# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

### LEIDI CECILIA FRIEDRICH

## ESTUDOS MECANÍSTICOS DA INTERFERÊNCIA DE ÍONS COBRE(II) E ZINCO(II) NA REAÇÃO DE FENTON

Versão corrigida da Tese conforme resolução CoPGr 5890 O original se ecnontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

> São Paulo Data do Depósito na SPG: 27 / 05 / 2011

### LEIDI CECILIA FRIEDRICH

# ESTUDOS MECANÍSTICOS DA INTERFERÊNCIA DE ÍONS COBRE(II) E ZINCO(II) NA REAÇÃO DE FENTON

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

Orientador: Prof. Dr. Frank Herbert Quina

São Paulo 2011

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

Friedrich, Leidi Cecilia Estudos mecanísticos da interferência de íons cobre(II) e zinco(II) na reação de Fenton / Leidi Cecilia Friedrich. -- São F911e Paulo, 2011. 103p.

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

1. Físico-química 2. Química ambiental I.T. II. Quina, Frank Herbert, orientador.

541.3 CDD

Universidade de São Paulo Instituto de Química



"Estudos mecanísticos da interferência de íons cobre(II) e zinco(II) na reação de Fenton"

### **LEIDI CECILIA FRIEDRICH**

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Programa: Química.

Aprovada por:

I.C Zui

Prof. Dr. Frank Herbert Quina Orientador e Presidente

Prof. Dr. Renato Sanches Freire IQ - USP

Prof. Dr. Roberto Guardani Adu

EP - USP

(and) to By- for 2

Profa. Dra. Carolina Vautier Teixeira Giongo UNIFESP - Diadema

Raquel F. Pupo Moquina Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira

IQ - UNESP - Araraquara

SÃO PAULO 24 de agosto de 2011

Dedico este trabalho aos meus pais Albano e Maria, a minha irmã Leila e a Laurinha, pelo exemplo de amor, união, honestidade e humildade. E ao meu Grande amor Paulo, por estar sempre carinhosamente ao meu lado e pelo seu imenso amor.

#### Agradecimentos

A Deus por ter guiado meus passos pelos caminhos da vida, por ter me dado coragem nos momentos mais difíceis desta caminhada e pela sua constante presença em minha vida.

Ao Prof. Dr. José Carlos Netto-Fereira pela oportunidade e confiança a mim depositada ao me apresentar o responsável pela orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Frank Herbert Quina minha eterna gratidão pela orientação, paciência e atenção dispensada ao longo deste trabalho.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carmem Lúcia Paiva Silva Zanta, pela importantíssima ajuda na parte experimental, na elaboração de trabalhos científicos, pelas inúmeras discussões durante os experimentos e por ter me acolhido em seu laboratório para realização de experimentos. E acima de tudo, pelo comprometimento e otimismo.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Carolina Vautier-Giongo pelo auxílio na simulação e tratamento dos dados experimentais.

Ao Prof. Dr. Amilcar Machuleck Jr. pelo auxílio nas discussões dos resultados.

Ao Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller Nascimento pelas oportunidades oferecidas, pelo incentivo e apoio.

À Dr<sup>a</sup>. Maria Anita Mendes, pela ajuda no desenvolvimento da metodologia, pelo auxílio prestado durante os experimentos e discussão dos resultados.

Ao Laboratório de Simulação e Controle de Processos (LSCP) que me ofereceu infra-estrutura necessária para a completa realização dessa pesquisa.

Aos funcionários da secretaria de Pós-Graduação, Cibele, Milton, Emiliano e Marcelo, pelo suporte e ajuda na parte burocrática.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

### Índice

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelasv	iii
Resumo	ix
Abstract	. X
l. Introdução	.1
1.1. A importância dos processos oxidativos avançados e das espécies oxidantes	
relacionadas1	
1.1.1. As características do radical hidroxila	
1.1.2. Reações de abstração de H4	
1.1.3. Reações de adição	5
1.2. Reações de Fenton6	
1.2.1. Intermediários9	
1.2.2. Influência de íons14	
2. Objetivos	17
3. Parte Experimental	18
3.1. Reagentes	
3.2. Equipamentos utilizados19	
3.3. Preparo das soluções do efluente modelo (fenol)19	
3.4. Procedimento geral para os experimentos de degradação19	
3.5. Procedimento geral para análise dos intermediários formados21	
3.6. Avaliação da utilização de N2 no processo de degradação24	
3.7. Procedimento geral para os experimentos eletroquímicos	

4. Resultados
4.1. Fenol como composto modelo26
4.2. Avaliação da eficiência da degradação do fenol através da reação de Fenton28
4.3. Estudo da eficiência de degradação pela reação de Fenton auxiliada pelo
catecol
4.4. Avaliação da eficiência de degradação de fenol pela reação cupro-
Fenton33
4.5. Os principais intermediários formados durante a degradação de fenol pela
reação cupro-Fenton
4.6. Degradação de intermediários como substrato na presença de íons Cu <sup>2+</sup> 40
4.7. Estudo do efeito de $O_2$ nas reações de Fenton e cupro-Fenton43
4.8. Estudo da reação cupro-Fenton por voltametria cíclica
4.9. Estudo da eficiência de degradação de fenol pela reação de Fenton na
presença de íons Zn <sup>2+</sup> 55
4.10. Os principais intermediários formados durante a degradação de fenol pela
reação de Fenton na presença de íons Zn <sup>2+</sup>
4.11. Degradação de intermediários como substrato na presença de íons $Zn^{2+}$ 61
5. Discussão
6. Conclusões
7. Referências Bibliográficas75

#### Lista de Figuras

Figura 2 - Ciclo catalítico de Hamilton para o catecol .....12

- Figura 3 Oxidação de catecol por metais de transição e formação de radical HO<sup>•</sup>
  (M = Fe ou Cu) [49]......13
- Figura 5 Esquema do reator de bancada utilizado......20

- Figura 13 Degradação de fenol (12mM) em função do tempo e com adição de catecol. Condições experimentais: [Fe<sup>2+</sup>]=0,5mM; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=200mM; T=30°C;I=0,4; pH<sub>inicial</sub>=3,0; [Catecol]=ausência (○) e 5mM(■).....31
- Figura 14 Efeito de íons cobre na degradação de 12mM de fenol pela reação de Fenton, iniciada com [Fe<sup>2+</sup>]=0,5mM; variando a concentração de Cu<sup>2+</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=200mM; T=30°C e pH<sub>inicial</sub>= 3,0. [Cu<sup>2+</sup>]: ausência (■); 1mM Cu<sup>2+</sup> (●); 2mM Cu<sup>2+</sup> (▲); 5mM Cu<sup>2+</sup> (■) e 50mM Cu<sup>2+</sup> (Δ)......33

- Figura 15 Efeito de íons cobre na degradação de 12mM de fenol pela reação de Fenton, iniciada com [Fe<sup>2+</sup>]=0,5mM; variando a concentração de Cu<sup>2+</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=200mM; T=30°C e pH<sub>inicial</sub>= 3,0. Adição de íons: 0,5 mM Cu<sup>2+</sup> (°); 0,5mM Fe<sup>2+</sup> (•) e 0,5mM Fe<sup>2+</sup> + 0,5 mM Cu<sup>2+</sup>(Δ)......34

- Figura 21 Efeito de íons na degradação de 5mM de ácido acético (AA). Condições experimentais: concentração total de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionada foi de 200mM, pH<sub>inicial</sub>=3,0 e T=30°C; 0,5mM Fe<sup>2+</sup> (■); 0,5mM Fe<sup>2+</sup> + 0,5mM Cu<sup>2+</sup>(○);50mM Cu<sup>2+</sup>(▲) e 0,5mM Fe<sup>2+</sup> + 50mM Cu<sup>2+</sup>(□)......41
- Figura 22 Efeito de íons na degradação de 5mM de ácido fórmico (AF). Condições experimentais concentração total de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionada foi de 200mM, pH<sub>inicial</sub>=3,0 e T=30°C: 0,5mM Fe<sup>2+</sup> (■); 0,5mM Fe<sup>2+</sup> + 0,5mM Cu<sup>2+</sup>(○); 50mM Cu<sup>2+</sup>(▲) e 0,5mM Fe<sup>2+</sup> + 50mM Cu<sup>2+</sup>(□)......42

- Figura 25 Voltamogramas cíclicos de 0,5mM de catecol em 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 3,0 na ausência de Fe<sup>2+</sup> (a); (b), (c) e (d) 0,5, 1,0 e 1,5mM de Fe<sup>2+</sup>, respectivamente. A=0,031 cm<sup>2</sup>; velocidade de varredura 50 mVs<sup>-1</sup>......46
- Figura 26 Voltamogramas cíclicos de 0,5mM de catecol em 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 3,0 na ausência de Cu<sup>2+</sup> (a); (b), (c) e (d) 0,50, 1,0 e 1,5 mM de Cu<sup>2+</sup>, respectivamente. A=0,031 cm<sup>2</sup>; velocidade de varredura 50 mVs<sup>-1</sup>..... 48
- Figura 28 Voltamogramas cíclicos registrados in situ no reator de reação deFenton em t= 0, 2, 6, 10 e 20 min. A solução continha 1,0 mM decatecol, 0,5mM de  $Fe^{2+}$  e 0,5mM de  $Cu^{2+}$  em pH=3,0. O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foiadicionado continuamente durante a reação (concentração final de25mM).50
- Figura 30 Valores de correntes máximas (i<sub>pa</sub>) para o catecol na reação de Fenton
  + cupro-Fenton na presença de ácidos orgânicos: ausência (■), ácido oxálico (AO) (○), ácido acético (AA) (Δ) e ácido fórmico (AF) (♥)... 53

- Figura 33 Degradação de fenol em função da concentração de íons Zn<sup>2+</sup> adicionados ao sistema. Condições experimentais: [Fe<sup>2+</sup>]=0,5mM; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=200mM; T=30°C e pH<sub>inicial</sub>= 3,0; [Zn<sup>2+</sup>]= ausência (•), 5mM (Δ) e 50mM (•)......57

- Figura 36 Variação da concentração de ácido oxálico (AO) com o tempo. Efeito da adição de íons inorgânicos na degradação de 10 mM de fenol.  $[H_2O_2]$ = 200mM, pH<sub>inicial</sub>= 3,0 e T = 30 °C. Adição de íons: 0,5 mM Fe<sup>2+</sup> ( $\blacksquare$ ); 0,5 mM Fe<sup>2+</sup> + 0,5 mM Zn<sup>2+</sup> ( $\circ$ ) e 0,5 mM Cu<sup>2+</sup> + 0,5 mM Zn<sup>2+</sup> ( $\Delta$ )...60

### Lista de Tabelas

Tabela 1 - Reações inorgânicas aplicadas a reação de Fenton	
<b>Tabela 2</b> - Modelo cinético para a oxidação do fenol	67
Tabela 3 - Modelo cinético para a complexação do íon zinco	70

#### Resumo

FRIEDRICH, L. C. Estudos Mecanísticos da Interferência de Íons Cobre(II) e Zinco(II) na Reação de Fenton. 2011. 103p. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química (Físico-Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O objetivo principal deste trabalho foi estudar a interferência de íons Cu<sup>2+</sup>e Zn<sup>2+</sup> na degradação do fenol pela reação de Fenton ( $Fe^{2+}/Fe^{3+} + H_2O_2$ ). Ambos os íons apresentaram efeito catalítico na reação de Fenton, porém atuam em etapas diferentes durante essa reação. Um dos primeiros intermediários da degradação, o catecol, é capaz de reduzir o  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ , que, na presença de  $H_2O_2$ , cria um ciclo redox bastante eficiente. Portanto, este ciclo passa a ser o mecanismo principal da degradação térmica de fenol e seus produtos de oxidação nas etapas iniciais da reação. O íon Zn<sup>2+</sup> interfere no tempo de persistência do catecol no meio reacional, provavelmente via estabilização do radical semiquinona correspondente. Um estudo da reação de cupro-Fenton ( $Cu^{2+}$  +  $H_2O_2$ ) sugere dois possíveis papéis dos íons cobre: i) A reação de íons  $Cu^{1+}$  com  $H_2O_2$ pode regenerar  $Cu^{2+}$  via uma reação análoga a de Fenton, formando radicais HO<sup>•</sup>. Na presença de um excesso de  $H_2O_2$ , o radical HO<sup>•</sup> pode ser consumido por outra molécula de  $H_2O_2$  para produzir  $HOO^{\bullet-}$  e  $O_2^{\bullet-}$ , (ii) Na etapa final da reação, quando o ferro(III) da solução é complexado na forma de ferrioxalato, os íons cobre assumem o papel de principal catalisador da degradação. Deste modo, a associação da reação de Fenton com a de cupro-Fenton resulta num aumento da eficiência global de mineralização do fenol.

**Palavras Chave:** ions  $Cu^{2+}$ , ions  $Zn^{2+}$ , fenol e reação de Fenton.

#### Abstract

FRIEDRICH, L. C. Mechanistic Studies of the Interference of the Cupper(II) and Zinc(II) Ions on the Fenton Reaction. 2011. 103p. Doctoral Thesis – Graduate Program in Chemistry (Physical Chemistry), Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The principal objective of this work was a study of the interference of Cu<sup>2+</sup> and  $Zn^{2+}$  ions on the degradation of phenol by the Fenton reaction (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Both ions have a catalytic effect on the Fenton reaction, but act in different stages of the reaction. One of the first intermediates formed in the reaction, catechol, can reduce Fe<sup>3+</sup> to  $\text{Fe}^{2+}$ , which, in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, forms an efficient catalytic redox cycle. Thus, this cycle becomes the principal route of thermal degradation of phenol and its oxidation products in the initial stages of the reaction. The  $Zn^{2+}$  interferes in the persistence time of catechol, probably via complexation with the corresponding semiquinone radical. A study of the cupro-Fenton reaction  $(Cu^{2+} + H_2O_2)$  suggests two principal modes of action of copper ions: (i) The reaction of  $Cu^+$  with  $H_2O_2$  can regenerate  $Cu^{2+}$  via a reaction analogous to the Fenton reaction, forming the HO<sup>•</sup> radical. In the presence of excess  $H_2O_2$ , the HO<sup>•</sup> radical can react with another molecule of  $H_2O_2$  to produce  $HOO^{\bullet-}$  and  $O_2^{\bullet-}$ . (ii) In the final stages of the reaction, when the iron(III) in the solution is complexed in the form of ferrioxalate, the copper ions assume the role of the main catalyst of the degradation. As a result, the association of the Fenton reaction with the cupro-Fenton reaction leads to an overall improvement of the efficiency of the mineralization of phenol.

