4.6. Experimentos de fotodegradação do fenol e da gasolina com controle do pH.

As Figuras 25 e 26 confirmam a importância do controle do pH no processo foto-Fenton na presença de altas concentrações de NaCl. Neste caso, o pH da solução foi mantido constante em 3,0 (pela adição de NaOH), durante todo o tempo de reação, ao invés de permitir o pH a variar. Com a manutenção do pH em 3, a inibição induzida pelo cloreto foi significativamente diminuída, tanto para a degradação do fenol (Figura 25) quanto para a gasolina (Figura 26).

Figura 25 - Efeito do controle do pH na degradação foto-Fenton (200 mM H_2O_2 e 0,5 mM Fe^{2+}) de uma solução de fenol (12 mM) na ausência ($\circ$) e na presença de 0,5 M NaCl sem controle do pH ($\blacksquare$) e com pH mantido em 3,0 durante todo o tempo da reação ($\triangle$). Fração de mineralização do carbono total inicial em função do tempo de irradiação.

Figura 26 - Efeito do controle do pH na degradação foto-Fenton (200 mM H_2O_2 e 0,5 mM Fe^{2+}) de uma solução de gasolina (100 ppm de carbono orgânico) na ausência ($\triangle$) na presença de 0,1 M de NaCl ($\blacksquare$) e na presença de 0,1 M de NaCl com pH mantido em 3,0 durante todo o tempo da reação ($\blacktriangledown$). Fração de mineralização do carbono total inicial em função do tempo de irradiação.

4.7. Os principais intermediários formados durante a degradação foto-Fenton do fenol.

A Figura 27 mostra a evolução do consumo do fenol pelo processo foto-Fenton, na ausência ou na presença de 0,5 M de NaCl, com ou sem controle do pH do meio reacional. Como pode ser visto, nas condições experimentais utilizadas, o fenol foi completamente oxidado aos 20 min de reação, não sendo observada nenhuma diferença na taxa de oxidação do fenol na presença ou ausência de NaCl ou com ou sem controle do pH.

Figura 27 - Variação da concentração do fenol (12 mM) com o tempo na degradação foto-Fenton de uma solução contendo 200 mM de H_2O_2 e 0,5 mM Fe^{2+} : com controle de pH em 3,0 na ausência (∇) e na presença de 0,5 M de NaCl ($\blacksquare$) e em $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 3,0 sem controle na presença de 0,5 M de NaCl ($\circ$).

A oxidação do fenol pelo processo foto-Fenton produz como os principais produtos aromáticos iniciais, o catecol (produto principal) (Figura 28), o pirogalol (Figura 29), o resorcinol (Figura 30) e a hidroquinona (Figura 31).

Figura 28 - Variação da concentração do catecol com o tempo na degradação foto-Fenton de uma solução de fenol 12 mM contendo 200 mM de H_2O_2 e 0,5 mM de Fe^{2+} : com controle do pH em 3,0 na ausência (∇) e na presença de 0,5 M de NaCl ($\blacksquare$) e em $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 3,0 sem controle na presença de 0,5 M de NaCl ($\circ$).

Figura 29 - Variação da concentração do pirogalol com o tempo na degradação foto-Fenton de uma solução de fenol 12 mM contendo 200 mM de H_2O_2 e 0,5 mM de Fe^{2+} : com controle do pH em 3,0 na ausência (∇) e na presença de 0,5 M de NaCl ($\blacksquare$) e em $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 3,0 sem controle na presença de 0,5 M de NaCl ($\circ$).

Figura 30 - Variação da concentração do resorcinol com o tempo na degradação foto-Fenton de uma solução de fenol 12 mM contendo 200 mM de H_2O_2 e 0,5 mM de Fe^{2+} : com controle do pH em 3,0 na ausência (∇) e na presença de 0,5 M de NaCl ($\blacksquare$) e em $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 3,0 sem controle na presença de 0,5 M de NaCl ($\circ$).

Figura 31 - Variação da concentração da hidroquinona com o tempo na degradação foto-Fenton de uma solução de fenol 12 mM contendo 200 mM de H_2O_2 e 0,5 mM de Fe^{2+} : com controle do pH em 3,0 na ausência (∇) e na presença de 0,5 M de NaCl ($\blacksquare$) e em $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 3,0 sem controle na presença de 0,5 M de NaCl ($\circ$).

A abertura dos anéis dos intermediários aromáticos leva à formação dos ácidos orgânicos (Figura 7). Consequentemente, ocorre uma progressiva diminuição do pH do meio reacional até aproximadamente 2 (Figura 9). O ácido oxálico (Figura 32) e o ácido acético (Figura 33) foram os produtos finais da oxidação mais abundantes. Também foi detectado e quantificado o ácido fórmico (Figura 33), porém, este foi rapidamente oxidado a CO_2 e água. Já o ácido oxálico e o ácido acético se mostraram ser os intermediários mais refratários, pois, podiam ser detectados até o final do tempo de irradiação, em concordância com outros autores [37, 130].

Figura 32 - Variação da concentração do ácido oxálico com o tempo na degradação foto-Fenton de uma solução de fenol 12 mM contendo 200 mM de H_2O_2 e 0,5 mM de Fe^{2+} : com controle do pH em 3,0 na ausência (∇) e na presença de 0,5 M de NaCl ($\blacksquare$) e em $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 3,0 sem controle na presença de 0,5 M de NaCl ($\circ$).

Figura 33 - Variação da concentração do ácido fórmico com o tempo na degradação foto-Fenton de uma solução de fenol 12 mM contendo 200 mM de H_2O_2 e 0,5 mM de Fe^{2+} : com controle do pH em 3,0 na ausência (∇) e na presença de 0,5 M de NaCl ($\blacksquare$) e em $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 3,0 sem controle na presença de 0,5 M de NaCl ($\circ$).

Figura 34 - Variação da concentração do ácido acético com o tempo na degradação foto-Fenton de uma solução de fenol 12 mM contendo 200 mM de H_2O_2 e 0,5 mM de Fe^{2+} : com controle do pH em 3,0 na ausência (∇) e na presença de 0,5 M de NaCl ($\blacksquare$) e em $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 3,0 sem controle na presença de 0,5 M de NaCl ($\circ$).

Vários autores têm estudado os mecanismos de oxidação de compostos fenólicos pelos reagentes de Fenton [92-95, 99-101]. A aplicação do reagente de Fenton como um oxidante para o tratamento de efluentes é atraente, pois, o ferro é utilizado em concentrações catalíticas e não é tóxico e o excesso do peróxido de hidrogênio é convertido facilmente em oxigênio e água. Desta maneira, é um processo que não agride o meio ambiente [35]. Porém, a oxidação de substratos orgânicos completamente a CO_2 e H_2O nem sempre é considerado economicamente viável devido ao alto consumo do peróxido de hidrogênio. Desta forma, este processo têm sido proposto como um pré-tratamento para reduzir a toxicidade do efluente a níveis seguros para um

futuro tratamento biológico [94, 131]. Por esta razão, havia a dúvida se o processo foto-Fenton na presença de alta concentração de íons cloreto não poderia estar formando, durante o processo de oxidação, intermediários mais tóxicos que o composto de partida, em particular, algum composto organoclorado.

Vione et al. [95] observaram que, na presença de Fe(III) e íon cloreto, sob irradiação, e na presença de H₂O₂ e íon cloreto, em soluções ácidas no escuro, houve a cloração do fenol. No caso da fotocloração, ocorre a formação do ânion radical reativo Cl₂^{•-} como uma consequência da irradiação do Fe(III) na presença de Cl⁻, o qual é responsável pela formação do clorofenol. A reação pode ser mediada pelo radical hidroxila, que inicia o ataque no anel aromático, formando o radical dihidroxíciclohexadienil (HO(H)-Ph[•]-OH) (Eq. 41).