**Keywords:**  $Cu^{2+}$  ions,  $Zn^{2+}$  ions, phenol and Fenton reaction.

#### 1. Introdução

# **1.1.** A importância dos processos oxidativos avançados 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 envolvem 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].

Atualmente existe uma grande preocupação com o meio ambiente, principalmente com relação à poluição dos recursos hídricos, levando a uma busca incessante de novas tecnologias para o tratamento de resíduos urbanos e industriais. Dentre as novas tecnologias, os Processos Oxidativos Avançados (POA) são considerados as alternativas mais promissoras devido à alta eficiência e versatilidade, uma vez que uma grande variedade de classes de compostos pode ser totalmente mineralizada, incluindo compostos refratários aos processos convencionais [5-7]. Nos últimos anos, a busca de novos POA 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 [8]. A maioria dos POA baseiam-se na geração e subsequentes reações do radical HO<sup>•</sup>. 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  $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet}$ , R<sup>•</sup>, RO<sup>•</sup>, etc. [9]. 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 O<sub>3</sub>/HO<sup>-</sup>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/UV, Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fenton), Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (foto-Fenton), TiO<sub>2</sub>/UV e H<sub>2</sub>O/VUV [8, 10]. Também há relatos da formação de radicais hidroxila pela ozonização das substâncias húmicas [8]. Menos conhecidos e difundidos são os métodos baseados na geração dos radicais SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> a partir dos sistemas Fe<sup>3+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/UV ou S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/UV [11-14].

#### 1.1.1. As características do radical hidroxila

O radical HO<sup>•</sup> 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 [15]. O radical HO<sup>•</sup> encontra-se em equilíbrio com sua forma básica, o ânion radical O<sup>•-</sup>, com um pK<sub>a</sub> = 11,9 [15]. Em soluções fortemente alcalinas, o radical HO<sup>•</sup> converte-se rapidamente em sua base conjugada (Equação 1) com k<sub>1</sub> = 1,3 x 10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> e k<sub>-1</sub> = 9,4 x 10<sup>7</sup> M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.

$$HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \neq O^{\bullet \bullet} + H_2O \tag{1}$$

O radical O<sup>•-</sup> reage com muitos ânions inorgânicos, entretanto, muito mais lentamente que o radical HO<sup>•</sup> [15]. Com as moléculas orgânicas, o radical HO<sup>•</sup> comporta-se como um eletrófilo e o radical O<sup>•-</sup> atua como um nucleófilo. O radical HO<sup>•</sup> é capaz de adicionar-se às duplas ligações, abstrair H das moléculas ou mesmo reagir por transferência de elétron.

#### 1.1.2. Reações de abstração de H

As reações que ocorrem com abstração de átomo de hidrogênio que geralmente ocorre com hidrocarbonetos alifáticos, os radicais hidroxila formados são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos. Posteriormente ocorre a adição de oxigênio molecular formando o radical peróxido, intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando à degradação até CO<sub>2</sub>, água e sais inorgânicos (Equações 2 e 3).

$$\mathbf{R}\mathbf{H} + \mathbf{H}\mathbf{O}^{\bullet} \rightarrow \mathbf{R}^{\bullet} + \mathbf{H}_{2}\mathbf{O} \tag{2}$$

$$\mathbf{R}^{\bullet} + \mathbf{O}_2 \rightarrow \mathbf{R}\mathbf{O}_2^{\bullet} \tag{3}$$

Nas reações do radical HO<sup>•</sup> com álcoois [16] ou com tetrahidrofurano, o hidrogênio  $\alpha$  em relação ao átomo de oxigênio é mais facilmente abstraído do que os das posições  $\beta$  e  $\gamma$ . Para os H em posição  $\alpha$  ou  $\beta$ , 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  $\alpha$  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.

#### 1.1.3. Reações de adição

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

Adição eletrofílica de radical hidroxila a compostos orgânicos que contêm ligações  $\pi$  resulta na formação de radicais orgânicos, como mostrado na Equação 4.

$$\underset{R}{\overset{R}{\longrightarrow}} \underset{R}{\overset{R}{\longrightarrow}} + OH^{\bullet} \underset{R}{\overset{R}{\longrightarrow}} \underset{R}{\overset{R}{\longrightarrow}} \underset{R}{\overset{R}{\longrightarrow}} \underset{R}{\overset{R}{\longrightarrow}} \underset{R}{\overset{R}{\longrightarrow}}$$
(4)

A rápida descoloração de clorofenóis (Equação 5) é interpretada pela adição eletrofílica, gerando íons cloreto.



O radical HO<sup>•</sup> reage com benzenos substituídos predominantemente por adição ao anel aromático, ou, quando há cadeias laterais, por abstração de H reativos formando radicais hidroxiciclo-hexadienilos substituídos, XHCHD, [19-30]. Devido à natureza polar do radical HO<sup>•</sup>, a posição de adição nas distintas posições do anel depende do caráter aceptor 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.

#### 1.2. Reação de Fenton

Os POA são baseados na geração de espécies altamente oxidantes, como os radicais hidroxilas (HO<sup>•</sup>), os quais apresentam alto potencial de oxidação ( $E^{\circ} = + 2,80$  V vs ENH), capazes de desencadear uma série de reações que levam muitas vezes à total degradação da matéria orgânica.

Entre os POA a reação de Fenton é uma das mais promissoras, devido ao seu alto poder de oxidação, velocidade de reação bastante alta, e o fato dos reagentes serem relativamente baratos e de fácil operação e manutenção [10] tornando-se um método alternativo para o tratamento de efluentes.

Há aproximadamente um século, Fenton [31] demonstrou que uma mistura de  $H_2O_2$  e Fe<sup>2+</sup> em meio ácido apresentava propriedades oxidantes bastante fortes. Este processo, agora conhecido como reação de Fenton, constitui uma importante fonte de radicais hidroxilas a partir da mistura de peróxido de hidrogênio e um sal contendo íons Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> [7, 32-35]. Nos dois casos, são gerados radicais HO<sup>•</sup>, que oxidam substâncias orgânicas [31], em muitos casos até dióxido de carbono e água. Relações de compostos que podem ser oxidados pela reação de Fenton são fornecidas por Bigda [36]. O mecanismo exato da reação térmica de Fenton é ainda motivo de discussão [7, 37].

A reação de Fenton, via mecanismo radicalar, faz parte de diferentes processos ou grupos de reações: (a) ciclo de Haber-Weiss, que engloba as espécies ativas de oxigênio e hidrólise das espécies de ferro; (b) reações em presença de composto orgânicos, incluindo as etapas de abstração de hidrogênio, as etapas de propagação dos radicais orgãnicos e as etapas de terminação e (c) reações catalisadas por catecol, que inlcuem a complexação dos íons ferro, formação de quinonas e ciclo de Hamilton [45,46].

O modelo proposto inicialmente por Haber e depois modificado por Barb [7, 38, 39] para a decomposição de  $H_2O_2$  catalisada por ferro, na ausência de luz e de compostos orgânicos, é conhecida como a etapa térmica da reação de Fenton. Esta reação envolve um conjunto de espécies denominadas Espécies Reativas de Oxigênio (ERO). São consideradas ERO todas as espécies que contém um oxigênio em um estado com alta capacidade oxidativa. No mecanismo clássico para a reação de Fenton, encontramos  $HO^{\bullet}$ ,  $HO^{\bullet}_2$  e  $H_2O_2$ .

Os radicais hidroxila também podem ser gerados eletroquimicamente sob materiais eletródicos específicos (ex. DSA, Dimensional Stable Anode ou DDB eletrodos de diamante dopado com boro) num processo denominado Processo Oxidativo Eletroquímico Avançado (POEA). Os processos eletroquímicos podem ser utilizados para gerar os reagentes de Fenton ( $H_2O_2$  e Fe<sup>2+</sup>) num processo denominado eletro-Fenton [40], aumentando ainda mais a eficiência dos processos e/ou diminuindo o custo operacional. O peróxido pode ser gerado através da eletro-redução do  $O_2$  (Equação 6) que também pode ser eletroquimicamente gerado pela oxidação da  $H_2O$  (Equação 7). O Fe<sup>2+</sup> pode ser gerado pela decomposição anódica de ferro metálico utilizado como ânodos sacrificiais.

$$O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \tag{6}$$

$$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 2e^- \tag{7}$$

Outra possibilidade interessante, é a regeneração do  $Fe^{2+}$  por processos eletroquímicos [41], através da eletro oxidação do  $Fe^{3+}$ . Em pH 3 (pH ótimo para a reação de Fenton) a espécie de  $Fe^{3+}$  predominante é  $Fe(OH)^{2+}$  e a redução eletroquímica ocorre através da seguinte reação (Equação 8):

$$Fe(OH)^{2+} + e \rightarrow Fe^{2+} + HO^{\bullet}$$
(8)

O processo clássico de eletro-Fenton é realizado com o par redox  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  (E° = 0,77 V/ENH), entretanto, outros pares redox como, por exemplo,  $Co^{3+}/Co^{2+}$  (E° = 1,92 V/ENH),  $Cu^{2+}/Cu^{3+}$  (E°= 0,16 V/ENH) e Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> (E°= 1,50 V/ENH) também podem ser utilizados de acordo com a reação (Equação 9)[41]:

$$M^{n+} + H_2O_2 \rightarrow M^{(n+1)+} + OH^- + HO^{\bullet}$$
(9)

As técnicas eletroquímicas também podem ser utilizadas extensivamente para adquirir informações mecanísticas das reações. O acompanhamento das reações através de análise *in situ* da solução pode contribuir significativamente para a elucidação do mecanismo.

#### 1.2.1. Intermediários

A importância dos intermediários é amplamente discutida na literatura, principalmente quando se utiliza catalisadores orgânicos para a reação de Fenton. A velocidade de degradação do verde de malachita através da reação de Fenton catalisada por compostos aromáticos é fortemente afetada pelos intermediários formados [42]. A seguinte ordem da atividade dos catalisadores orgânicos foi apresentada: hidroquinona > ácido salicílico > ácido *p*-hidroxibenzóico > ácido *m*-hidroxibenzóico > *p*-benzoquinona > aminas aromáticas. A escala de atividade coincide com a capacidade desses compostos em se transformar em hidroquinona. Para muitos compostos, verificou-se no início da reação um período de indução, em que a velocidade de degradação do verde de malaquita é lenta. Após esse período, a oxidação ocorre rapidamente, degradando o substrato. Segundo os autores, no período de indução, ocorre a oxidação dos catalisadores, gerando a hidroquinona e permitindo a formação do ciclo redox apresentado na Figura 1. Esse ciclo permite uma maior permanência dos intermediários catalisadores, acelerando a reação de Fenton.



**Figura 1:** Esquema do mecanismo de reação de Fenton catalisada por dihidroxibenzeno (DHB) num processo cíclico de regeneração, (SQ=semiquinona, Q=quinona) [42].

Segundo Chen [42] a capacidade dos dihidroxibenzenos de promover a reação de Fenton está diretamente relacionada com a sua facilidade de transformação em hidroquinona (semiquinona) como intermediário. Nesse estudo os autores observaram que catecol e hidroquinona apresentaram eficiência catalítica na reação de Fenton para a degradação de verde de malaquita, enquanto o resorcinol foi incapaz de promover a reação de Fenton. Esse comportamento foi associado à estrutura molecular do resorcinol de não poder ser oxidada à quinona pelo  $Fe^{3+}$  devido à falta de ressonância. Foi observada também a mesma relação de habilidade de se transformar em hidroquinona e promover a reação de Fenton para outros compostos tendo sido apresentado à seguinte seqüência de reatividade: ácido salicílico > ácido p-hidroxibenzóico > ácido mhidroxibenzóico. Avaliando a eficiência desses substratos, observou-se que os compostos que apresentam hidroquinonas como intermediários durante o processo de degradação apresentam maior capacidade de promover a reação de Fenton.

Vários estudos estão sendo realizados objetivando aumentar a velocidade da reação de Fenton através da aceleração da regeneração do Fe<sup>2+</sup>. Um meio de acelerar o processo consiste no uso de compostos fenólicos, principalmente os dihidroxibenzenos (DHBs), que apresentam habilidade de reduzir Fe<sup>3+</sup> regenerando os íons Fe<sup>2+</sup>, possibilitando maior eficiência nos processos de remediação [42-44]. A vantagem desse sistema é a maior geração de radicais livres por um tempo mais prolongado, comparando-se à reação de Fenton convencional.

O primeiro trabalho que descreveu a degradação de xenobióticos pela reação de Fenton assistida pelo catecol foi desenvolvida por Hamilton et al. [45, 46], que analisou a oxidação de alguns compostos aromáticos através de peróxido de hidrogênio em presença de íon férrico e catecol. O resultado indica que o agente oxidante não é seletivo e que o radical hidroxila não é a espécie que reage com o composto aromático no sistema. Foi proposto que o agente oxidante é o complexo de óxido de ferro formado pela eliminação de uma molécula de água a partir de intermediários formados entre íon férrico, peróxido de hidrogênio e catalisadores enedióis. O mecanismo de oxidação proposto pelos autores foi posteriormente denominado sistema de Hamilton.

Hamilton et al. [45] relataram que quantidades catalíticas de dihidroxibenzenos (catecol ou 1,4-hidroquinona), os principais intermediários iniciais da degradação do fenol [38, 46], eram capazes de aumentar a taxa de degradação de compostos aromáticos em reações de Fenton. O mesmo efeito é verificado quando catecol é adicionado ao meio reacional.

Os íons de  $Fe^{2+}$  formam um complexo de coordenação 1:1 de esfera interna com o catecol. O complexo ferro-catecol se decompõe através de uma reação de transferência monoeletrônica, gerando o radical semiquinona e  $Fe^{3+}$ . O radical semiquinona é instável e é oxidado por outro íon  $Fe^{3+}$ , gerando a 1,2 benzoquinona. A 1,2 benzoquinona formada pode interagir com o íon superóxido, que transfere um elétron, reformando a semiquinona e oxigênio molecular. Este ciclo redox, ilustrado na Figura 2, é denominado ciclo catalítico de Hamilton.



Figura 2: Ciclo catalítico de Hamilton para o catecol [46].