Um outro possível mecanismo é a transferência de elétron do fenol para o ânion radical Cl₂^{•-}, formando o íon cloreto e o cátion radical do fenol (H-Ph^{•+}-OH). Este último, por sua vez, pode sofrer uma rápida desprotonação para formar o radical fenoxil (H-Ph-O[•]) o qual poderia reagir com o radical Cl₂^{•-} para formar clorofenóis (Eq. 42).

Entretanto, sob as condições experimentais deste trabalho ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{luz}$), não foi observado o aparecimento de nenhum pico diferente nos cromatogramas de HPLC na presença de NaCl se comparado com os cromatogramas obtidos na ausência de NaCl. Para confirmar este fato, quando amostras dos experimentos de foto-Fenton na presença de NaCl foram injetadas em um cromatógrafo à gás com detector de massas, não foram detectados compostos organoclorados. Isto está de acordo com Vione et al. [95], que detectaram somente traços de clorofenóis em experimentos de fotólise de H_2O_2 (fonte de radicais hidroxila) na presença de Cl^- . Isto porque H_2O_2 reage com as espécies reativas necessárias para a fotocloração do fenol (radical $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ e o radical fenoxil $\text{H-Ph-O}^{\bullet}$) (Eq. 43). Para o sistema reacional em estudo, a concentração do peróxido de hidrogênio supera em muito a concentração do fenol, sendo que este último vai diminuindo com o tempo. Isto poderia explicar porque clorofenóis não foram detectados na degradação foto-Fenton do fenol, o que torna o processo bastante interessante na medida que evita a formação de intermediários organoclorados.

5. Conclusões

O estudo das reações primárias da etapa fotocatalítica do processo foto-Fenton, na presença de NaCl, sugere duas possíveis origens para o processo da inibição: i) em parte por um mecanismo de fotólise competitiva dos complexos de cloreto de Fe(III), isto é $\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{Cl})_2^+$; ii) e em parte por um mecanismo de “captura” do radical hidroxila (dependente do pH) pelo íon cloreto. Esses dois processos levam quase que exclusivamente à formação do ânion radical menos reativo $\text{Cl}_2^{\bullet-}$. Desta maneira a formação preferencial do ânion radical $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ em lugar do radical $\text{HO}^{\bullet}$ provoca uma progressiva inibição da reação de degradação com a diminuição do pH.

Por outro lado, várias observações sugerem que o radical hidroxila não tem papel importante na degradação do fenol pela reação térmica de Fenton. Assim, a reação térmica não foi inibida pela adição de íon cloreto. Ao mesmo tempo, a cinética de decomposição do fenol pela reação térmica de Fenton é indistinguível da degradação do fenol pelo processo foto-Fenton na presença de NaCl, condições em que já demonstramos que a inibição da etapa fotoquímica se deve à conversão de $\text{HO}^{\bullet}$ em $\text{Cl}_2^{\bullet-}$. Uma possibilidade seria que o FeO^{2+} fosse a espécie oxidante de ferro cataliticamente ativa. De fato, demonstramos que a reação do fenol com o FeO^{2+} não sofre inibição por Cl^- .

Neste contexto, é importante considerar a estequiometria do processo de mineralização do fenol. Assim, a mineralização total do fenol requer 14 mols de H_2O_2 por mol de fenol. Na reação térmica de Fenton, cada mol de Fe(II) necessita de um mol de H_2O_2 para produzir um mol de radicais hidroxila. Nos nossos experimentos, foram utilizados 0,5 mM de Fe(II) para 200 mM de H_2O_2 . Esta proporção produziria, no máximo, 0,5 mM de radicais hidroxila e, quando

todo o Fe(II) fosse oxidado a Fe(III), o processo de degradação deveria tornar-se lento, pois a reação de redução de Fe(III) a Fe(II) pelo H_2O_2 é lenta. Como pôde ser visto nos resultados apresentados na Figura 10, a quantidade de fenol mineralizado foi muito maior do que 0,5 mM. Portanto, tem que existir outro processo capaz de reciclar Fe^{3+} a Fe^{2+} com alta eficiência que não envolve $\text{HO}^\bullet$ nem FeO^{2+} .

Sabe-se que o catecol é o principal intermediário inicial da oxidação do fenol, o qual pode formar um complexo com o Fe(III) produzido pela reação térmica de Fenton. Este complexo é capaz de reduzir Fe(III) a Fe(II) por um mecanismo de transferência de elétron e o Fe(II) regenerado poderia novamente ser utilizado na reação térmica de Fenton para continuar o processo de oxidação. Os nossos resultados sugerem, então, que este processo de redução de Fe(III) a Fe(II) na presença de H_2O_2 e catecol, conhecido como sistema de Hamilton, é o mecanismo principal de catálise da reação térmica de Fenton no nosso sistema.

A previsão de que a manutenção do pH em 3,0 durante todo o tempo da fotodegradação evitaria a formação do $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ foi confirmada através de experimentos de fotodegradação do fenol e da gasolina em meio aquoso na presença de NaCl. Quando o pH do meio reacional foi mantido em 3 durante todo o tempo de reação, a inibição pelo cloreto foi significativamente diminuída, tanto para a degradação do fenol, quanto para a gasolina.

6. Referências Bibliográficas

1. Faust B. C. (1994) Photochemistry of clouds, fogs and aerosols. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 217-222.
2. Huie R. E, J. R. Barker (1995) Advanced Series in Physical Chemistry. vol. 3 Word Scientific, New Jersey.
3. Helz G. R., R. G. Zepp, D. G. Crosby (1994) Aquatic and Surface Photochemistry, Lewis Publishers, London.
4. De Laat J., H.Gallard, S. Ancelin and B. Legube (1999) Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H_2O_2/UV , $Fe(III)/UV$, $Fe(III)/H_2O_2/UV$ and $Fe(II)$ or $Fe(III)/H_2O_2$. *Chemosphere* **39**, 2693-2706.
5. Vaughan P. P. and N. V. Blough (1998) Photochemical formation of hydroxyl radical by constituents of natural waters. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2947-2953.
6. Lindsey M. E. and M. A. Tarr (2000) Inhibition of hydroxyl radical reaction with aromatics by dissolved natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 444-449.
7. Legrini, O., E. Oliveros and A. M. Braun (1993) Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* **93**, 671-698.
8. von Sonntag C. and H. P. Schuchmann (1991) The elucidation of peroxy radical reactions in aqueous-solution with the help radiation-chemical methods. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30**, 1229-1253.
9. Guittonneau S., D. Thibaudeau and P. Méallier (1996) Free radicals formation induced by the ozonation of humic substances in aqueous medium. *Catalysis Today* **29**, 323-327.