Posteriormente, vários trabalhos foram realizados analisando as reações catalíticas de compostos fenólicos redutores de Fe<sup>3+</sup> [47, 48]. Recentemente, Aguiar et al. [49] discutem amplamente o mecanismo e aplicações da reação de Fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro e evidencia os benefícios da adição desses compostos à reação de Fenton na degradação de xenobióticos por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e um íon metálico com o Fe<sup>3+</sup> ou Fe<sup>2+</sup>. Vários estudos da reação de Fenton na degradação de compostos orgânicos em presença de diferentes DBHs indicam que a maior velocidade de reação é observada utilizando catecol [50, 51]. A via reacional de redução de Fe<sup>3+</sup> pelo catecol proposta por Aguiar et al. é apresentado na Figura 3.



**Figura 3:** Oxidação de catecol por metais de transição e formação de radical HO<sup>•</sup> (M = Fe ou Cu) [49].

Neste mecanismo, o catecol forma um complexo com o íon  $\text{Fe}^{3+}$  que, em seguida, é oxidado gerando um radical semiquinona que é posteriormente oxidado por outro íon formando uma quinona [52]. O O<sub>2</sub> também pode atuar como um aceptor de elétrons, sendo reduzido pelo radical semiquinona aos radicais O<sub>2</sub><sup>--/</sup>/ HO<sup>•</sup><sub>2</sub>, que podem ser convertidos em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Portanto, compostos fenólicos participam de várias formas, tornando o processo mais eficiente [45-47, 53].

Alguns autores sugerem que as quinonas podem ser regeneradas aos compostos semiquinona, formando um sistema redox cíclico e determinando a eficiência do processo de oxidação/mineralização [42, 47, 54, 55].

#### 1.2.2. Influência de íons Cobre(II) e Zinco(II)

O cobre é conhecido por estar envolvido em processos biológicos de transferência de elétrons. É um micronutriente essencial para o crescimento de fungos e funciona como um ativador de metais em várias enzimas fúngicas (por exemplo, oxidases) e na síntese de pigmentos [56]. Cobre, como o ferro, pode sofrer reações do tipo Fenton com  $H_2O_2$  para produzir radicais hidroxila. Esta reação de cobre e  $H_2O_2$ , chamada de reação cupro-Fenton [57], tem sido utilizado para estudar a degradação de vários compostos de interesse, como antraquinonas, azoquinonas [58] e azo-corantes [59]. O cobre pode também desempenhar um papel importante na biodegradação de ligno-celulose por fungos. Embora os modelos têm sido propostos utilizando o ferro como metal de transição na degradação por fungos [60], o cobre pode trabalhar igualmente bem nesses mecanismos.

O cobre pode ser usado em estudos voltamétricos mais facilmente do que o ferro, devido à sua maior solubilidade [61]. Um estudo eletroquímico da interação entre  $Cu^{2+}$  e ácido 2,3-dihidroxibenzóico (2,3-DHBA) mostrou que o  $Cu^{2+}$  pode oxidar 2,3-DHBA à sua forma semiquinona sob condições ácidas, semelhante à oxidação por Fe<sup>3+</sup> [60]. Um estudo por voltametria cíclica do sistema  $Cu^{2+}$ , 2,3-DHBA e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mostrou que o  $Cu^{2+}$  também pode reagir com os derivados de dihidroxibenzeno em pH baixo para gerar radicais HO•, como no mecanismo do ciclo redox proposta por Liu et al. [61], mostrado na Figura 4.



Figura 4: Esquema do ciclo redox do sistema  $Cu^{2+}$  + ácido 2,3-dihidroxibenzóico (2,3-DHBA) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [55].

A capacidade de oxidação pelos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  tem sido avaliada com diversos compostos fenólicos, principalmente os derivados de catecol. O catecol é oxidado pelo  $\text{Cu}^{2+}$ , gerando um radical semiquinona, que é subseqüentemente oxidado para formar uma quinona. Oxigênio molecular (O<sub>2</sub>) também pode atuar como receptor de elétrons, sendo reduzido pelo radical semiquinona a superóxido / hidroperóxido (O<sub>2</sub>·· / HO·<sub>2</sub>), que pode ser convertido em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O mecanismo proposto por Aguiar et al. [49] para a redução de Fe<sup>3+</sup> ou Cu<sup>2+</sup> pelo catecol é descrita no Figura 3. Portanto, há vários caminhos que envolvem compostos fenólicos e íons metálicos, que podem potencialmente aumentar a eficiência do processo de Fenton [47].

Utiliza-se íons metálicos diamagnéticos na técnica de ESR para a complexação de radicais livres do tipo semiquinona, aumentando a estabilidade cinética desses radicais [62]. Segundo Yamasaki e Grace [63], íons zinco podem ser aplicados como agentes estabilizantes para detectar radicais semiquinona em sistema acoplado peroxidase ascorbato/fenólico pela técnica de ESR (Electron Spin Resonance).

#### 2. Objetivos

O presente trabalho teve como principal objetivo o estudo mecanístico da interferência de íons cobre e zinco na reação de Fenton, utilizando fenol como composto modelo. Assim, os objetivos específicos foram:

 (1) Estudar o mecanismo das etapas do processo Fenton na presença de íons cobre;

 (2) Estudar o mecanismo da etapa inicial do processo Fenton na presença de íons zinco;

(3) Utilizar os resultados para desenvolver estratégias para maximizar a degradação de compostos orgânicos pela reação de Fenton.

#### 3. Parte Experimental

#### 3.1- Reagentes:

- Sulfato de ferro (II) heptahidratado Synth (99%)
- Sulfato de zinco heptahidratado Synth (99%)
- Sulfato de cobre pentahidratado Synth (99%)
- Sulfato de sódio Vetec (99%)
- Peróxido de hidrogênio Synth (30%)
- Ácido Sulfúrico Synth (98%)
- Hidróxido de Sódio F. Maia (97%)
- Fenol Aldrich (99%)
- Catecol Acros (99%)
- Hidroquinona Fluka (99%)
- Ácido Acético Merck (99%)
- Ácido Fórmico Aldrich (99%)
- Ácido Oxálico Aldrich (99%)
- Acetonitrila J. T. Baker (99%)
- Perclorato de sódio Merck (99%)
#### **3.2-** Equipamentos utilizados:

- TOC-5000A Shimadzu.
- LC-MS 2010A Shimadzu com detector UV-Vis.
- HPLC-20AD Shimadzu com detector UV-Vis.
- Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 20 da Autolab.

# 3.3- Preparo das soluções do efluente modelo (fenol):

As soluções de fenol foram preparadas por dissolução direta de uma quantidade desejada de fenol em solução aquosa.

## 3.4- Procedimento geral para os experimentos de degradação:

O reator utilizado para as reações de Fenton para a degradação de fenol foi um reator de bancada (Figura 5) com volume interno de 1,0L, protegido da incidência de luz, visando minimizar o efeito fotoquímico sob as reações. A temperatura da solução foi controlada em 30°C por meio de um banho termostático sob agitação magnética.



Figura 5: Esquema do reator de bancada utilizado.

Inicialmente foi adicionada ao reator uma solução contendo 10mM de fenol, 0,5mM de Fe<sup>2+</sup> e diferentes concentrações de Zn<sup>2+</sup> ou Cu<sup>2+</sup> em pH = 3,0. O peróxido de hidrogênio foi adicionado lentamente (3,33mM.min<sup>-1</sup>), com auxílio de uma bomba peristáltica, nos primeiros 60 minutos de reação para evitar a formação do radical hidroperóxido. Em intervalos de tempo selecionados, foram coletados 5 mL de amostra da solução; imediatamente foram adicionadas 2 gotas de uma solução de NaOH 2,0 M, aumentando o pH da solução para ~ 12. O aumento de pH levou à precipitação do íon ferro, parando a reação. Após filtração, a amostra foi acidificada a pH em torno de 3,0 para manter as mesmas condições do reator e feito análise do teor de carbono orgânico total (analisador TOC-5000A da Shimadzu).

#### 3.5- Procedimento geral para análise 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 (para hidroxiaromátcios - cromatógrafo LC-MS 2010 A, Shimadzu e para ácidos alifáticos – HPLC 20AD, Shimazdu) usando compostos padrão para comparação.

Para a determinação dos intermediários aromáticos (Figura 6) foi utilizada uma coluna C18 Shim-pack de fase reversa (5µm; 4,6 x 150 mm) com detecção em 270 nm, usando um detector UV-Vis. A fase móvel foi constituída de uma solução aquosa contendo 0,2% de ácido acético (solução A) e uma solução de acetonitrila contendo 0,2% de ácido acético (solução B). Durante 3 minutos, a fase móvel (fluxo 0,7 mL . min<sup>-1</sup>) foi de 18% acetonitrila:água, seguido de um gradiente de 18-58% acetonitrila por 10 minutos e finalizando a análise por 1 minuto em 18% da solução B.

Os principais intermediários da reação de degradação de fenol foram identificados por seus tempos de retenção e por suas massas moleculares, obtidas pela técnica de ionização APCI em modo negativo. O tempo de retenção no método de eluição utilizado (acetonitrila: água – 52:48 com 0,1% de ácido acético) foi de 16,3 min para o Fenol; 13,5 min para o catecol e 12,5 para o resorcinol. Os espectros de massas obtidos para estes compostos estão mostrados da Figura 6. Nesta figura podem ser observados os íons referentes ao [M-H]<sup>-</sup> para os três compostos, uma vez que as análises foram feitas em modo de ionização negativo. Na Figura 6A são observados os íons de m/z 93 ([M-H]<sup>-</sup>) e o íon de m/z 187, referente ao dímero do composto, da mesma forma nas Figuras 6B e 6C são observados os íons de m/z 109 e os íons de m/z 219 referentes ao íon [M-H]<sup>-</sup> e dímeros dos compostos respectivamente



Figura 6: Espectros típicos de APCI negativo dos intermediários formados inicialmente na degradação de fenol pela reação de Fenton: Fenol (A), Catecol (B) e Hidroquinona (C).

Para a determinação dos intermediários ácidos (Figura 7), foi utilizada uma coluna de troca iônica da marca Hamilton PRP-X300 com detecção em 220 nm usando um detector UV-Vis. A fase móvel foi constituída de uma solução aquosa de  $H_2SO_4$  (pH 2,00±0,02), fluxo de 1 mL.min<sup>-1</sup>, sendo que a temperatura da coluna foi mantida em 30°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.



**Figura 7**: Cromatograma típico de HPLC dos ácidos alifáticos formados na degradação de fenol pela reação de Fenton, picos: ácido oxálico (1); ácido malônico (2) e ácido fórmico (3).

## 3.6- Avaliação do papel de O<sub>2</sub> no processo de degradação:

Para avaliar se a injeção de N<sub>2</sub> poderia exercer influência na eficiência do processo, foram realizados testes na ausência e na presença deste gás. Todos os parâmetros experimentais foram mantidos constantes em todos os experimentos. A concentração utilizada de fenol foi de 10 mM e utilizou-se o reagente de Fenton nas seguintes condições:  $[H_2O_2] = 200$ mM,  $[Cu^{2+}] = 0,5$ mM em pH = 3,0, durante 60 minutos, e em intervalos pré-determinados foram retiradas alíquotas e feita análise de TOC. Para isso, a solução de fenol foi submetida à injeção de N<sub>2</sub> numa vazão de 0,3 L.h<sup>-1</sup>.

#### 3.7- Procedimento geral para os experimentos eletroquímicos:

Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando-se uma cela convencional de três eletrodos sem separação (Figura 8). Foi empregado eletrodo de carbono vítreo com 2 mm de diâmetro como eletrodo de trabalho, um fio platina como eletrodo auxiliar e como referência o eletrodo de Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>. Os estudos foram realizados em meio aquoso contendo 0,5 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em pH = 3,0, ajustado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Figura 8:** Cela convencional de três eletrodos sem separação, utilizando eletrodo carbono vítreo como eletrodo de trabalho (A) (2 mm de diâmetro), fio platina como eletrodo auxiliar (B) e referência o eletrodo de Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup> (C).

Para auxiliar na compreensão do mecanismo envolvido na reação de Fenton, o comportamento voltamétrico do catecol foi analisado por voltametria cíclica, variandose o meio reacional. A velocidade de degradação do catecol por Fenton e cupro-Fenton foi monitorada através de voltamogramas registrados *in situ* no reator das reações de Fenton. Nesse estudo, utilizou-se um Potenciostato/galvanostato PGSTAT 20 da Autolab.

#### 4. Resultados

#### 4.1 - Fenol como composto modelo

O fenol é um composto relativamente refratário a tratamento biológico 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 [64].

A concentração de fenóis nos efluentes industriais varia muito, podendo estar entre 0 a 22mg.  $L^{-1}$  para água de produção de petróleo e gás [65], ou ainda variar entre 100 a 1000mg.  $L^{-1}$  para outros processos industriais [66, 67].

O fenol tem sido bastante utilizado como composto modelo devido a características como sua elevada toxicidade, fácil detecção através de técnicas como a cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) e por ser de fácil tratamento frente aos Processos Oxidativos Avançados [68, 69]. Na literatura, há vários trabalhos com mecanismos propostos para a oxidação do fenol [48, 68-72].

Pimentel et al. [41] estudaram os mecanismos químicos e a cinética da oxidação do fenol com o uso de reagentes de Fenton e propuseram o esquema de reações apresentado na Figura 9.



Figura 9: Mecanismo proposto para a oxidação do fenol pelo processo eletro-Fenton [41].

Como pode ser observado, a oxidação do fenol (A) pelo reagente de Fenton é iniciada pela hidroxilação do anel aromático para formar dihidroxibenzenos, principalmente catecol (B) e hidroquinona (C), os quais estão em equilíbrio redox com as benzoquinonas (D). A abertura do anel do catecol forma o ácido mucônico, que posteriormente é oxidado a ácidos maleico (E) e fumárico (F)[73]. Todos os intermediários são eventualmente oxidados a ácido oxálico (G) e ácido fórmico (H). Nas condições experimentais utilizadas, o ácido fórmico é oxidado a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (I). O ácido oxálico, por outro lado, mostrou-se ser um composto refratário, permanecendo até o final da reação.

#### 4.2 - Avaliação da eficiência da degradação do fenol através da reação de Fenton

Inicialmente, verificou-se a eficiência da reação de Fenton na degradação do fenol, analisando o efeito da concentração de  $H_2O_2$  na velocidade do consumo de fenol e no aparecimento e consumo dos intermediários formados no início do processo de degradação. Fez-se a degradação do fenol com a adição de 200mM de peróxido de hidrogênio no início da reação ou com a adição dessa mesma quantia gradativamente durante 60 minutos de reação numa vazão de 1mL.min<sup>-1</sup>.

Através de resultados de HPLC, nota-se que, com a adição de 200mM de peróxido feita no início da reação, o consumo de fenol é quase imediato, Figura 10.



**Figura10:** Consumo de fenol pela adição de todo peróxido de hidrogênio no início da reação ( $\blacksquare$ ) ou durante 60 min ( $\circ$ ). Condições experimentais: [Fe<sup>2+</sup>] = 0,5 mM, [fenol] = 12mM, T = 30°C e pH<sub>inicial</sub> = 3,0.

A análise dos intermediários formados no início do processo de degradação do fenol mostra que, com a adição de todo peróxido, o fenol é imediatamente consumido e forma-se uma quantidade pequena de catecol e hidroquinona em relação à adição contínua de peróxido durante 60 minutos de reação, conforme mostra as Figuras 11 e 12.



**Figura 11:** Formação e consumo de catecol pela adição de todo peróxido de hidrogênio no início da reação ( $\blacksquare$ ) ou durante 60 min ( $\circ$ ). Condições experimentais: [Fe<sup>2+</sup>]=0,5 mM, [fenol] = 12mM, T = 30°C e pH<sub>inicial</sub> = 3,0.



**Figura 12:** Formação e consumo de hidroquinona pela adição de todo peróxido de hidrogênio no início da reação ( $\blacksquare$ ) ou durante 60 min ( $\circ$ ). Condições experimentais: [Fe<sup>2+</sup>]=0,5 mM, [fenol]=12mM, T = 30°C e pH<sub>inicial</sub> = 3,0.

Em alta concentração de peróxido, devido à grande concentração de radicais hidroxilas, o catecol é rapidamente oxidado, gerando intermediários subsequentes. Além disso, estes intermediários mais oxidados podem formar complexos estáveis com os íons de ferro, diminuindo a quantidade de  $Fe^{2+}$  disponível para a geração de radical hidroxila [74, 75]. Em concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> relativamente alta, a oxidação do catecol e dos intermediários quinona/hidroquinona é muito rápida, diminuindo o efeito catalítico.

4.3 - Estudo da eficiência de degradação pela reação de Fenton auxiliada pelo catecol

Para verificar a eficiência da reação de Fenton auxiliada por catecol, fez-se a degradação de fenol na presença e ausência de catecol ([catecol] = 5mM). Obteve-se a diminuição de 40% da matéria orgânica (Figura 13), enquanto que na presença de 5,0 mM de catecol a diminuição é de 95% nas mesmas condições, indicando a maior velocidade e eficiência do processo de degradação do fenol na presença do catecol, comprovando o efeito catalítico.



**Figura 13:** Remoção de carbono orgânico em função do tempo e com adição de catecol. Condições experimentais:  $[Fe^{2+}]=0,5mM; [H_2O_2]=200mM; T=30^{\circ}C e pH_{inicial}= 3,0;$ [Catecol]= ausência ( $\circ$ ) e 5mM ( $\blacksquare$ ).

A adição de compostos fenólicos redutores de  $Fe^{3+}$ , como o catecol, tende a aumentar a velocidade da reação de regeneração do  $Fe^{2+}$ . No entanto, a eficiência do processo depende muito das condições experimentais. Nas condições experimentais utilizadas, o catecol é parcialmente oxidado, formando o par quinona/ hidroquinona que, num processo cíclico, regenera o  $Fe^{2+}$  e, consequentemente, aumenta a concentração do radical hidroxila na solução.

# 4.4 - Avaliação da eficiência de degradação de fenol pela reação cupro-Fenton

Objetivando-se avaliar o efeito do íon cobre no processo de degradação, foram realizados estudos variando-se a concentração de  $Cu^{2+}$  entre 1,0 a 50 mM. Nesses estudos, comprovou-se que a concentração de  $Cu^{2+}$  influencia significativamente a velocidade de oxidação do fenol (Figura 14) e que o aumento da concentração de  $Cu^{2+}$  aumenta a velocidade de reação.



Tempo de reação (min)

**Figura 14**: Efeito de íons cobre na degradação de 12mM de fenol pela reação de Fenton, iniciada com  $[Fe^{2+}]=0,5mM$ ; variando a concentração de  $Cu^{2+}$ ;  $[H_2O_2]=200mM$ ; T=30°C e pH<sub>inicial</sub>= 3,0. Concentrações de Cu<sup>2+</sup>: ausência (**•**); 1mM Cu<sup>2+</sup> (**•**); 2mM Cu<sup>2+</sup> (**\Leftharmondot**); 5mM Cu<sup>2+</sup> (**\Leftharmondot**).

Conforme a Figura 7, observa-se que a adição de 50mM de  $Cu^{2+}$  na reação de degradação de uma solução aquosa 10mM de fenol faz com que a reação seja mais rápida em relação à adição de 1mM de  $Cu^{2+}$  nestas mesmas condições. Verifica-se que,

na presença de apenas íons  $\text{Fe}^{2+}$  no sistema (reação de Fenton), a diminuição de TOC é de 40% após 120 minutos. Já com adição de íons cobre e ferro, a degradação é praticamente completa, ou seja, o íon  $\text{Cu}^{2+}$  em concentrações altas ( $\geq 5$  mM) se mostrou eficaz na degradação de fenol pois o aumento da concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  aumenta a velocidade de reação.

A eficiência das reações de Fenton e cupro-Fenton para a degradação de fenol (redução do TOC) é comparada na Figura 15.



**Figura 15:** Efeito de íons cobre na degradação de 12mM de fenol pela reação de Fenton, iniciada com  $[Fe^{2+}]=0,5mM$ ; variando a concentração de  $Cu^{2+}$ ;  $[H_2O_2]=200mM$ ; T=30°C e pH<sub>inicial</sub>= 3,0. Adição de íons: 0,5 mM Cu<sup>2+</sup> ( $\circ$ ); 0,5 mM Fe<sup>2+</sup> ( $\blacksquare$ ) e 0,5 mM Fe<sup>2+</sup> + 0,5 mM Cu<sup>2+</sup> ( $\Delta$ ).

A reação sem Fe<sup>2+</sup>, apresentou a degradação de apenas 8% do fenol. Na presença do íon Fe<sup>2+</sup>, o sistema apresenta uma grande velocidade de degradação no início da reação, atingindo a degradação máxima de 45% após 30 minutos de reação; em seguida, o valor do TOC permanece constante. Associando as duas reações, de Fenton e cupro-

Fenton, a degradação atinge 60% de redução ao final dos 60 minutos de reação. Para ambas as condições, a degradação não foi total devido à formação de compostos intermediários que interferem na reação de Fenton.

# 4.5 - Os principais intermediários formados durante a degradação de fenol pela reação cupro-Fenton

Na análise dos compostos intermediários, analisamos a concentração do fenol em função do tempo de reação (Figura 16).



**Figura 16:** Efeito da adição de íons inorgânicos na variação da concentração de fenol com o tempo na degradação de 10 mM de fenol. Condições experimentais:  $[H_2O_2] = 200$ mM, pH<sub>inicial</sub>= 3,0 e T = 30 °C. Adição de íons: 0,5 mM Fe<sup>2+</sup> (**•**); 0,5 mM Cu<sup>2+</sup> ( $\Delta$ ) e 0,5 mM Fe<sup>2+</sup> + 0,5 mM Cu<sup>2+</sup>( $\circ$ ).

Na Figura 16, observa-se a diminuição total da concentração do fenol em 15 minutos de reação, na reação de Fenton ( $\bullet$ ) e cupro-Fenton ( $\circ$ ). Porém no experimento sem íons Fe<sup>2+</sup> ( $\Delta$ ) a degradção foi mais lenta.

Analisando os intermediários formados inicialmente no processo de degradação do fenol, verificou-se inicialmente a formação de catecol, sendo que este atua como catalisador da reação de Fenton clássica [76] e cupro-Fenton [57] devido à regeneração dos íons  $Fe^{2+}$  e Cu<sup>1+</sup>. Na presença de íon Cu<sup>2+</sup>, a quantidade de catecol gerado foi muito menor, justificando seu menor efeito catalítico na degradação do fenol (Figura 17).



**Figura 17:** Efeito da adição de íons inorgânicos na variação da concentração de catecol com o tempo na degradação de 10 mM de fenol. Condições experimentais:  $[H_2O_2] = 200$ mM, pH<sub>inicial</sub>= 3,0 e T = 30 °C. Adição de íons: 0,5 mM Fe<sup>2+</sup> (**•**); 0,5 mM Cu<sup>2+</sup> ( $\Delta$ ) e 0,5 mM Fe<sup>2+</sup> + 0,5 mM Cu<sup>2+</sup>( $\circ$ ).

A análise dos compostos orgânicos presentes no final da reação mostra a formação e a degradação dos ácidos oxálico (AO) (Figura 18) e fórmico (AF) (Figura 19), sendo que AO não é degradado, pois forma o complexo oxalato férrico, removendo o ferro livre da solução e diminuindo a eficiência da reação de Fenton. Por outro lado na reação de Fenton + cupro-Fenton, ocorre a oxidação desses ácidos alifáticos, resultando numa menor concentração final de TOC, conforme apresentado na Figura 15.



**Figura 18:** Efeito da adição de íons inorgânicos na variação da concentração de ácido oxálico (AO) com o tempo na degradação de 10 mM de fenol. Condições experimentais:  $[H_2O_2] = 200$ mM, pH<sub>inicial</sub>= 3,0 e T = 30 °C. Adição de íons: 0,5 mM Fe<sup>2+</sup> (**•**); 0,5 mM Cu<sup>2+</sup> ( $\circ$ ) e 0,5 mM Fe<sup>2+</sup> + 0,5 mM Cu<sup>2+</sup> ( $\Delta$ ).



**Figura 19:** Efeito da adição de íons inorgânicos na variação da concentração de ácido fórmico (AF) com o tempo na degradação de 10 mM de fenol. Condições experimentais:  $[H_2O_2] = 200$ mM, pH<sub>inicial</sub>= 3,0 e T = 30 °C. Adição de íons: 0,5 mM Fe<sup>2+</sup> ( $\blacksquare$ ); 0,5 mM Cu<sup>2+</sup> ( $\circ$ ) e 0,5 mM Fe<sup>2+</sup> + 0,5 mM Cu<sup>2+</sup> ( $\Delta$ ).

A abertura dos anéis dos intermediários aromáticos leva à formação dos ácidos orgânicos. Conseqüentemente, ocorre uma progressiva diminuição do pH do meio reacional até aproximadamente 2. O ácido oxálico (Figura 18) e o ácido fórmico (Figura 19) foram os produtos finais da oxidação mais abundantes. Também foi detectado o ácido acético, porém, este foi rapidamente oxidado a  $CO_2$  e água. Já o ácido oxálico e o ácido fórmico se mostraram ser os intermediários mais refratários, pois, podiam ser detectados até o final do tempo de reação, em concordância com outros autores [77].

# 4.6 - Degradação de intermediários como substrato na presença de íons Cu<sup>2+</sup>

Para avaliar o efeito do cobre no processo de degradação de ácidos orgânicos, estudos foram realizados variando-se a concentração de Cu<sup>2+</sup> na degradação de ácido oxálico (Figura 20), ácido acético (Figura 21) e ácido fórmico (Figura 22), como substratos da reação.



**Figura 20:** Efeito de íons na degradação de 5mM de ácido oxálico (AO). Condições experimentais: concentração total de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionada foi de 200mM, pH<sub>inicial</sub>=3,0 e T=30°C; 0,5mM Fe<sup>2+</sup> ( $\blacksquare$ ); 0,5mM Fe<sup>2+</sup> + 0,5mM Cu<sup>2+</sup>( $\circ$ ); 50mM Cu<sup>2+</sup>( $\blacktriangle$ ) e 0,5mM Fe<sup>2+</sup> + 50mM Cu<sup>2+</sup>( $\square$ ).



**Figura 21**: Efeito de íons na degradação de 5mM de ácido acético (AA). Condições experimentais: concentração total de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionada foi de 200mM, pH<sub>inicial</sub>=3,0 e T=30°C; 0,5mM Fe<sup>2+</sup> ( $\blacksquare$ ); 0,5mM Fe<sup>2+</sup> + 0,5mM Cu<sup>2+</sup>( $\circ$ ); 50mM Cu<sup>2+</sup>( $\blacktriangle$ ) e 0,5mM Fe<sup>2+</sup> + 50mM Cu<sup>2+</sup>( $\square$ ).



**Figura 22**: Efeito de íons na degradação de 5mM de ácido fórmico (AF). Condições experimentais concentração total de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionada foi de 200mM, pH<sub>inicial</sub>=3,0 e T=30°C: 0,5mM Fe<sup>2+</sup> ( $\blacksquare$ ); 0,5mM Fe<sup>2+</sup> + 0,5mM Cu<sup>2+</sup>( $\circ$ ); 50mM Cu<sup>2+</sup>( $\blacktriangle$ ) e 0,5mM Fe<sup>2+</sup> + 50mM Cu<sup>2+</sup>( $\square$ ).

Nesse estudo, comprovou-se que íons  $Cu^{2+}$  influenciam significativamente a velocidade de oxidação desses intermediários da degradação de fenol, que são mais resistentes a reação de Fenton (Fe<sup>2+</sup> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

#### 4.7 - Estudo do efeito de O2 nas reações de Fenton e cupro-Fenton

Para avaliar a influência de  $O_2$  no sistema reacional foram realizados experimentos na ausência (Figura 23) e na presença (Figura 24) de  $O_2$  através do borbulhamento de  $N_2$  na solução. Os resultados de mineralização do fenol são apresentados nas figuras a seguir.



**Figura 23:** Degradação de 12mM de fenol;  $pH_{inicial}$ = 3,0; T=30°C;  $[H_2O_2]_{total}$ =200mM sem O<sub>2</sub> no meio racional durante toda reação. Adição de íons: 0,5mM Cu<sup>2+</sup> (**■**); 0,5mM Cu<sup>2+</sup> + 0,5mM Fe<sup>2+</sup> ( $\circ$ ) e 0,5mM Fe<sup>2+</sup> ( $\Delta$ ).



**Figura 24:** Degradação de 12mM de fenol;  $pH_{inicial}$ = 3,0; T=30°C;  $[H_2O_2]_{total}$ =200mM com O<sub>2</sub> no meio racional durante toda reação. Adição de íons: 0,5mM Cu<sup>2+</sup> (**■**); 0,5mM Cu<sup>2+</sup> + 0,5mM Fe<sup>2+</sup> ( $\circ$ ) e 0,5mM Fe<sup>2+</sup> ( $\Delta$ ).