10. Walling C. and D. M. Camaioni (**1975**) Aromatic hydroxylation by peroxydisulfate. *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1603-1604.
11. Blanco J., S. Malato, B. Milow, M. I. Maldonado, H. Fallmann, T. Krutzler and R. Bauer (**1999**) Techno-economical assessment of solar detoxification systems with compound parabolic collectors. *J. Phys. IV France* **9**, 259-264.
12. Fallmann H., T. Krutzler, R. Bauer, S. Malato and J. Blanco (**1999**) Detoxification of pesticide containing effluents by solar driven Fenton process. *Z. Phys. Chemie* **213**, 67-74.
13. Malato S., J. Blanco, M. I. Maldonado, P. Fernández-Ibañez and A. Campos (**2000**) Optimising solar photocatalytic mineralisation of pesticides by adding inorganic oxidising species; application to the recycling of pesticide containers. *Applied Catalysis B: Environmental* **28**, 163-174.
14. Buxton G. V., C. L. Greenstock, W. P. Helman and A. B. Ross (**1988**) Critical-review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals ($\text{HO}^\bullet/\text{O}^\bullet$) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, 513-886.
15. Mvula E., M. N. Schuchmann and C. von Sonntag (**2001**) Reactions of phenol-OH-adduct radicals. Phenoxyl radical formation by water elimination vs. oxidation by dioxygen. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 264-268.
16. Dixon, W. T. and R. O. C. Norman (**1963**) Electron spin resonance studies of oxidation 1: alcohols. *J. Chem. Soc.* 3119&.

17. Leffler J.E. (**1993**) *An Introduction to Free Radicals*, Capítulo 6, John Wiley and Sons, New York.
18. Hayon E., T. Ibata, N. N. Lichtin and M.Simic (**1970**) Sites of attack of hydroxyl radicals on amides in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3898-3903.
19. Jefcoate C. R. E. and R. O. C. Norman (**1968**) Electron spin resonance studies. 14. Hydroxylation reactions of anisole acetanilide fluorobenzene and some phenols with titanium(3)-hydrogen peroxide system. *J. Chem. Soc. B, Physical Organic*(1), 48&.
20. Neta P. and L. M. Dorfmany (**1968**) Pulse radiolysis studies. 13. Rate constants for reaction hydroxyl radicals with aromatic compounds in aqueous solutions. *Adv. Chem. Ser.* **81**, 222&.
21. Christensen H. C., K. Sehested and E. J. Hart (**1973**) Kinetics and mechanism of the reaction between chlorine and phenol in acidic aqueous solution *J. Phys. Chem.* **77**, 973-978.
22. Köster R. and K. D. Asmus (**1973**) Reactions of fluorinated benzenes with hydrated electrons and hydroxyl radicals in aqueous solutions *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**, 749-755.
23. Klein G. W., K. Bhatia, V. Madhavan and R. H. Schuler (**1975**) Reaction of hydroxyl radicals with benzoic acid. Isomer distribution in the radical intermediates. *J. Phys. Chem.* **79**, 1767-1774.
24. Eberhardt M. K. (**1977**) Radiation-induced homolytic aromatic substitution. 6. The effect of metal ions on the hydroxylation of benzonitrile, anisole, and fluorobenzene. *J. Phys. Chem.* **81**, 1051-1057.

25. Walling C., D. M. Camaioni and S. S. Kim (**1978**) Aromatic hydroxylation by peroxydisulfate. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4814-4818.
26. Mohan H., M. Mudaliar, C. T. Aravindakumar, B. S. M. Rao and J. P. Mittal (**1991**) Studies on structure reactivity in the reaction of radicals with substituted halobenzenes in aqueous-solutions. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2**, 1387-1392.
27. Merga G., H. P. Schuchmann, B. S. M. Rao and C. von Sonntag (**1996**) OH radical-induced oxidation of chlorobenzene in aqueous solution in the absence and presence of oxygen. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1097-1103.
28. Mohan H. and J. P. Mittal (**1999**) Pulse radiolysis investigations on acidic aqueous solutions of benzene: formation of radical cations *J. Phys. Chem. A* **103**, 379-383.
29. Göb, S., E. Oliveros, S.H. Bossmann, A. M. Braun, R. Guardani and C. A. O. Nascimento (**1998**) Optimization of photochemically enhanced Fenton oxidation of 2,4-dimthylaniline applying artificial neural networks. *J. Inf. Rec.* **25**, 447-454.
30. Göb, S., E. Oliveros, S. H. Bossmann, A. M. Braun, R. Guardani and C. A. O. Nascimento (**1999**) Modeling the kinetics of a photochemical water treatment precess by means of artificial neural networks. *Chem. Eng. Proc.* **38**, 373-382.
31. Fenton, H.J.H., (**1894**) Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc.* **65**, 899-910.
32. Walling, C. (**1975**) Fenton`s reagent revisited. *Acc. Chem. Res.* **8**, 125-131.

33. Oliveros, E., O. Legrini, M. Hohl, T. Müller and A. M. Braun **(1997)** Large scale of light-enhanced Fenton reaction by optimal experimental design. *Water Sci. Technol.* **35**, 223-230.
34. Oliveros, E., O. Legrini, M. Hohl, T. Müller and A. M. Braun **(1997)** Industrial waste water treatment: Large scale development of a light-enhanced Fenton reaction. *Chem. Eng. Proc.* **36**, 397-405.
35. Pignatello, J. J., E. Oliveros and A. MacKay **(2006)** Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **36**, 1-84.
36. Benitez, F.J., J. Beltran-Heredia, J. L. Acero and F. J. Rubio **(1999)** Chemical decomposition of 2,4,6-triclorophenol by ozone, Fenton's reagent, and UV radiation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 1341-1349.
37. Bigda, R. **(1995)** Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chem. Eng. Prog. (Dec.)*, 62-66.
38. Bossmann, S. H., E. Oliveros, S. Göb, S. Siegwart, E. P. Dahlen, L. Payawan Jr., M. Straub, M. Wöner and A. M. Braun **(1998)** New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *J. Phys. Chem. A.* **102**, 5542-5550.
39. Sedlak, D. L. and A. W. Andrem **(1991)** Oxidation of chlorobenzene with Fenton reagent. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 777-782.
40. Arnold, S. M., W. J. Hickey and R. F. Harrys **(1995)** Degradation of atrazine by Fenton reagent-condition optimization and product quantification. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2083-2089.

41. Moraes, J. E. F., I. B. S. Will, J. Yu, A. C. S. C. Teixeira and R. Guardani (2001) Photocatalytic degradation of phenol in water by the photo-Fenton process. *3rd European Congress of Chemical Engineering (ECCE)*. Nuremberg, Alemanha.
42. Rupert, G., R. Bauer and G. Heisler (1993) The photo-Fenton reaction – an effective photochemical wastewater treatment process. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **73**, 75-78.
43. Pignatello, J. J. and G. Chapa (1994) Degradation of PCBs by ferric ion, hydrogen-peroxide and UV-light. *Environ. Toxicol.* **13**, 423-427.
44. Sun, Y. and J. J. Pignatello (1993) Organic intermediates in the degradation of 2,4-dichloromethylphenoxyacetic acid by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. *J. Agricul. Food Chem.* **41**, 1139-1142.
45. Pignatello, J. J. and L. Q. Huang (1994) Degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran contaminants in 2,4,5-T by photoassisted iron catalyzed hydrogen peroxide-Reply. *Water Res.* **28**, 2595-2596.
46. Pignatello, J. J. and Y. Sun (1995) Complete oxidation of metoachlor and methylparathion in water by the photoassisted Fenton reaction. *Water Res.* **29**, 1837-1844.
47. Bauer, R. and H. Fallmann (1997) The photo-Fenton oxidation-a cheap and efficient wastewater treatment method. *Res. Chem. Interm.* **23**, 341-354.
48. Kim, S. M. and A. Vogelpohl (1998) Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton process. *Chem. Eng. Technol.* **21**, 187-191.