Pode-se inferir dos gráficos anteriores que o borbulhamento de  $N_2$  não levou a perda de fenol por volatilização, pois a concentração desse composto durante a reação manteve-se constante durante todo o tempo em que  $N_2$  foi borbulhado no reator. Em meio saturado com  $N_2$ , obteve-se 60% de mineralização de fenol. Já em meio oxigenado a diminuição de matéria orgânica total foi de 90%.

Segundo Lim et al. [78], em meio oxigenado, os íons  $Cu^{1+}$  reagem com O<sub>2</sub>, levando à formação de novas espécies, como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que geram radicais HO<sup>•</sup>, de acordo com as equações a seguir (Equações 10-14):

$$Cu^{1+} + O_2 \rightleftharpoons CuO_2^+ \tag{10}$$

$$CuO_2^+ + catH_2 \rightleftharpoons Cu^{1+} + H_2O_2 + q \quad (q=quinona)$$
(11)

$$CuO_2^+ + catH^- \rightleftharpoons Cu^{1+} + HO_2^- + q$$
(12)

$$CuO_2^+ + Cu^{2+}-cat \rightleftharpoons Cu^{1+} + O_2^{2-} + q + Cu^{2+}$$
 (13)

$$CuO_2^+ + Cu^{1+} \rightleftharpoons 2Cu^{2+} + O_2^{2-}$$
 (14)

Assim, a geração dessas espécies, além de peróxido de hidrogênio amplia as possibilidades de ataque ao composto orgânico. Isto concorda com os melhores resultados de diminuição de matéria orgânica obtidos com o processo realizado em meio oxigenado.

#### 4.8 - Estudo da reação cupro-Fenton por voltametria cíclica

Inicialmente, analisou-se o comportamento voltamétrico de todos os reagentes individuais, não tendo sido observado atividade eletroquímica para  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  e o fenol no intervalo de potencial analisado (-0,4 a 1,0 V vs. Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>). No entanto, o comportamento voltamétrico do catecol mostrou um par de picos quase reversíveis, correspondentes à transferência de dois elétrons, refletindo a transformação de catecol em *o*-benzoquinona [79, 80]. A adição de Fe<sup>3+</sup> provoca um aumento nas correntes anódicas e catódicas do catecol, indicando um efeito catalítico (Figura 25) na oxidação dos pares catecol/quinona/hidroquinona [76].



**Figura 25:** Voltamogramas cíclicos de 0,5mM de catecol em 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 3,0 na ausência de Fe<sup>2+</sup> (a); (b), (c) e (d) 0,5, 1,0 e 1,5mM de Fe<sup>2+</sup>, respectivamente. A=0,031 cm<sup>2</sup>; velocidade de varredura 50 mVs<sup>-1</sup>.

Na varredura anódica (Figura 25A), observou-se a diminuição e o deslocamento dos picos para valores maiores de potencial, sendo a diminuição mais acentuada para o pico catódico. Esse comportamento pode ser associado à formação de complexos estáveis entre o catecol e o íon  $\text{Fe}^{3+}$ .

Na varredura catódica (Figura 25B), observou-se o aumento das correntes anódicas e catódicas, indicando um efeito catalítico devido à presença do  $Fe^{3+}$ . O  $Fe^{3+}$ participa do processo cíclico, regenerando a quinona antes da transferência de elétron, podendo-se classificar o mecanismo como sendo do tipo "CE". A oxidação do radical semiquinona à sua forma di-radical é um processo de transferência de elétrons na superfície do eletrodo, conhecido como o mecanismo de E, que é seguido por um processo químico da forma di-radical da quinona na solução (o mecanismo C). A quinona pode ser gerada por dois caminhos, pela oxidação do catecol com transferência de dois elétrons na superfície do eletrodo ou pela oxidação do catecol pelo  $Fe^{3+}$ . Comportamento semelhante foi observado para a oxidação do ácido 2,3dihidroxibenzóico em presença de Cu<sup>2+</sup> [61].

Na presença do íon  $Cu^{2+}$ , observou-se um intenso pico anódico ao redor -0,05V (pico 1), atribuído à oxidação de  $Cu^{1+}$  para  $Cu^{2+}$ , um pico 2 atribuído à redução de  $Cu^{2+}$  para  $Cu^{1+}$  e o pico 3 atribuído à redução de  $Cu^{1+}$  para  $Cu^{0}$  (Figura 26) [61]. A presença do  $Cu^{2+}$  não provoca alteração no comportamento voltamétrico do catecol.



**Figura 26:** Voltamogramas cíclicos de 0,5mM de catecol em 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 3,0 na ausência de Cu<sup>2+</sup> (a); (b), (c) e (d) 0,50, 1,0 e 1,5 mM de Cu<sup>2+</sup>, respectivamente. A=0,031 cm<sup>2</sup>; velocidade de varredura 50 mVs<sup>-1</sup>.

A adição de  $H_2O_2$  ao meio contendo 0,5mM de catecol e 0,5 mM de Fe<sup>2+</sup> provoca o aumento acentuado da corrente catódica, sendo associado à redução do  $O_2$ gerado como subproduto da reação de Fenton [61]. Na presença de  $H_2O_2$ , não se observa o pico anódico referente à transição catecol-quinona (Figura 27), possivelmente devido à oxidação total do catecol já com a primeira adição de 5mM de  $H_2O_2$ .

Voltamogramas cíclicos foram registrados *in situ* na cela eletroquímica durante as reações de Fenton e cupro-Fenton na degradação de 0,5mM de catecol na presença de 0,5 mM de Fe<sup>2+</sup> + 0,5 mM de Cu<sup>2+</sup>. A concentração final de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi de 25mM, tendo

sido adicionado nos primeiros 20 minutos na mesma velocidade das reações feitas no reator de bancada (velocidade de 1,25 mM.min<sup>-1</sup>). O comportamento do catecol em função do tempo de reação é apresentado na Figura 27.



**Figura 27:** Voltamogramas cíclicos registrados *in situ* no reator de reação de Fenton em t= 0, 2, 6, 10 e 20 min. A solução continha 1,0mM de catecol e 0,5mM de Fe<sup>2+</sup> em pH=3,0. O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi adicionado continuamente durante a reação (concentração final de 25mM).

Na reação de Fenton + cupro-Fenton (Figura 28), os picos 1, 2 e 3 correspondem à oxidação de  $Cu^{1+}/Cu^{2+}$ , a redução de  $Cu^{2+}$  para  $Cu^{1+}$  e a redução de  $Cu^{1+}$  para  $Cu^{0}$ , respectivamente. Com o aumento da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, verifica-se a diminuição do pico 1 e o aumento das bandas referente às reduções  $Cu^{2+}/Cu^{1+}$  e  $Cu^{1+}/Cu^{0}$ .



**Figura 28:** Voltamogramas cíclicos registrados *in situ* no reator de reação de Fenton em t=0, 2, 6, 10 e 20 min. A solução continha 1,0 mM de catecol, 0,5mM de Fe<sup>2+</sup> e 0,5mM de Cu<sup>2+</sup> em pH=3,0. O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi adicionado continuamente durante a reação (concentração final de 25mM).

Neste estudo, observou-se que, tanto na reação de Fenton (Figura 27) como de cupro-Fenton (Figura 28), todo o catecol foi oxidado após 20 minutos de reação, como foi observado pela diminuição dos picos catódicos e anódicos do catecol. Na reação de Fenton clássica (Figura 27), o aumento da corrente catódica em -0,4V é atribuída à oxidação/redução do  $H_2O_2$ .

Esse comportamento pode ser associado à diminuição da concentração de  $Cu^{1+}$  e aumento da concentração de  $Cu^{2+}$  devido às reações de oxidação do  $Cu^{1+}$  por  $H_2O_2$ 

(Equações 15 e 16), possivelmente pelo radical HO<sup>•</sup>, como mostrado nas reações a seguir:

$$H_2O_2 + Cu^{1+} + H^+ \rightleftharpoons HO^{\bullet} + Cu^{2+} + H_2O$$

$$(15)$$

$$\mathrm{HO}^{\bullet} + \mathrm{Cu}^{1+} + \mathrm{H}^{+} \rightleftharpoons \mathrm{Cu}^{2+} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$$

$$\tag{16}$$

Na presença de  $H_2O_2$ ,  $Cu^{2+}$  é regenerado via a reação de Fenton entre Cu(I) e  $H_2O_2$ nas condições experimentais em que radicais  $HO^{\bullet}$  são formados. Na presença de um excesso de  $H_2O_2$ , o radical  $HO^{\bullet}$  produzido da oxidação de Cu(I) na solução é consumido por outra molécula de  $H_2O_2$  para produzir  $HOO^{\bullet}$  e  $O_2^{\bullet-}$  (Equações 17-19) [61].

$$H_2O_2 + HO^{\bullet} \rightleftharpoons HOO^{\bullet} + H_2O \rightleftharpoons O_2^{\bullet} + H^+$$
 (17)

$$Cu^{2+} + O_2^{\bullet-} \rightleftharpoons Cu^{1+} + O_2 \tag{18}$$

$$Cu^{2+} + HOO^{\bullet} \rightleftharpoons Cu^{1+} + O_2 + H^+$$
(19)

Nos estudos de degradação do fenol, com a análise dos intermediários formados, verificou-se que o ácido oxálico inibe a reação de Fenton devido à remoção do ferro livre da solução através da reação de complexação.

O efeito inibidor dos ácidos alifáticos na reação de Fenton foi avaliado adicionando 0,5mM dos ácidos oxálico (AO), fórmico (AF) e acético (AA) na reação de degradação de catecol. O comportamento voltamétrico do catecol foi registrado *in situ* e a concentração de catecol avaliada pela corrente de pico anódica,  $i_{pa}$  (Figuras 29 e 30).



**Figura 29:** Valores de correntes máximas  $(i_{pa})$  para o catecol na reação de Fenton na presença de ácidos orgânicos: ausência ( $\blacksquare$ ), ácido oxálico (AO) ( $\circ$ ), ácido acético (AA) ( $\Delta$ ) e ácido fórmico (AF) ( $\nabla$ ).



**Figura 30:** Valores de correntes máximas ( $i_{pa}$ ) para o catecol na reação de Fenton + cupro-Fenton na presença de ácidos orgânicos: ausência ( $\blacksquare$ ), ácido oxálico (AO) ( $\circ$ ), ácido acético (AA) ( $\Delta$ ) e ácido fórmico (AF) ( $\mathbf{\nabla}$ ).

Na ausência dos ácidos alifáticos, obteve-se a diminuição de 90% da concentração do catecol, tanto para a reação de Fenton quanto para a de cupro-Fenton. Com a adição de ácido oxálico, a oxidação do catecol via reação Fenton + cupro-Fenton (Figura 30) ocorreu com diminuição de 30% do catecol, enquanto que na reação Fenton clássica, basicamente não ocorreu à oxidação do catecol. Isso ocorre devido à complexação dos íons ferro pelo ácido oxálico, minimizando a reação de Fenton e interrompendo o ciclo redox do catecol com Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>. A diminuição de 30% da concentração do catecol na reação Fenton + cupro-Fenton na presença de AO ocorreu apenas pela reação dos íons Cu<sup>1+</sup>/Cu<sup>2+</sup>, uma vez que o ferro livre foi removido da solução. Analisando o efeito dos

outros ácidos, foi observado a seguinte ordem de interação do íon Fe<sup>3+</sup> com os ácido orgânicos: AO>>AF>AA.

Esse estudo comprova o efeito inibidor dos ácidos orgânicos (AO, AA e AF) na reação de Fenton, dificultando a degradação total e resultando numa concentração de TOC final bastante elevada (Figura 15). A associação da reação de Fenton com a de cupro-Fenton aumenta a eficiência do processo, sendo que, no final da reação, apenas a reação de cupro-Fenton passa a atuar, devido à complexação do ferro pelo ácido oxálico.
# 4.9 - Estudo da eficiência de degradação de fenol pela reação de Fenton na presença de íons $Zn^{2+}$

Com o objetivo de avaliar o efeito do íon zinco no processo de degradação, estudos foram realizados variando-se a concentração de  $Zn^{2+}$ . Nesse estudo, comprovou-se que a concentração de  $Zn^{2+}$  influencia significativamente a velocidade de degradação do fenol (Figura 31) e que o aumento da concentração desse íon no meio reacional aumenta a velocidade de reação.



**Figura 31**: Efeito de íons zinco na degradação de 12mM de fenol pela reação de Fenton iniciada com  $[Fe^{2+}]=0,5mM; [H_2O_2]=200mM; T=30^{\circ}C e pH_{inicial}= 3,0$ . Concentrações de íons  $Zn^{2+}$ : ausência (•), 5mM  $Zn^{2+} (\Delta)$ , 50mM  $Zn^{2+} (\bullet)$ .

Na Figura 32, nota-se que o íon zinco não catalisa a degradação do peróxido de hidrogênio, ou seja, o íon zinco não gera radicais HO<sup>•</sup>, pois após 50min de reação diminui somente 18% de matéria orgânica (TOC).



**Figura 32**: Efeito da adição de íons zinco na degradação de 10mM de fenol em que a concentração total de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionada foi de 200mM, pH<sub>inicial</sub>=3,0 e T=30°C. Íons zinco adicionados como Zn<sup>2+</sup> em: ausência (•); 0,5mM de Zn<sup>2+</sup>( $\circ$ ) e 50mM Zn<sup>2+</sup>( $\blacksquare$ ).

# 4.10 - Os principais intermediários formados durante a degradação de fenol pela reação de Fenton na presença de íons Zn<sup>2+</sup>

O efeito da adição de íons zinco na degradação de fenol é evidenciado quando analisamos a concentração do fenol em função do tempo de reação (Figura 33). A influência da concentração de íons zinco na oxidação do fenol foi analisada fixando-se a concentração de  $H_2O_2$  e de Fe<sup>2+</sup> e variando a concentração de zinco.



**Figura 33:** Degradação de fenol em função da concentração de íons  $Zn^{2+}$  adicionados ao sistema. Condições experimentais:  $[Fe^{2+}]=0,5mM$ ;  $[H_2O_2]=200mM$ ;  $T=30^{\circ}C$  e  $pH_{inicial}=3,0$ ;  $[Zn^{2+}]=$  ausência (•), 5mM ( $\Delta$ ) e 50mM (•).

Na Figura 33, observa-se a diminuição total da concentração do fenol em 10 minutos de reação, tanto na presença quanto ausência de íons zinco. Nestas condições, observou-se que a concentração de zinco não influencia significativamente na velocidade da reação de oxidação do fenol, ou seja, o íon zinco não interfere na formação do HO<sup>•</sup>, pois se interferisse teríamos mudança na velocidade de oxidação.

Analisando os intermediários formados inicialmente no processo de degradação do fenol em função da variação da concentração de íons zinco, pode-se observar um aumento no tempo de persistência do catecol no sistema reacional com a adição de 5mM de zinco (Figura 34).



**Figura 34:** Formação e consumo de catecol em função da concentração de íons  $Zn^{2+}$  adicionados ao sistema. Condições experimentais:  $[Fe^{2+}]=0,5mM$ ;  $[H_2O_2]=200mM$ ;  $T=30^{\circ}C e pH_{inicial}= 3,0$ .  $[Zn^{2+}] = ausência (\blacksquare), 2mM (\circ) e 5mM (\Delta)$ .

A influência da concentração de zinco também pode ser avaliada através da Figura 35, onde se verifica um aumento da velocidade de formação e consumo da hidroquinona com o aumento da concentração de zinco.



**Figura 35:** Formação e consumo de hidroquinona em função da concentração de íons  $Zn^{2+}$  adicionados ao sistema. Condições experimentais:  $[Fe^{2+}]=0,5mM;$  $[H_2O_2]=200mM; T=30^{\circ}C e pH_{inicial}= 3,0. [Zn^{2+}]:$  ausência ( $\blacksquare$ ), 2mM ( $\circ$ ) e 5mM ( $\Delta$ ).

A análise dos compostos orgânicos presentes no final da reação mostra a formação do ácido oxálico (AO) (Figura 36), que não é degradado na presença de  $Fe^{2+}$ , pois forma o complexo oxalato férrico, removendo o  $Fe^{3+}$  livre da solução e diminuindo

a eficiência da reação de Fenton. A presença de íons zinco no meio reacional resulta numa menor concentração final de TOC, conforme apresentado na Figura 31.



**Figura 36**: Variação da concentração de ácido oxálico (AO) com o tempo. Efeito da adição de íons inorgânicos na degradação de 10 mM de fenol.  $[H_2O_2] = 200$ mM, pH<sub>inicial</sub>= 3,0 e T = 30 °C. Adição de íons: 0,5 mM Fe<sup>2+</sup> (**•**); 0,5 mM Fe<sup>2+</sup> + 0,5 mM Zn<sup>2+</sup> ( $\circ$ ) e 0,5 mM Cu<sup>2+</sup> + 0,5 mM Zn<sup>2+</sup> ( $\Delta$ ).

## 4.11 - Degradação de intermediários como substrato na presença de íons Zn<sup>2+</sup>

Para avaliar o efeito do íon zinco no processo de degradação de ácidos orgânicos, estudos foram realizados variando-se a concentração de Zn<sup>2+</sup> na degradação de ácido oxálico (Figura 37), ácido acético (Figura 38) e ácido fórmico (Figura 39), como substratos da reação.



**Figura 37**: Efeito da adição de íons zinco na degradação de 5mM de ácido oxálico (AO) em que a concentração total de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionada foi de 200mM, pH<sub>inicial</sub>=3,0 e T=30°C. Íons zinco adicionados como Zn<sup>2+</sup> em: 50mM de Zn<sup>2+</sup> ( $\blacksquare$ ); 0,5mM de Fe<sup>2+</sup> + 50mM Zn<sup>2+</sup> ( $\circ$ ).



**Figura 38**: Efeito da adição de íons zinco na degradação de 5mM de ácido acético (AA) em que a concentração total de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionada foi de 200mM, pH<sub>inicial</sub>=3,0 e T=30°C. Íons zinco adicionados como Zn<sup>2+</sup> em: 50mM de Zn<sup>2+</sup> ( $\blacksquare$ ); 0,5mM de Fe<sup>2+</sup> + 50mM Zn<sup>2+</sup> ( $\circ$ ).



**Figura 39**: Efeito da adição de íons zinco na degradação de 5mM de ácido fórmico (AF) em que a concentração total de  $H_2O_2$  adicionada foi de 200mM, pH<sub>inicial</sub>=3,0 e T=30°C. Íons zinco adicionados como Zn<sup>2+</sup> em: 50mM de Zn<sup>2+</sup> ( $\blacksquare$ ); 0,5mM de Fe<sup>2+</sup> e 50mM Zn<sup>2+</sup> ( $\circ$ ).

Nesse estudo, comprovou-se que íons  $Zn^{2+}$  não influenciam significativamente a velocidade de oxidação desses intermediários da degradação de fenol, que são mais resistentes à reação de Fenton (Fe<sup>2+</sup> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

#### 5. Discussão

Com os resultados dos estudos da eficiência da reação de Fenton, observou-se que a adição de peróxido de hidrogênio no início da reação promove o consumo do fenol quase imediatamente. Forma-se uma quantidade pequena dos intermediários catecol e hidroquinona em relação à adição contínua de peróxido durante 60 minutos de reação. Esse comportamento foi associado ao fenômeno chamado de concentração crítica do peróxido de hidrogênio [81, 82]. Geralmente, abaixo da concentração crítica, a velocidade de degradação de diferentes compostos orgânicos aumenta com o aumento da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, devido à maior produção dos radicais hidroxilas. Acima da concentração crítica, a velocidade de degradação de compostos orgânicos diminui com o aumento da concentração de peróxido devido à reação dos radicais hidroxilas com o peróxido, formando  $HO_2^{\bullet}$ , que apresenta menor capacidade de oxidação que  $HO^{\bullet}$  [83], diminuindo a eficiência do processo (Tabela 1 - Reação RO4).

Rodriguez et al. [84] e Santos et al. [74] observaram um aumento linear da eficiência do processo de degradação de fenóis em baixas concentrações de peróxido e, em altas concentrações, observaram que a velocidade de reação atinge um limite máximo, mantendo-se constante. Segundo Rodriguez et al. [84], o efeito da alta concentração de  $H_2O_2$  é atribuída à competição do  $H_2O_2$  com o fenol pelos radicais hidroxilas. Já Santos associa o efeito ao aumento da complexação do íon férrico pelos intermediários, diminuindo a disponibilidade do Fe<sup>2+</sup> para reagir com o peróxido para formar HO<sup>•</sup>. Segundo os autores, acima de 40% da quantidade estequiométrica, o excesso de  $H_2O_2$  não influencia mais na velocidade da reação.

Utilizando o fenol como substrato de degradação, fez-se a modelagem cinética das curvas experimentais, empregando as equações diferenciais de variação de concentração das espécies em função do tempo para cada reação elementar. As equações diferenciais foram resolvidas por técnicas de integração numérica, empregando o software COPASI 4.6.

Neste modelo, as reações orgânicas que envolvem o radical hidroperoxila foram admitidas como sendo insgnificantes, pois o oxigênio dissolvido foi consumido em poucos segundos após o início da reação de Fenton na ausência de luz [85]. Utilizou-se uma reação genérica de produção de  $H_2O_2$  para simular a adição deste reagente ao longo dos 60 minutos de reação, com uma taxa de adição de 1mL.min<sup>-1</sup>. As reações R1 a R6, listadas na Tabela 1, representam as principais reações inorgânicas no sistema Fenton.

	Reação	$k (s^{-1} \text{ ou } M^{-1} \cdot s^{-1})$	
R01	$\mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2 \rightarrow \mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{HO}^{\bullet} + \mathrm{HO}^{-}$	$k_1 = 63$ [75]	
R02	$\mathrm{Fe}^{3+}$ + $\mathrm{H}_2\mathrm{O}_2$ $\rightarrow$ $\mathrm{Fe}^{2+}$ + $\mathrm{HO}_2^{\bullet}$ + $\mathrm{H}^+$	$k_2 = 0,01$ [75]	
R03	$\mathrm{HO}^{\bullet} + \mathrm{HO}^{\bullet} \rightarrow \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2$	$k_3 = 6 \ge 10^9 [86]$	
R04	$\mathrm{HO}^{\bullet} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2 \rightarrow \mathrm{HO}_2^{\bullet} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}$	$k_4 = 2,7 \ge 10^7 [75]$	
R05	$\mathrm{HO}_{2}^{\bullet} + \mathrm{HO}_{2}^{\bullet} \rightarrow \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2} + \mathrm{O}_{2}$	$k_5 = 8,3 \ge 10^5 [87]$	
R06	$\mathrm{HO_2}^{\bullet} + \mathrm{H_2O_2} \rightarrow \mathrm{HO}^{\bullet} + \mathrm{O_2} + \mathrm{H_2O}$	$k_6 = 0,5$ [87]	

Tabela 1: Reações inorgânicas aplicadas à reação de Fenton.

As constantes de velocidade das reações R01 a R06 são amplamente conhecidas e discutidas na literatura [75, 86, 87]. A reação R01 é a etapa determinante da reação de Fenton, devido à formação do radical hidroxila, que é um eletrófilo fortemente oxidante.

Sua etapa inicial envolve uma troca de uma molécula de água ligante da camada de hidratação do íon hexaaquo ferro (II) por uma molécula de peróxido. Este complexo de Fe<sup>2+</sup> com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decompõe, gerando o radical hidroxila e Fe<sup>3+</sup>. Embora seja possível produzir grande quantidade de radicais hidroxila estequiometricamente a partir da reação R01, é de interesse que essa produção seja lenta, devido às reações R03 e R04 em que ocorre a competição de moléculas de peróxido com radicais hidroxilas. Por esse motivo, em aplicações práticas da reação de Fenton, trabalha-se com quantidades catalíticas de sais de ferro (abaixo de  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>), mantendo-se a quantidade de peróxido de hidrogênio em excesso em relação a concentração de ferro e adicionando-se peróxido de hidrogênio lentamente ao sistema.

A preferência para utilizar-se sais de  $Fe^{2+}$  em oxidação de compostos orgânicos se deve à baixa velocidade da reação R02 em comparação à reação R01, de modo que uma grande quantidade de composto orgânico é oxidada rapidamente.

Vários autores têm estudado os mecanismos de oxidação de compostos fenólicos pela reação de Fenton [75, 77, 87]. 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 [88]. Porém, a oxidação de substratos orgânicos completamente a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O nem sempre é considerado economicamente viável devido ao alto consumo do peróxido de hidrogênio. Além do mais, através da reação de Fenton, a oxidação de substratos orgânicos refratários.

As reações de adição do radical hidroxila ao fenol são representadas pelas reações R07 e R08. A adição do radical hidroxila a um anel aromático forma o radical hidroxiciclo-hexadienila. Após a formação deste radical podem ocorrer oxidações subsequentes, reformando o íon Fe<sup>2+</sup>. Nas reações R07 e R08 o radical HO<sup>•</sup> adiciona nas posições *orto* e *para*, respectivamente. A posição *meta* é menos favorecida, pois o radical dihidroxiciclo-hexadienila formado por ataque na posição *meta* é menos estável. As reações R09 e R10 formam o catecol e a hidroquinona, respectivamente, sendo esses intermediários identificados e quantificados através de análises de HPLC.

O modelo cinético proposto para a oxidação do fenol consiste das 7 reações listadas na Tabela 2.

	Reação	$k (s^{-1} \text{ ou } M^{-1} \cdot s^{-1})$	
R07	fenol + $HO^{\bullet} \rightarrow o\text{-DHCR}^{\bullet a}$	$k_7 = 2 \ge 10^{10} [75]$	
R08	fenol + $HO^{\bullet} \rightarrow p\text{-}DHCR^{\bullet b}$	$k_8 = 1 \ge 10^{10} [75]$	
R09	$o$ -DHCR <sup>•</sup> + Fe <sup>3+</sup> $\rightarrow$ cat <sup>c</sup> + Fe <sup>2+</sup>	$k_9 = 1,4 \ge 10^4 [75]$	
R10	$p$ -DHCR' + Fe <sup>3+</sup> $\rightarrow$ hq <sup>d</sup> + Fe <sup>2+</sup>	$k_{10} = 7 \ge 10^3 [75]$	
R11	cat + HO <sup>•</sup> $\rightarrow$ THCD <sup>•</sup> <sup>e</sup>	$k_{11}$ = 1,4 x 10 <sup>10</sup> [89]	
R12	$hq + HO^{\bullet} \rightarrow THCD^{\bullet}$	$k_{12}$ = 1 x 10 <sup>10</sup> [89]	
R13	$\text{THCD}^{\bullet} + \text{ Fe}^{3+} \rightarrow \text{ Fe}^{2+} + \text{ THB}^{\text{ f}}$	$k_{13} = 7 \ge 10^3 [75]$	

Tabela 2: Modelo cinético para a oxidação do fenol.

<sup>a</sup>*o*-DHCR<sup>•=</sup>radical *orto*-dihidroxiciclo-hexadienila <sup>b</sup>*p*-DHCR<sup>•</sup>= radical *para*-dihidroxiciclo-hexadienila

<sup>c</sup>cat= catecol

<sup>d</sup>hq=hidroquinona

<sup>e</sup>THCD<sup>•</sup> = radical trihidroxiciclo-hexadienila

<sup>f</sup>THB= trihidroxibenzeno

A reação do radical HO<sup>•</sup> com os intermediários, catecol e hidroquinona forma o radical trihidroxihexadienila (R13), que reduz  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ . Entretanto, esses intermediários são formados inicialmente no processo de degradação do fenol e são consumidos ao longo da reação Fenton, eventualmente interrompendo o ciclo redox do ferro parando a reação. O primeiro intermediário, o radical *o*-dihidroxiciclo-hexadienila

(*o*-DHCR<sup>•</sup>), é o principal intermediário que reduz o íon Fe<sup>3+</sup> na decomposição do fenol para formar o catecol. Vários autores sugerem que íons Fe<sup>2+</sup> são regenerados somente por intermediários orgânicos [47, 77, 90-92].

O modelo cinético adequa-se razoavelmente bem à descrição da decomposição do fenol pela reação de Fenton, bem como da geração e decaimento dos dihidroxibenzenos intermediários neste processo, destacando a importância da regeneração do Fe<sup>2+</sup> pelos intermediários da reação na degradação do fenol, conforme a Figura 40.



**Figura 40:** Comparação entre os resultados experimentais e a modelagem cinética para a degradação do fenol pela reação de Fenton.