49. Zepp, G. R., B. C. Faust and J. Hoigné (**1992**) Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 313-319.
50. Bossmann, S. H., E. Oliveros, M. Kantor, S. Niebler, A. Bonfill, N. Shahin, M. Worner and A. M. Braun (**2004**) New insights into the mechanisms of the thermal Fenton reactions occurring using different iron(II)-complexes. *Water Sci. Technol.* **49**, 75-80.
51. Martire, D. O., P. Caregnato, J. Furlong, P. Allegretti and M. C. Gonzalez (**2002**) Kinetic study of the reaction of oxoiron(IV) with aromatic substrates in aqueous solutions. *Int. J. Chem. Kinet.* **34**, 488-493.
52. Conocchioli, T. J., E. J. Hamilton Jr and N. Sutin (**1965**) The formation of iron(IV) in the oxidation of iron(II). *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 926-927.
53. Lloyd, R. V., P. M. Hanna and R. P. Mason (**1997**) The origin of the hydroxyl radical oxygen in the Fenton reaction. *Free Radical Biol. Med.* **22**, 885-888.
54. Sergey, V. K. and E. V. Rybak-Akimova (**2005**) Kinetics and mechanisms of formation and reactivity of non-heme iron oxygen intermediates. *Chem. Rev.* **105**, 2175-2226.
55. Jensen, M. P., M. Costas, R. Y. N. Ho, J. Kaizer, A. M. Payeras, E. Münck, L. Que Jr., J. U. Rohde and A. Stubna (**2005**) High-valent nonheme iron. Two distinct iron(IV) species derived from a common iron(II) precursor. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10512-10525.
56. Pestovsky, O. and A. Bakac (**2004**) Reactivity of aqueous Fe(IV) in hydride and hydrogen atom transfer reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 13757-13764.

57. Pestovsky, O., S. Stoian, E. L. Bominaar, X. Shan, E. Münck, L. Que Jr. and A. Bakac (2005) Aqueous $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$: Spectroscopic identification and oxo-group exchange. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 6871-6874.
58. Jacobsen, F., J. Holcman and K. Sehested (1997) Activation parameters of ferryl ion reactions in aqueous acid solutions. *Int. J. Chem. Kinet.* **29**, 17-24.
59. Jacobsen, F., J. Holcman and K. Sehested (1998) Reactions of the ferryl ion with some compounds found in cloud water, *Int. J. Chem. Kinet.* **30**, 215-221.
60. Jacobsen, F., J. Holcman and K. Sehested (1998) Reactions of the ferryl ion with some compounds found in cloud water, *Int. J. Chem. Kinet.* **30**, 215-221.
61. Lei, L., X. Hu, P. L. Yue, S. H. Bossmann, S. Göb and A. M. Braun (1998) Oxidative degradation of polyvinyl alcohol by the photochemically enhanced Fenton Reaction. *J. Photochem. Photobiol.* **116**, 159-166.
62. Flynn Jr., C. M. (1984) Hydrolysis of inorganic iron(III) salts. *Chem. Rev.* **84**, 31-41.
63. Faust, B. C. and J. Hoigné (1990) Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as source of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmos. Environ.* **24A**, 79-89.
64. Lopes, L., J. de Laat and B. Legube (2002) Charge transfer of iron(III) monomeric and oligomeric aqua hydroxo complexes: semiempirical investigation into photoactivity. *Inorg. Chem.* **41**, 2505-2517.

65. Baxendale, J. H. and J. Magee (**1955**) The photochemical oxidation of benzene in aqueous solution by ferric ion. *Trans. Faraday Soc.* **51**, 205-213.
66. Langford, C. H. and J. H. Carey (**1975**) The charge transfer photochemistry of the hexaaquoiron(III) ion, the chloropentaaquoiron(III) ion, and the μ -dihydroxo dimer explored with tert-butyl alcohol scavenging. *Can. J. Chem.* **53**, 2430-2435.
67. Benkelberg, H. J. and P. Warneck (**1995**) Photodecomposition of iron(III) hydroxo and sulfato complexes in aqueous solution: wavelength dependence of OH and SO_4^- quantum yields. *J. Phys. Chem.* **99**, 5214-5221.
68. Byrne, R. H. and D. R. Kester (**1978**) Ultraviolet spectroscopic study of ferric hydroxide complexation. *J. Solution Chem.* **7**, 373-383.
69. Langford, C.H., J. H. Carey (**1975**) The charge transfer photochemistry of the hexaaquoiron(III) ion, the chloropentaaquoiron(III) ion, and the μ -dihydroxo dimer explored with tert-butyl alcohol scavenging. *Can. J. Chem.* **53**, 2430-2435.
70. Perrin, D. D. (**1958**) The ion $\text{Fe}(\text{CNS})_2^+$. Its association constant and absorption spectrum. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3852-3856.
71. David, F. and P. G. David (**1976**) Photoredox chemistry of iron(III) chloride and iron(III) perchlorate in aqueous media. A comparative study. *J. Phys. Chem.* **80**, 579-583.
72. Rabinowitch, E. and W. H. Stockmayer (**1942**) Association of ferric ions with chloride, bromide and hydroxyl ions: A spectroscopic study. *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 335-347.

73. kiwi, J., A. Lopez and V. Nadtochenko (**2000**) Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl^-). *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2162-2168.
74. Moraes, J. E. F., F. H. Quina, C. A. O. Nascimento, D. N. Silva and O. Chiavone-Filho (**2004**) Treatment of saline wastewater contaminated with hydrocarbons by the photo-Fenton process. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 1183-1187.
75. Moraes, J. E. F., D. N. Silva, F. H. Quina, O. Chiavone-Filho and C. A. O. Nascimento (**2004**) Utilization of solar energy in the photodegradation of gasoline in water and of oil-field-produced water. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 3746-3751.
76. Pignatello, J. J. (**1992**) Dark and photoassisted Fe^{3+} -catalysed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 944-951.
77. Buxton, G. V., M. Bydder and G. A. Salmon (**1999**) The reactivity of chlorine atoms in aqueous solution – Part II. The equilibrium $\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^{\cdot-} + \text{SO}_4^{2-}$. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 269-273.
78. Yu, X. Y. and J. R. Barker (**2003**) Hydrogen peroxide photolysis in acid aqueous solution containing chloride ions. I-Chemical mechanism. *J. Phys. Chem. A* **107**, 1313-1324.
79. Lee, Y., J. Jeong, C. Lee, S. Kim and J. Yoon (**2003**) Influence of various reaction parameters on 2,4-D removal in photo/ferrioxalate/ H_2O_2 process. *Chemosphere* **51**, 901-912.

80. De Laat, J., G. T. Le and B. Legube (**2004**) A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$. *Chemosphere* **55**, 715-723.
81. Caregnato, P., V. C. Mora, G. C. Le Roux, D. O. Mártire and M. C. Gonzalez (**1999**) A kinetic study of the reactions of sulfate radicals at the silica nanoparticle-water interface. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6131-6138.
82. Anipsitakis, G. P. and D. D. Dionysiou (**2003**) Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 4790-4797.
83. Koslov, Y. N., E. L. Durova and A. P. Purmal (**1996**) Method for determining the rate of sulfate anion-radical formation in peroxydisulfate thermal homolysis and study of $\text{SO}_4^{\bullet-}$ reactivity. *Kinetics Catal.* **37**, 169-173.
84. Beitz, T., W. Bechmann and R. Mitzner (**1998**) Investigations of reactions of selected azaarenes with radicals in water. 1. Hydroxyl and sulfate radicals. *J. Chem. A*, **102**, 6760-6765.
85. Criado, S., J. M. Maroli, P. E. Alegretti, J. Furlong, F. J. R. Nieto, D. O. Mártire and N. A. Garcia (**2001**) Oxidation of di- and tripeptides of tyrosine and valine mediated by singlet oxygen, phosphate radicals and sulfate radicals. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **65**, 64-84.
86. Rosso, J. A., P. E. Alegretti, D. O. Mártire and M. C. Gonzalez (**1999**) Reaction of sulfate and phosphate radicals with α,α,α -trifluorotoluene. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 205-210.

87. Ivanov, K. L., E. M. Glebov, V. F. Plyusnin, Y. V. Ivanov, V. P. Grivin and N. M. Bazhin (**2000**) Laser flash photolysis of sodium persulfate in aqueous solution with additions of dimethylformamide. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **133**, 99-104.
88. Benkelberg, H. J. and P. Warneck (**1995**) Photodecomposition of iron(III) hydroxo and sulfate complexes in aqueous solution: Wavelength dependence of OH and SO₄⁻ quantum yields. *J. Phys. Chem.* **99**, 5214-5221.
89. Horvath, O. and R. Huszank (**2003**) Degradation of surfactants by hydroxyl radicals photogenerated from hydroxoiron(III) complexes. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2**, 960-966.
90. Sigma, J. and J. Makánová (**1997**) Photochemistry of iron(III) complexes. *Coord. Chem. Revs.* **160**, 161-189.
91. Myneni, S. C. B. Molecular investigation of sulfate complexation in solution and on Fe-oxide surfaces, webpage acessada em 01/12/2004: <http://geoweb.princeton.edu/research/geochemistry/research/aqueous-sulfate.html>
92. Ding, Z., S. Aki and M. A. Abraham (**1995**) Catalytic supercritical water oxidation: Phenol conversion and product selectivity. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2748-2753.
93. Maciel, R., G. L. Sant`Anna Jr. and M. Dezotti (**2004**) Phenol removal from high salinity effluents using Fenton`s reagent and photo-Fenton reactions. *Chemosphere* **57**, 711-719.

94. Zazo, J. A., J. A. Casas, A. F. Mohedano, M. A. Gilarranz and J. J. Rodriguez (2005) Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 9295-9302.
95. Vione, D., V. Maurino, C. Minero, P. Calza and E. Pelizzetti (2005) Phenol chlorination and photochlorination in the presence of chloride ions in homogeneous aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 5066-5075.
96. Araña, J., E. T. Rendon, J. M. Doña Rodriguez, J. A. H. Melián, O. G. Días and J. P. Peña (2001) Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR. *Chemosphere*, **44**, 1017-1023.
97. Pintar, A., J. Levec (1992) Catalytic oxidation of organics in aqueous solutions – I. Kinetics of phenol oxidation. *J. Catal.* **135**, 345-357.
98. Hamoudi, S., K. Belkacemi and F. Larachi (1999). Catalytic oxidation of aqueous phenolic solutions catalyst deactivation and kinetics. *Chem. Eng. Sci.* **54**, 3569-3576.
99. Devlin, H. R., I. J. Harris (1984) Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **23**, 387-392.
100. Nogueira, R. F. P., R. M. Alberici, M. A. Mendes, W. F. Jardim and M. N. Eberlin (1999) Photocatalytic degradation of phenol and trichloroethylene: on-line and real-time monitoring via membrane introduction mass spectrometry. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 1754–1758.
101. Peiró, A. M., J. A. Ayllón, J. Peral and X. Doménech (2001) TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol and *ortho*-substituted phenolic compounds. *App. Catal. B: Environ.* **30**, 359–373.

102. McElroy, W. J. (1990) A laser photolysis study of the reaction of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ with Cl^- and subsequent decay of $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ in aqueous solution. *J. Phys. Chem. A* **94**, 2435-2441.
103. George, C. and J. M. Chovelon (2002) A laser flash photolysis study of the decay of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ radical anions in the presence of Cl^- in aqueous solution. *Chemosphere* **47**, 385-393.
104. Jacobi, H. W., H. Herrmann and R. Zellner (1997) A laser flash photolysis study of the decay of Cl-atoms and $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ radical anions in aqueous solution at 298 K. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **101**, 1909-1913.
105. Jacobi, H. W., F. Wicktor, H. Herrmann and R. Zellner (1999) A laser flash photolysis kinetic study of reaction of the $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ radical anion with oxygenated hydrocarbons in aqueous solution. *Int. J. Chem. Kinet.* **31**, 169-181.
106. Buxton, G. V., M. Bydder and G. A. Salmon (1998) The reactivity of chlorine atoms in aqueous solution-Part I. The equilibrium $\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2^{\cdot-}$. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94**, 653-657.
107. Buxton, G. V., M. Bydder and G. A. Salmon (1999) The reactivity of chlorine atoms in aqueous solution-Part II. The equilibrium $\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^\bullet + \text{SO}_4^{2-}$. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 269-273.
108. Yu, X. Y., Z-C. Bao and J. R. Barker (2004) Free radical reactions involving $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ in the 248 nm photolysis of aqueous solutions containing $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and Cl^- . *J. Phys. Chem. A* **108**, 295-308

109. Hart, E. J., Sehested, K. and Holcman, J. (1983) Molar absorptivities of ultraviolet and visible bands of ozone in aqueous solutions. *J. Anal. Chem.* **55**, 46-49.
110. Murov, S. L. (1973) *Handbook of Photochemistry*, New York, p. 119.
111. Byrne, R. H. a. D. R. K. (1981) Ultraviolet spectroscopic study of ferric equilibria at high chloride concentration. *J. Solution. Chem.* **10**, 51-67.
112. Truong, G. L., J. De Laat and B. Legube (2004) Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂. *Wat. Res.* **38**, 2384-2394.
113. Gallard, H., J. De Laat and B. Legube (1999) Spectrophotometric study of the formation of iron(III)–hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions. *Water Res.* **33**, 2929–2936.
114. Sylva, R. N. (1972) The hydrolysis of iron(III). *Rev. Pure Appl. Chem.* **22**, 115-130.
115. Walling, C. and A. Goosen (1973) Mechanisms of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates. *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2987-2991.
116. Metelitsa, D. I. (1971) Mechanisms of hydroxylation of aromatic compounds. *Russ. Chem. Rev.* **40**, 563–580.
117. Hamilton, G. A., J. W. Hanifin Jr. and J. P. Friedman (1966) The hydroxylation of aromatic compounds by hydrogen peroxide in the presence of catalytic amounts of ferric ion and catechol. Product studies, mechanism, and relation to some enzymic reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5269-5272.

118. Chen, R. and J. J. Pignatello (**1997**) Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2399–2406.
119. Mentasti, E., E. Pelizzetti and G. Saini (**1973**) Reactions between iron(III) and catechol (o-dihydroxybenzene). Part 1. Equilibria and kinetics of complex formation in aqueous acid solution. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **19**, 2609-.
120. Hider, R. C., A. R. Mohd-Nor, J. Silver, I. E. G. Morrison and L. V. C. Rees (**1981**) Model compounds for microbial iron-transport compounds. Part 1. Solution Chemistry and Mossbauer study of iron(II) and iron(III) complexes from phenolic and catecholic systems. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 609-622.
121. University of Notre Dame, Radiation Laboratory, Radiation Chemistry Data Center: <http://www.allen.rad.nd.edu/>.
122. Yu, X. Y. (**2004**) Critical evolution of rate constants and equilibrium constants of hydrogen peroxide photolysis in acidic aqueous solutions containing chloride ions. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **33**, 747-763.
123. Nadtochenko, V. and J. Kiwi (**1998**) Primary Photochemical Reactions in the Photo-Fenton System with Ferric Chloride. 1. A Case Study of Xylidine Oxidation as a Model Compound. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3273-3281.
124. Machulek Jr., A., C. Vautier-Giongo, J. E. F. Moraes, C. A. O. Nascimento and F. H. Quina (**2006**) Laser Flash Photolysis Study of the Photocatalytic Step of the Photo-Fenton Reaction in Saline Solution. *Photochem. Photobiol.* **82**, 208-212.