A estequiometria do processo de mineralização do fenol requer 14 mols de  $H_2O_2$ por mol de fenol. Na reação térmica de Fenton, cada mol de  $Fe^{2+}$  necessita de um mol de  $H_2O_2$  para produzir um mol de radicais hidroxila. Nos nossos experimentos, foram utilizados 0,5mM de Fe<sup>2+</sup>, que produziria, no máximo, 0,5mM de radicais hidroxila. Quando todo o Fe<sup>2+</sup> fosse oxidado a Fe<sup>3+</sup>, o processo de degradação deveria tornar-se lento, pois a reação de redução de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é lenta, conforme a reação R02. Porém, os resultados mostram que a quantidade de fenol oxidado foi muito maior do que 0,5mM. Portanto, tem que existir algum outro processo capaz de reciclar Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> com alta eficiência.

De acordo com Hamilton et al. [45], a aceleração da hidroxilação de compostos aromáticos quando  $Fe^{2+}$ ,  $H_2O_2$  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 ( $H_2$ cat) é capaz de reduzir Fe<sup>3+</sup> para Fe<sup>2+</sup> rapidamente em baixo pH [85, 86], originando o complexo [Fe<sup>2+</sup>(cat•)]<sup>+</sup>, o qual é instável em pH < 2,0 e forma um radical semiquinona (Hcat•). O desproporcionamento do Hcat• regenera o catecol e forma uma o-benzoquinona (Equações 20-22).

$$Fe^{2+} + H_2cat \rightleftharpoons [Fe^{2+}(cat\bullet)]^+ + 2H^+$$
 (20)

$$\left[\operatorname{Fe}^{2^{+}}(\operatorname{cat}\bullet)\right]^{+} + \operatorname{H}^{+} \rightleftharpoons \operatorname{Fe}^{2^{+}} + \operatorname{Hcat}^{\bullet}$$

$$\tag{21}$$

$$2\text{Hcat} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{cat} + o\text{-benzoquinona}$$
(22)

Na técnica de ESR (Electron Spin Resonance), a adição de íons  $Zn^{2+}$  ao sistema reacional é utilizada para aumentar a persistência do radical semiquinona de catecol em meio aquoso [63, 93-95]. Portanto, se o radical semiquinona estiver presente no sistema, espera-se um efeito do íon  $Zn^{2+}$ . De fato, a adição de íons  $Zn^{2+}$  ao sistema aumentou o tempo de persistência de catecol no meio reacional, como mostrado na Figura 34.

Nos resultados experimentais pode-se observar um aumento da velocidade de desaparecimento de carbono orgânico em função da concentração de  $Zn^{2+}$ . Devido ao aumento da persistência do radical semiquinona de catecol em meio aquoso, mais Fe<sup>2+</sup> é regenerado e, mais radicais HO<sup>•</sup> são gerados.

Com os dados experimentais da adição de íons zinco na degradação de fenol pela reação de Fenton, fez-se a modelagem cinética das curvas experimentais, mostrando a formação e consumo do catecol e hidroquinona. As reações R14 e R15 correspondem à complexação de zinco com os radicais *orto* e *para*-dihidroxiciclo-hexadienila, respectivamente.

**Tabela 3:** Modelo cinético para a complexação do íon zinco com intermediários formados incialmente na degradação de fenol.

	Reação	$k (s^{-1} \text{ ou } \mathbf{M}^{-1} \cdot s^{-1})$	
R14	$o$ -DHCR <sup>•</sup> + Zn <sup>2+</sup> $\leftrightarrow$ Zn ( $o$ -DHCR) <sup>2+g</sup>	$k_{14} = 1 \ge 10^3$ $k_{-14} = 0,01$	
R15	$p$ -DHCR' + Zn <sup>2+</sup> $\leftrightarrow$ Zn ( $p$ -DHCR) <sup>2+ h</sup>	$k_{15} = 1 \ge 10^2$ $k_{-15} = 0,005$	

 ${}^{g}$ Zn (*o*-DHCR)<sup>2+</sup> = complexo de zinco do radical *orto*-dihidroxiciclo-hexadienila  ${}^{h}$ Zn (*p*-DHCR)<sup>2+</sup> = complexo de zinco do radical *para* -dihidroxiciclo-hexadienila

A Figura 41 mostra a comparação entre os resultados experimentais e a simulação para a degradação do fenol com adição de íons zinco.



**Figura 41:** Comparação entre os resultados experimentais e a modelagem cinética para a degradação do fenol pela reação de Fenton na presença de íons Zinco.

As Figuras 40 e 41 mostram a razoável correlação entre os resultados da modelagem e os obtidos experimentalmente. As reações envolvendo a redução do Fe<sup>3+</sup> pelos radicais di- e trihidroxiciclo-hexadienila são indispensáveis para o processo de modelagem e explicam o elevado teor de fenol degradado, considerando a estequiometria do processo. Os resultados ressaltam a importância da regeneração do Fe<sup>2+</sup> na degradação de compostos orgânicos que formam intermediários radicalares capazes de reduzir Fe<sup>3+</sup>.

O cobre também atua como um catalisador na decomposição de  $H_2O_2$  (reação cupro-Fenton), de modo similar ao ferro [49]. Ambos os metais de transição reagem com  $H_2O_2$ , formando complexos intermediários que em seguida se decompõem, formando o radical HO<sup>•</sup>. Peróxidos orgânicos (RO<sub>2</sub>H) também são decompostos por esses metais, formando os radicais alcoxila (RO<sup>•</sup>) e peroxila orgânicos (RO<sub>2</sub><sup>•</sup>). Na reação cupro-Fenton, o complexo formado entre  $H_2O_2$  e o metal é mais estável, do que o complexo análogo na reação de Fenton ferrosa [96]. Como conseqüência, as espécies reativas formadas na reação cupro-Fenton podem ser o radical HO<sup>•</sup> ou o íon Cu<sup>3+</sup>. A reação cupro-Fenton é aproximadamente 3 vezes mais rápida que a reação de Fenton ferrosa [97]. No entanto, a estabilidade do Cu<sup>1+</sup> em solução aquosa depende da presença de quelantes ou compostos que reduzam constantemente Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>1+</sup>.

Através do estudo da reação cupro-Fenton de catecol por Voltametria Cíclica podese observar que, tanto na reação de Fenton como de cupro-Fenton, todo o catecol foi oxidado após 20 minutos de reação, como indicado pela diminuição dos picos catódicos e anódicos do catecol.

O estudo das reações primárias da etapa térmica da reação de Fenton, na presença de íons cobre, sugere dois possíveis papéis dos íons cobre. i) A reação de íons cobre(I) com  $H_2O_2$  regenera  $Cu^{2+}$  via uma reação análoga a de Fenton e forma radicais  $HO^{\bullet}$ . Na presença de um excesso de  $H_2O_2$ , o radical  $HO^{\bullet}$  produzido pela oxidação de Cu(I) na solução pode ser consumido por outra molécula de  $H_2O_2$  para produzir  $HOO^{\bullet-}$  e  $O_2^{\bullet-}$ . (ii) Na etapa final da reação, quando o ferro livre da solução é complexado na forma de ferrioxalato, a formação do cátion Cu<sup>1+</sup> continua a ocorrer e provoca um aumento da degradação do composto orgânico.

Esse estudo comprova o efeito inibidor dos ácidos orgânicos na reação de Fenton, dificultando a degradação e levando a um valor de TOC final bastante elevada. Associando a reação de Fenton com a cupro-Fenton aumenta a eficiência do processo, sendo que, no final da reação, apenas a reação de cupro-Fenton passa a atuar, devido à complexação do ferro, principalmente pelo ácido oxálico.

### 6. Conclusões

O presente estudo comprovou a existência de um efeito dos íons  $Cu^{2+} e Zn^{2+}$  na degradação do fenol pela reação de Fenton. Sabe-se que o catecol é o principal intermediário inicial da oxidação do fenol, o qual pode formar um complexo com o Fe<sup>3+</sup> produzido pela reação térmica de Fenton. Este complexo é capaz de reduzir Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> por um mecanismo de transferência de elétron e o Fe<sup>2+</sup> regenerado poderia novamente ser utilizado na reação térmica de Fenton para continuar o processo de oxidação. O estudo das reações da etapa inicial da reação de Fenton na presença de íons zinco apresentou um efeito benéfico na degradação do fenol pela reação de Fenton, pois este íon interfere no tempo de persistência de um dos intermediários formados inicialmente, o catecol, provavelmente via estabilização do radical semiquinona corrrespondente. Os nossos resultados sugerem, então, que a redução de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> na presença de catecol e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, conhecido como sistema de Hamilton, é o mecanismo principal de catálise da reação térmica de Fenton no nosso sistema.

Na reação convencional de Fenton, com  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, os ácidos orgânicos alifáticos formados na degradação do fenol (principalmente o ácido oxálico) dificultam a mineralização completa, resultando num valor final de TOC bastante elevada. Os resultados deste estudo indicam que o íon Cu<sup>2+</sup> interfere principalmente nas etapas finais da reação da degradação e mineralização. Deste modo, a associação da reação de Fenton clássica com a de cupro-Fenton aumenta a eficiência global do processo, sendo que, no final da reação, apenas a reação de cupro-Fenton passa a atuar, devido à complexação do Fe<sup>3+</sup> pelo ácido oxálico.

### 7. Referências Bibliográficas

- Faust, B. C. (1994) Photochemistry of clouds, fogs and aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 28, 217-222.
- Huie ,R. E; Barker, J. R. (1995) Advanced Series in Physical Chemistry. vol.
   3 Word Scientific, New Jersey.
- 3. Helz, G. R.; Zepp, R. G.; Crosby, D. G. (1994) Aquatic and Surface Photochemistry, Lewis Publishers, London.
- De Laat, J.; Gallard, H.; Ancelin, S.; Legube, B. (1999) Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and Fe(II) or Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemosphere* 39, 2693-2706.
- Kiwi, J.; Lopez, A.; Nadtochenko, V. (2000) Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl<sup>-</sup>). *Environ. Sci. Technol.* 34, 2162-2168.
- 6. Pérez, M.; Torrades, F.; Doménech, X.; Peral, J. (2002) Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Wat. Res.* 36, 2703-2710.
- 7. Pignatello, J. J.; Oliveros, S. E.; Mackay, A. (2006) Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. and Technol.* 36, 1-84.
- 8. Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M. (1993) Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 93, 671-698.
- **9.** von Sonntag C.; Schuchmann, H. P. (**1991**) The elucidation of peroxyl radical reactions in aqueous-solution with the help radiation-chemical methods. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30, 1229-1253.
- Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R. (1999) Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53, 51-59.

- 11. Walling, C.; Camaioni, D. M. (1975) Aromatic hydroxylation by peroxydisulfate. J. Am. Chem. Soc. 97, 1603-1604.
- Blanco, J.; Malato, S.; Milow, B.; Maldonado, M. I.; Fallmann, H.; Krutzler, T.; Bauer, R. (1999) Techno-economical assessment of solar detoxification systems with compound parabolic collectors. *J. Phys. IV France* 9, 259-264.
- Fallmann, H.; Krutzler, T.; Bauer, R.; Malato, S.; Blanco, J. (1999) Detoxification of pesticide containing effluents by solar driven Fenton process. Z. Phys. Chemie 213, 67-74.
- Malato, S.; Blanco, J.; Maldonado, M. I.; Fernández-Ibañez, P.; Campos, A. (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.
- Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman. W. P.; Ross, A. B. (1988) Criticalreview of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals (HO<sup>•</sup>/O<sup>•</sup>) in aqueous solution. *J.Phys. Chem. Ref. Data* 17, 513-886.
- Dixon, W. T.; Norman, R. O. C. (1963) Electron spin resonance studies of oxidation. Part 1. Alcohols. J. Chem. Soc. 3119-3124.
- **17.** Leffler, J.E. (**1993**) *An Introduction to Free Radicals*, Capítulo 6, John Wiley and Sons, New York.
- Hayon, E.; Ibata, T.; Lichtin, N. N.; Simic, M. (1970) Sites of attack of hydroxyl radicals on amides in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.* 92, 3898-3903.
- Jefcoate, C. R. E.; Norman, R. O C. (1968) Electron spin resonance studies. Part XIV. Hydroxylation. Part III. Reactions of anisole, acetanilide, fluorobenzene, and some phenols with titanium(III)-hydrogen peroxide system. J. Chem. Soc. B: Physical Organic 1, 48-53.

- 20. Neta, P.; Dorfman, L. M. (1968) Pulse radiolysis studies. XIII. Rate constants for reaction hydroxyl radicals with aromatic compounds in aqueous solutions. *Adv. Chem. Ser.* 81, 222-230.
- Christensen, H. C.; Sehested, K.; Hart, E. J. (1973) Kinetics and mechanism of the reaction between chlorine and phenol in acidic aqueous solution *J. Phys. Chem.* 77, 973-978.
- Köster, R.; Asmus, K. D. (1973) Reactions of fluorinated benzenes with hydrated electrons and hydroxyl radicals in aqueous solutions *J. Phys. Chem.* 77, 749-755.
- 23. Klein, G. W.; Bhatia, K.; Madhavan, V.; Schuler, R. H. (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. The effect of metal ions on the hydroxylation of benzonitrile, anisole, and fluorobenzene. J. Phys. Chem. 81, 1051-1057.
- 25. Walling, C; Camaioni, D. M.; Kim, S. S. (1978) Aromatic hydroxylation by peroxydisulfate. *J. Am. Chem. Soc.* 100, 4814-4818.
- 26. Mohan, H.; Mudaliar, M.; Aravindakumar, C.T.; Rao, B. S. M.; Mittal, J. P. (1991) Studies on structure reactivity in the reaction of radicals with substituted halobenzenes in aqueous-solutions. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2, 1387-1392.
- 27. Bossmann, S. H.; Oliveros, E.; Göb, S.; Siegwart, S.; Dahlen, E. P.; Payawan Jr., L.; Straub, M.; Wöner, M.; Braun, A. M. (1998) New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *J. Phys. Chem. A.* 102, 5542-5550.
- Martire, D. O.; Caregnato, P.; Furlong, J.; Allegretti, P.; Gonzalez, M. C. (2002) Kinetic study of the reaction of oxoiron(IV) with aromatic substrates in aqueous solutions. *Int. J. Chem. Kinet.* 34, 488-493.