125. Hasegawa, K. and P. Neta (**1978**) Rate constants and mechanisms of reaction of chloride ($\text{Cl}_2^{\bullet-}$) radicals. *J. Phys. Chem.* **82**, 854-857.
126. Nadtochenko, V. and J. Kiwi (**1998**) Photolysis of $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ and $\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}$ in aqueous solution. Photodissociation kinetics and quantum yields. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3282-3285.
127. Gonzalez, M. C. and A. M. Braun (**1995**) VUV photolysis of aqueous solution of nitrate and nitrite. *Res. Chem. Intermed.* **21**, 837-859.
128. Hislop, K. A. and J. R. Bolton (**1999**) The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV-vis/ferrioxalate/ H_2O_2 system. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3119-3126.
129. Zuo, Y. and J. Hoigné (**1992**) Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 1014-1022.
130. Kwon, B. G., D. S. Lee, N. Kang and J. Yoon (**1999**) Characteristics of *p*-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Water Res.* **33**, 2110-2118.
131. Andreozzi, R.; V. Caprio, A. Insola and R. Marotta (**1999**) Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today* **53** (1), 51-59.
132. Braun, A.M., M.T. Maurette and E. Oliveros (**1991**) *Photochemical Technology*. Chichester, John Wiley.
133. Gonzalez, M. C., E. Oliveros, M. Wörner and A. M. Braun (**2004**) Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **5**, 225-246.

7. Apêndice

7.1. Cinética mista de primeira e segunda ordem.

A lei de velocidade para cinética mista de primeira e segunda ordem é da forma:

$$-\frac{dy}{dt} = 2k_2y^2 + k_1y \quad (44)$$

Separando as variáveis:

$$-\frac{dy}{2k_2y^2 + k_1y} = dt \quad (45)$$

$$\frac{dy}{2k_2y^2 + k_1y} = -dt \quad (46)$$

e multiplicando os dois lados por (k_1) :

$$\frac{(k_1)dy}{2k_2y^2 + k_1y} = -(k_1)dt \quad (47)$$

$$\frac{(k_1)}{(k_1)} \frac{(k_1)dy}{2k_2y^2 + k_1y} = -(k_1)dt \quad (48)$$

$$\frac{\frac{dy}{\frac{2k_2y^2}{k_1} + y}}{k_1} = k_1dt \quad (49)$$

Fazendo $n = \frac{2k_2}{k_1}$, temos:

$$\frac{dy}{ny^2 + y} = -k_1 dt \quad (50)$$

$$\frac{1}{y(ny + 1)} dy = -k_1 dt \quad (51)$$

$$\left(\frac{1}{y} - \frac{n}{ny + 1} \right) dy = -k_1 dt \quad (52)$$

Sabendo que:

$$t = 0 \Rightarrow y = y_0$$

$$t = t \Rightarrow y = y$$

e integrando, temos:

$$\int_{y_0}^y \left(\frac{1}{y} - \frac{n}{ny + 1} \right) dy - \int_0^t -k_1 dt \quad (53)$$

$$\int_{y_0}^y \frac{1}{y} dy - \int_{y_0}^y \frac{n}{ny + 1} dy = - \int_0^t k_1 dt \quad (54)$$

$$\ln y \Big|_y - \ln y \Big|_{y_0} - \left[\ln(ny + 1) \Big|_{y=y} - \ln(ny + 1) \Big|_{y=y_0} \right] = -k_1 t \quad (55)$$

$$\ln y + \ln(ny_0 + 1) - [\ln y_0 + \ln(ny + 1)] = -k_1 t \quad (56)$$

$$\ln(ny_0 y + y) - \ln(ny_0 y + y_0) = -k_1 t \quad (57)$$

$$\ln\left(\frac{ny_0 y + y}{ny_0 y + y_0}\right) = -k_1 t \quad (58)$$

$$-\ln\left(\frac{ny_0 y + y}{ny_0 y + y_0}\right) = k_1 t \quad (59)$$

$$\ln\left(\frac{ny_0 y + y_0}{ny_0 y + y}\right) = k_1 t \quad (60)$$

Sabe-se que:

$$\Delta A = \varepsilon \ell y \quad \Rightarrow \quad y = \frac{\Delta A}{\varepsilon \ell}$$

então:

$$\ln\left(\frac{n\left(\frac{\Delta A_0}{\varepsilon \ell} \frac{\Delta A_t}{\varepsilon \ell}\right) + \frac{\Delta A_0}{\varepsilon \ell}}{n\left(\frac{\Delta A_0}{\varepsilon \ell} \frac{\Delta A_t}{\varepsilon \ell}\right) + \frac{\Delta A_t}{\varepsilon \ell}}\right) = k_1 t \quad (61)$$

$$\ln \left(\frac{n \left(\frac{\Delta A_0 \Delta A_t}{(\varepsilon \ell)^2} \right) + \frac{\Delta A_0}{\varepsilon \ell}}{n \left(\frac{\Delta A_0 \Delta A_t}{(\varepsilon \ell)^2} \right) + \frac{\Delta A_t}{\varepsilon \ell}} \right) = k_1 t \quad (62)$$

$$\ln \left(\frac{[n(\Delta A_0 \Delta A_t)] + [\varepsilon \ell \Delta A_0]}{[n(\Delta A_0 \Delta A_t)] + [\varepsilon \ell \Delta A_t]} \right) = k_1 t \quad (63)$$

Dividindo os dois lados por ($\varepsilon \ell$) e colocando ln na base e, temos:

$$\frac{\Delta A_t}{\varepsilon \ell} = \frac{\frac{\Delta A_0}{\varepsilon \ell}}{\left[\left(n \frac{\Delta A_0}{\varepsilon \ell} + 1 \right) e^{k_1 t} - \left(n \frac{\Delta A_0}{\varepsilon \ell} \right) \right]} \quad (64)$$

$$\Delta A_t = \frac{\Delta A_0}{\left[\left(n \frac{\Delta A_0}{\varepsilon \ell} + 1 \right) e^{k_1 t} - \left(n \frac{\Delta A_0}{\varepsilon \ell} \right) \right]} \quad (65)$$

A Figura 35 mostra o exemplo de um ajuste de decaimento de absorção do transiente ($\text{Cl}_2^\bullet$) usando a equação 65.

Figura 35 - Decaimento de absorção do transiente Cl_2^* (círculo vazio) produzido por um pulso de laser de 5 nanosegundos (355 nm) a 293 K de uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (0,5 mM) em pH 1,0 e força iônica 1,0 e NaCl 0,75 M. Ajuste do decaimento experimental usando a Eq. 72 (linha sólida).

7.2. Actinometria de ferrioxalato de reatores fotoquímicos.

A actinometria química é uma medida simples da taxa de incidência de fótons em um reator fotoquímico de geometria específica e para um domínio espectral luminoso bem definido [110, 132]. Como actinômetro (Ac) escolhe-se uma substância que reage fotoquimicamente com rendimento quântico conhecido ($\Phi_{Ac,\lambda}$). Determina-se a quantidade de moléculas do actinômetro (Δn_{Ac}) que reagem durante o período de irradiação Δt . Nos trabalhos do CESQ/DEQ-EPUSP tem-se usado a actinometria de ferrioxalato de potássio, apropriado para UV-visível de 250 a 436-500, com rendimento quântico aproximadamente igual a 1,24 (Figura 36) [132]. A irradiação da solução aquosa de ferrioxalato provoca a redução fotoquímica de Fe(III) a Fe(II):

Figura 36 - Rendimento quântico para formação de íons Fe(II) a partir de uma solução de ferrioxalato [132].