- 29. Göb, S.; Oliveros, E.; Bossmann, S. H.; Braun, A. M.;. Guardani, R.; Nascimento, C. A. O. (1998) Optimization of photochemically enhanced Fenton oxidation of 2,4-dimthylaniline applying artificial neural networks. *J. Inf. Rec.* 25, 447-454.
- 30. Göb, S.; Oliveros, E.; Bossmann, S. H.; Braun, A. M.; Guardani, R.; Nascimento, C. A. O. (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.
- Oliveros, E.; Legrini, O.; Hohl, M.; Müller, T.; Braun, A. M. (1997) Large scale of light-enhanced Fenton reaction by optimal experimental design. *Water Sci. Technol.* 35, 223-230.
- **34.** Oliveros, E.; Legrini, O.; Hohl, M.; Müller, T.; Braun, A. M. (**1997**) Industrial waste water treatment: Large scale development of a lightenhanced Fenton reaction. *Chem. Eng. Proc.* 36, 397-405.
- **35.** Du, Y.; Zhou, M.; Lei, L. (**2006**) Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process. *J. Hazard. Mater.* 136, 859-865.
- **36.** Bigda, R. (**1995**) Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chem. Eng. Prog.* 24, 62-66.
- 37. Benitez, F. J.; Beltran-Heredia, J.; Acero, J. L.; Rubio, F. J. (1999) Chemical decomposition of 2,4,6-triclorophenol by ozone, Fenton's reagent, and UV radiation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 1341-1349.
- Bray, W. C.; Gorin, M. H. (1932) Ferril ion, a compound of tetravalent iron.
   *J. Am. Chem. Soc.* 54, 2124-2125.

- Barb, W. G.; Baxendale, J. H. George, P.; Hargave, K. V. (1951) Reactions of ferrous an ferric ions with hydrogen peroxide. 1. The ferrous ion reaction. *Trans. Faraday Society* 71, 3777-373.
- Brilhas, E.; Garrido, J. A.; Rodrigues, R. M.; Arias, C.; Cabot, P. L.; Centenllas, F. (2008) Wastewater by electrochemical advanced Oxidation Processes Using a BDD Anode and Electrogenetared H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with Fe(II) and UVA light as catalyst. *Port. Electroch. Acta* 26, 15-46.
- **41.** Pimentel, M.; Oturan, N.; Dezotti, M.; Oturan, M. A. (**2008**) Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *App. Catal. B: Environ.* 83, 140-149.
- 42. Chen, F.; Ma, W. H.; He, J. J.; Zhao, J. C. (2002) Fenton degradation of malachite green catalyzed by aromatic additives *J. Phys. Chem. A* 106, 9485-9490.
- **43.** Strlic, M.; Radovic, T.; Kolar, J.; Pihlar, B. (**2002**) Anti- and prooxidative properties of gallic acid in Fenton-type systems. *J. Agric. Food Chem.* 50, 6313-6317.
- **44.** Rodriguez, J.; Parra, C.; Contreras, D.; Freer, J.; Baesa, J. (**2001**) Dihydroxybenzenes: drive Fenton reactions. *Water Sci. Technol.* 44, 251-256.
- 45. Hamilton, G. A.; Friedman, J. P.; Campbell, P. M. (1966) The hydroxylation of anisole by hydrogen peroxide in the presence of catalytic amounts of ferric ion and catechol. Scope, requirements and kinetic studies. *J. Am. Chem. Soc.* 88, 5266-5268.
- **46.** Hamilton, G. A.; Hanifin, Jr. J. W.; Friedman, J. P. (**1966**) The hydroxylation of anisole 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.
- 47. Chen, R.; Pignatello, J.J. (1997) Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. *Env. Sci. Technol.* 31, 2399-2406.

- 48. Zazo, J. A.; Casas, J. A.; Mohedano, A. F.; Gilarranz, M. A.; Rodriguez, J. J. (2005) Chemical Pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9295-9302.
- 49. Aguiar, A.; Ferraz, A.; Contreras, D.; Rodríguez J. (2007) Mecanismo e aplicações da reação de Fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. *Química Nova* 30, 623-628.
- Rodriguez, J.; Contreras, D.; Parra, C.; Freer, J.; Baesa, J.; Duran N. (1999) Pulp mill effluent treatment by Fenton-type reactions catalyzed by iron complexes. *Water Sci. Technol.* 44, 351-355.
- Rodriguez J.; Contreras, D.; Oviedo, C.; Freer, J.; Baesa, J. (2004) Degradation of recalcitrant compounds by catecol-driven Fenton reaction. *Water Sci. Technol.* 49, 81-84.
- 52. 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, 2609-2615.
- **53.** Goodell, B.; Jellison, J.; Liu, J.; Daniel, G.; Paszczunski, A.; Fekete, F.; Krishnamurthy, S.; Jun, L.; Xu, G. (**1997**) Low molecular weight chelators and phenolic compounds isolated from wood decay fungi and their role in the fungal biodegradation of wood. *J. Biotechnol.* **53**, 133-162.
- 54. Ma, J.; Ma, W.; Song, W.; Chen, C.; Tang, Y.; Zhao, J. (2006) Fenton degradation of organic pollutants in the presence of low-molecular-weight organic acids: Cooperative effect of quinone and visible light. *Env. Sci. Technol.* 40, 618-624.
- **55.** Contreras, D.; Freer, J.; Rodriguez, J. (**2006**) Veratryl alcohol degradation by a cathecol-driven Fenton reaction as lignin oxidation by brown-rot fungi model. *Int. Biod. Biodegrad.* 57, 63-68.

- Jellison, J.; Goodell, B.; Doyle, B.; Illman, B.; Fekete, F.; Ostrofsky, A. (1997) The role of cations in the biodegradation of wood by the brown rot fungi. *Int. Biodet. Biodegrad.* 39, 165-179.
- Valenzuela, R.; Contreras, D.; Oviedo C.; Freer J.; Rodriguez, J. (2008) Copper catechol-driven Fenton reactions and their potential role in wood degradation. *Int. Biodet. Biodegrad.* 61, 345-350.
- 58. Shah, V.; Verma, P.; Stopka, P.; Gabriel, J.; Baldrian, P.; Nerud, F. (2003) Decolorization of dyes with copper(II)/organic acid/hydrogen peroxide systems. *Applied Cat. B-Environ.* 46, 287-292.
- **59.** Aguiar, A.; Ferraz, A. (**2007**)  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  reduction by phenol derivatives associated with Azure B degradation in Fenton-like reactions. *Chemosphere* 66, 947-954.
- **60.** Xu, G.; Googell, B. (**2001**) Mechanisms of wood degradation by brown rot fungi: chelator-mediated cellulose degradation and binding of iron by cellulose. *J. Biotechnol.* 87, 43-57.
- Liu, R.; Goodell, B.; Jellison, J.; Amirbahman, A. (2005) Electrochemical study of 2,3-dihydroxybenzoic acid and its interaction with Cu(II) an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in aqueous solutions: Implications for wood decay. *Environ. Sci. Technol.* 39, 175-180.
- **62.** Ferrari, R. P.; Laurenti, E. (**1993**) Oxidation of catechols and catecholamines by horseradish peroxidase and lactperoxidase: ESR spin stabilization approach combined with optical methods. *Spectrochimica Acta A* 49, 1261-1267.
- **63.** Yamasaki, H.; Grace, S. (**1998**) EPR detection of phytophenoxyl radicals stabilized by zinc ions: evidence for the redox coupling of plant phenolics with ascorbate in theH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-peroxidase system. *Fed. Eur. Biochem. Soc.* 422, 377-380.

- 64. Ding, Z.; Aki, S.; Abraham M. A. (1995) Catalytic supercritical water oxidation: Phenol conversion and product selectivity. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2748-2753.
- Hansen, B. R.; Davies, R. H. (1994) Review of potencial technologies for the removal of dissolved components from produced water. *Trans. Chem*, 72, 176-188.
- **66.** Wu, J.; Taylor, K. E.; Bewtra, J. K.; Biswas, N. (**1993**) Optimization of the reaction conditions for enzymatic removal of Phenol from wastewater in the presence of Polyethylene Glycol. *Wat. Res.* 27, 1701-1706.
- **67.** Ibrahim, M. S.; Ali, H. I.; Taylor, K. E.; Biswas, N.; Bewtr, J. K. (**2001**) Enzyme-catalyzed removal of phenol from refinery wastewater: feasiability studies. *Water Res.* 73, 165-172.
- 68. Nogueira, R. F. P.; Alberici, R. M.; Mendes, M. A.; Jardim, W. F.; Eberlin, M. N. (1999) Photocatalytic degradation of phenol and trichloroethylene: online and real-time monitoring via membrane introduction mass spectrometry. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 1754-1758.
- **69.** Peiró, A. M.; Ayllón, J. A.; Peral, J.; Doménech, X. (**2001**) TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed degradation of phenol and *ortho*-substituted phenolic compounds. *App. Catal. B: Environ.* 30, 359-373.
- Pintar, A.; Levec, J. (1992) Catalytic oxidation of organics in aqueous solutions I. Kinetics of phenol oxidation. *J. Catal.* 135, 345-357.
- Hamoudi, S.; Belkacemi, K.; Larachi, F. (1999) Catalytic oxidation of aqueous phenolic solutions catalyst deactivation and kinetics. *Chem. Eng. Sci.* 54, 3569-3576.
- 72. Zazo, J. A.; Casas, J. A.; Mohedano, A. F.; Gilarranz, M. A.; Rodriguez, J. J. (2005) Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9295-9302.

- Machuleck, Jr., A; Moraes, J. F.; Vautier-Giongo, C.; Silverio, C. A.; Friedrich, L. C.; Nascimento, C. A. O.; Gonzalez, M. C.; Quina, F. H. (2007) Abatement of the inhibitory effect of chloride anions on the photo-Fenton process. *Environ. Sci. Technol.* 41, 8459-8463.
- 74. Santos, A.; Yustos, P.; Rodriguez, S.; Simon, E.; Garcia-Ochoa, F. (2007) Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pretreatment: Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage and temperature. *J. Hazard. Mater*. 146, 595-601.
- **75.** Kang, N.; Lee, D.S.; Yoon, J. (**2002**) Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols. *Chemosphere* 47, 915-924.
- 76. Zanta, C. L. P. S.; Friedrich, L. C.; Machulek Jr., A.; Higa, K. M.; Quina, F. Q. (2010) Surfactant degradation by catechol-driven Fenton reaction. *J. Hazard. Mater.* 178, 258-263.
- 77. Kwon, B. G.; Lee, D. S.; Kang, N.; Yoon, J. Y. (**1999**) Characteristics of *p*-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Water Res.* 33, 210-218.
- 78. Lim, Y. Y.; Ginny Lim, T. T; Liew L. P. (2005) Autooxidation of some polyphenols in various copper(II) solutions. *Malaysian Journal of Chemistry* 7, 32-37.
- **79.** Sharokhian, S.; Hamzehloei, A. (**2003**) Electrochemical oxidation of catechol in the presence of 2-thiouracil: application to electro-organic synthesis. *Electrochem. Commun.* 5, 706-710.
- Fakhari, A.R.; Nematollahi, D.; Moghaddam, A.B. (2005) Electrochemical study of catechol in the presence of 4,6-dihydroy-2-methylpyridine. *J. Electroanal. Chem.* 577, 205-210.
- Sun, J. H.; Sun, S. P.; Fan, M. H.; Guo, H. Q.; Qiao, L. P.; Sun, R. X. (2007) A Kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process. *J. Hazard. Mater.* 148, 172-177.

- Mandal, A.; Ojka, K.; De, A. K.; Bhattacharjee, S. (2004) Removal of catechol from aqueous solution by advanced photo-oxidation process. *Chem. Eng. J.* 102, 203-208.
- **83.** Malik, P. K.; Saha, S; K. (**2003**) Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. *Separ. Pur. Technol.* 3, 241-250.
- Rodriguez, M. L.; Timoklin, V. I.; Contreras, S.; Chamarro, E.; Espulgas, S. (2003) Rate equation for the degradation of nitrobenzene by 'Fenton-like' reagent. *Adv. Environ. Res.*7, 583-595.
- **85.** Yoon, J.; Lee, Y.; Kim, S. (**2001**) Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fentn oxidation in the conditions of wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* 44, 55, 15-21.
- 86. Machuleck Jr., A.; Vautier-Giongo, C.; Moraes, J. E. F.; Nascimento, C. A. O.; Quina, F. H. (2006) Laser flash photolysis study of the photocalytic step of the photo-Fenton reaction in saline solution. *Photochem. Photobiol.* 82, 208-212.
- **87.** Laat, J.; Le, T. G. (**2006**) Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process. *Appl. Catal. B.* 66, 137-146.
- 88. Bossmann, S. H.; Oliveros, E.; Kantor, M.; Niebler, S.; Bonfill, A.; Shahin, N.; Worner, M.; Braun, A. M. (2004) New insights into the mechanisms of the thermal Fenton reactions occurring using different iron(II)-complexes. *Water Sci. Technol.* 49, 75-80.
- **89.** Notre Dame Radiation Chemistry Data Center http://www.rcdc.nd.edu/, accessed 22-03-11.
- **90.** Barbeni, M.; Minero, C.; Pelizzetti, E. (**1987**) Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent. *Chemosphere* 16, 2225-2237.

- **91.** Mentasti, E.; Pelizzetti, E.; Saini, G. (**1976**) Interactions of Fe(III) with adrenaline and other catechol derivatives : Equilibria and kinetics of complex formation in acidic perchlorate media. *J.Inorg. Nucl. Chem* **38**, 785-788.
- 92. Hider, R. C.; Mohd-Nor, A. R.; Silver, J.; Morrison, I. E. G.; Rees. L. V. C. (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.
- 93. Shultz, D. A.; Bodnar, S. H. (1999) Paramagnetic zinc(II) complexes of a bis (catechol): Dependece of product spin state on tautomerization of bis(catechol) ligand. *Inorg. Chem.* 38, 591-594.
- 94. Raju, C. L.; Gopal, N. O.; Narasimhulu, K. V.; Lakshmana, J.; Venkata, B. C. (2005) EPR, optical and infrared absorption studies of Mn<sup>2+</sup> ions doped in zinc malate trihydrate single crystal. *Spectroch. Acta Part A* 61, 2181-2187.
- 95. Buszman, E.; Pilawa, B.; Zdybel, M.; Wilczynski, S.; Gondzik, A.; Witoszynska, T.; Wilczok, T. (2006) EPR examination of Zn<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> binding by pigmented soilfungi *Cladosporium cladosporioides*. *Sci. Tot. Environ.* 363, 195-205.
- **96.** Johnson, G. R. A.; Nazhat, N. B.; Saadallanazhat, R. A. (**1985**) Reaction of the aquicopper(I) ion with hydrogen peroxide: Evidence against hydroxyl free radical formation. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 407-408.
- 97. Wardman, P.; Candeias, L. P. (1996) Fenton chemistry: An introduction. *Radiat. Res.* 145, 523-529.