O tempo de irradiação deve ser tal que a conversão do actinômetro não ultrapasse aproximadamente 10-15%. A absorbância da solução do actinômetro deve ser suficientemente alta para absorver toda a luz incidente. A espécie $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, absorve luz até 550 nm, na região visível do espectro (Figura 37) [48, 100].

Figura 37 - Espectro de absorção do complexo ferrioxalato em solução aquosa. Solução concentrada usada em medidas actinométricas ($[\text{ácido oxálico}] = 0,75 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Fe(III)}] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$) e solução diluída 1:1000 ($[\text{Fe(III)}] = 0,00015 \text{ mol L}^{-1}$) (CESQ/DEQ-EPUSP).

A quantidade de Fe(II) formada no intervalo de tempo de irradiação ($\Delta n_{\text{Ac}}/\Delta t$) é determinada espectrofotometricamente medindo-se a absorbância do complexo formado pelo íon Fe(II) e 1,10-fenantrolina (complexo tris(1,10-fenantrolina)- Fe^{2+} , $[\text{Fe(fen)}_3]^{2+}$) em 510 nm. Este método analítico é muito sensível, já que o coeficiente de absorção molar ε do complexo Fe(II) -fenantrolina é igual a $11.100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [132].

O número de fótons de comprimento de onda λ ($N_{f,\lambda}$) absorvidos durante o intervalo de tempo da irradiação no experimento actinométrico é calculado pela Equação 67:

$$N_{f,\lambda} = \Delta n_{Ac} / \Phi_{Ac,\lambda} \quad (67)$$

A taxa de absorção de fótons é dada pela razão $N_{f,\lambda} / \Delta t$ e a Equação 67 pode ser reescrita como:

$$P_{abs,\lambda} = \frac{\Delta n_{Ac} / \Delta t}{\Phi_{Ac,\lambda}} \quad (68)$$

Para a solução do actinômetro, a equação de Beer-Lambert garante que:

$$P_{abs,\lambda} = P_{0,\lambda} (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) \quad (69)$$

Combinando-se as Equações 68 e 69, e considerando a transmitância da parede do poço do foto-reator (T_λ), obtém-se:

$$\frac{\Delta n_{Ac}}{\Delta t} = P_{0,\lambda} \Phi_{Ac,\lambda} (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) T_\lambda \quad (70)$$

A emissão de radiação policromática pela lâmpada ocorre em comprimentos de onda λ discretos. Assim, a partir da Equação 70, obtém-se a expressão para o cálculo da potência radiante incidente no reator fotoquímico:

$$L_{incidente} = \frac{\left(\frac{\Delta n_{Ac}}{\Delta t} \right)_{exp} \tilde{N}}{\sum_{\lambda} \left[\frac{S_{e,\lambda} (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) \Phi_{Ac,\lambda} T_\lambda}{E_{f,\lambda}} \right]} = \frac{\left(\frac{\Delta n_{Ac}}{\Delta t} \right)_{exp} \tilde{N}}{\sum_{\lambda} \left[\frac{S_{e,\lambda} (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) \Phi_{Ac,\lambda} T_\lambda}{hc/\lambda} \right]} \quad (71)$$

em que $S_{e,\lambda}$ corresponde à potência radiante relativa da lâmpada para cada comprimento de onda λ ; T_λ é a transmitância do material da parede do poço em que se insere a lâmpada; $E_{f,\lambda}$ é a energia de um fóton de comprimento de onda λ (J fóton⁻¹), calculada pela Lei de Planck ($E_{f,\lambda} = hc/\lambda$, sendo h a constante de Planck e c , a velocidade da luz); e $\tilde{N}$ é o número de Avogadro.

A taxa de incidência de fótons P_0 é calculada pela Equação 72:

$$P_0 = \sum_{\lambda} \left[\frac{S_{e,\lambda} T_\lambda}{E_{f,\lambda}} \right] L_{incidente} \quad (72)$$

O fluxo de fótons total para esse sistema foi determinado usando ferrioxalato de potássio 0,15 M [110,132]. A Figura 38 mostra a taxa de formação de Fe(II).

Figura 38 - Taxa de formação de Fe(II) produzido pela fotólise (lâmpada Philips 400 W) de uma solução de ferrioxalato de potássio 0,15 M.

$$\frac{\Delta n_{Ac}}{\Delta t} = 7,1 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{ L}^{-1}$$

Então, da Equação 72, temos que:

$$P_0 = 7 \times 10^{19} \text{ fótons s}^{-1}$$

ou

$$P_0 = 1,2 \times 10^{-4} \text{ Ein s}^{-1}$$

7.3. Equações diferenciais usando as equações da Tabela 2 e o método Runge-Kutta para a integração das mesmas.

Modelo cinético proposto:

$$\begin{aligned} \frac{d[Cl^{\bullet}]}{dt} = & -k_1[Cl^{\bullet}][Cl^{\bullet}] - k_{-2}[H_2O][Cl^{\bullet}] - k_6[Cl^{\bullet}][Fe^{2+}] + k_{-1}[Cl_2^{\bullet-}] + k_2[ClHO^{\bullet-}][H^+] + \\ & + k_7[Cl_2^{\bullet-}][Fe^{2+}] \end{aligned} \quad (73)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[Cl^{\bullet-}]}{dt} = & -k_1[Cl^{\bullet}][Cl^{\bullet}] - k_5[HO^{\bullet}][Cl^{\bullet-}] + k_{-1}[Cl_2^{\bullet-}] + k_3[H_2O][Cl_2^{\bullet-}] + k_4[Cl_2^{\bullet-}]^2 + \\ & + k_{-5}[ClHO^{\bullet-}] + k_6[Cl^{\bullet}][Fe^{2+}] + k_7[Cl_2^{\bullet-}][Fe^{2+}] + k_8[ClHO^{\bullet-}][Fe^{2+}] \end{aligned} \quad (74)$$

$$\frac{d[Cl_2^{\bullet-}]}{dt} = -k_{-1}[Cl_2^{\bullet-}] - k_3[H_2O][Cl_2^{\bullet-}] - k_4[Cl_2^{\bullet-}]^2 - k_7[Cl_2^{\bullet-}][Fe^{2+}] + k_1[Cl^{\bullet}][Cl^{\bullet}] \quad (75)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[ClHO^{\bullet-}]}{dt} = & -k_2[ClHO^{\bullet-}][H^+] - k_{-5}[ClHO^{\bullet-}] - k_8[ClHO^{\bullet-}][Fe^{2+}] + k_{-2}[H_2O][Cl^{\bullet}] + \\ & + k_3[H_2O][Cl_2^{\bullet-}] + k_5[HO^{\bullet}][Cl^{\bullet-}] \end{aligned} \quad (76)$$

$$\frac{d[H^+]}{dt} = -k_2[ClHO^{\bullet-}][H^+] + k_{-2}[H_2O][Cl^{\bullet}] + k_3[H_2O][Cl_2^{\bullet-}] \quad (77)$$

$$\frac{d[Cl_2]}{dt} = k_4[Cl_2^{\bullet-}]^2 \quad (78)$$

$$\frac{d[\text{HO}^\bullet]}{dt} = -k_5[\text{HO}^\bullet][\text{Cl}^\bullet] - k_9[\text{HO}^\bullet][\text{Fe}^{2+}] - k_{10}[\text{HO}^\bullet]^2 + k_{-5}[\text{ClHO}^\bullet] \quad (79)$$

$$\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = -k_6[\text{Cl}^\bullet][\text{Fe}^{2+}] - k_7[\text{Cl}_2^{\bullet-}][\text{Fe}^{2+}] - k_8[\text{ClHO}^\bullet][\text{Fe}^{2+}] - k_9[\text{HO}^\bullet][\text{Fe}^{2+}] \quad (80)$$

$$\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = k_6[\text{Cl}^\bullet][\text{Fe}^{2+}] + k_7[\text{Cl}_2^{\bullet-}][\text{Fe}^{2+}] + k_8[\text{ClHO}^\bullet][\text{Fe}^{2+}] + k_9[\text{HO}^\bullet][\text{Fe}^{2+}] \quad (81)$$

$$\frac{d[\text{HO}^-]}{dt} = k_8[\text{ClHO}^\bullet][\text{Fe}^{2+}] + k_9[\text{HO}^\bullet][\text{Fe}^{2+}] \quad (82)$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_{10}[\text{HO}^\bullet]^2 \quad (83)$$

As 11 equações diferenciais foram integradas, numericamente, usando o método Runge-Kutta de quarta ordem. Para tanto, foram fornecidos os valores das concentrações iniciais ($t = 0$) de todas as espécies químicas, além dos valores das constantes cinéticas das reações, as quais estão listadas na Tabela 2. A implementação computacional do método de Runge-Kutta é extremamente simples, como pode ser visto no fluxograma apresentado na Figura 39, sendo t_0 o tempo inicial da integração, h o incremento na unidade de tempo e t_{max} o tempo final de integração.

Figura 39 - Algoritmo do método numérico Runge-Kutta de quarta ordem.

7.4. Fotólise no ultravioleta de vácuo de uma solução aquosa de 2,4-xilidina.

Uma lâmpada de excímero de Xenônio (100 W) foi usada para promover a fotólise da água de uma solução, contendo 2 mM de 2,4-xilidina, saturada com ar sintético ou nitrogênio. A lâmpada de excímero de Xenônio foi colocada no meio de dois tubos concêntricos de quartzo (Suprasil) (diâmetro externo 30,4-26,2 mm; diâmetro interno 18,0-15,1 mm) e acionada por uma fonte de alta voltagem (ENI modelo HPG-2). O pH inicial dos 370 mL da solução de 2,4-xilidina foi ajustado para 2,5 ou 10,0 pela adição de ácido perclórico concentrado (HClO_4) ou uma solução de hidróxido de sódio concentrada (NaOH) e a salinidade final desejada foi ajustada pela adição de NaCl . A solução foi misturada usando um agitador magnético (envolvido com Teflon) colocado no fundo do reator. Em todos os experimentos, o reator foi imerso dentro de um banho termostático, mantendo a temperatura constante em 25°C. Os experimentos em modo batelada foram realizados usando um reator fotoquímico de recirculação mostrado na Figura 40.

Figura 40 - Reator fotoquímico equipado com uma lâmpada de excímero de Xenônio emitindo a 172 nm e operando a 100 W.

A reação foi então iniciada pelo acionamento da lâmpada de excímero de Xenônio. Alíquotas de 3,0 mL foram retiradas, em intervalos de tempo apropriado, para análises durante a irradiação (em média 60 min ao todo). As amostras foram filtradas (0,22 μ m Millipore Durapore membrana) para remover sólidos e analisadas para carbono orgânico total dissolvido restante (analisador TOC-5000A da Shimadzu) e para o consumo da 2,4-xilidina durante a reação (GC-MS - HP).

7.4.1. Preparo das amostras de 2,4-xilidina para análise por GCMS.

Para as análises do consumo da 2,4-xilidina, as amostras (2 mL) foram extraídas com CHCl_3 (2:1 CHCl_3 : amostra) e analisadas num cromatógrafo de gás (HP5971A MSD) com detector de massas. Para isso, foi empregado uma coluna capilar Varian (CP-Sil 5 CB baixo Bleed/MS – 100% dimetilpolisiloxano). Uma amostra padrão de 2,4-xilidina (dissolvida em CHCl_3) foi coinjetada para

obter uma curva de calibração nas mesmas condições experimentais da fotólise.

7.4.2. Variação da concentração da 2,4-xilidina durante o tempo de irradiação.

A fotólise das moléculas de água no ultravioleta de vácuo (VUV) em 172 nm ocorre por dois mecanismos diferentes, a homólise das moléculas de água e a ionização das moléculas de água (Eq. 84).

Em água líquida, a homólise da molécula de água (Eq. 84a) tem um rendimento quântico de produção de radicais hidroxila da ordem de 0,42 em 172 nm [133]. Existe um aumento da concentração de elétrons solvatados (e^-_{aq}) em meio alcalino em soluções com $\text{pH} > 9,0$ devido à contribuição da reação representada pela Eq. 85.

Porém, em meio ácido ($\text{pH} < 4,0$) o rendimento de formação dos elétrons solvatados diminui drasticamente devido à reação destes com H_3O^+ (Eq. 86).

Quando as soluções são saturadas com ar ou O_2 , o ânion radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) é formado pela reação do oxigênio dissolvido com os elétrons

solvatados (e^-_{aq}) (Eq. 87), e o $H^\bullet$ (que vêm principalmente da Eq. 84a) reage com o oxigênio para render o radical hidroperoxila ($HO_2^\bullet$), o ácido conjugado do radical superóxido (Eq. 88).

A fotólise VUV da água produz, portanto, como espécies primárias, $H^\bullet$, $HO^\bullet$ e e^-_{aq} (Eq. 84), os dois primeiros com rendimentos quânticos relativamente altos, enquanto que o do último é bastante baixo ($\Phi(e^-_{aq}) < 0,05$) [133].

O íon cloreto provoca uma inibição da oxidação da 2,4-xilidina, na presença ou ausência de oxigênio, sendo que o efeito inibitório foi mais pronunciado nos experimentos a pH 2,5, do que nos experimentos a pH 10,0 (Figura 41).

Figura 41 - Variação da concentração da 2,4-xilidina (2 mM) durante a fotólise com VUV na ausência e na presença de NaCl 0,5 M em função do pH e da presença do oxigênio. Ausência de íons cloreto: N₂, pH 2,5 (■); N₂, pH 10 (●); ar, pH 2,5 (▲) e ar, pH 10 (◆). Presença de 0,5 M de NaCl: N₂, pH 2,5 (□); N₂, pH 10 (◇); ar, pH 2,5 (Δ) e ar, pH 10 (○).

Um efeito bastante interessante, até então não observado na literatura para experimentos de fotólise com VUV, é a formação do radical hidroperoxila ($\text{HO}_2^\bullet$) (Eq. 88), o qual pode ser o responsável pela maior parte da oxidação da 2,4-xilidina comparando-se os experimentos com mesmo valor de pH, na presença de oxigênio dissolvido, o qual “captura” os átomos de $\text{H}^\bullet$ para formar o radical $\text{HO}_2^\bullet$ possível responsável pela diferença na taxa de oxidação (Figura 42) [133].

Figura 42 - Variação da concentração da 2,4-xilidina (2 mM) durante a fotólise com VUV na ausência de NaCl em função do pH e da presença de oxigênio: N₂, pH 2,5 (●); N₂, pH 10 (○); ar, pH 10 (Δ) e ar, pH 2,5 (▲).

Estes experimentos foram realizados como parte experimental das atividades de Doutorado Sandwich no Engler Bunte Institut da Universidade de Karlsruhe – Alemanha, sob a orientação do Prof. Dr. André M. Braun e da Profa. Dra. Esther Oliveros.