Modelagem Cinética da Oxidação do Fenol pela Reação de Fenton. Importância das Reações Envolvendo o Ciclo Redox do Ferro

Leidi Cecília Friedrich[*1] (PG), Maria Anita Mendes[1] (PQ), Carolina Vautier-Giongo[1,2] (PQ), Frank H. Quina[1] (PQ).

**leidi@iq.usp.br*

[1] *Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, 05513-970 São Paulo e CEPEMA-USP, Cubatão, SP*

[2] *Universidade Federal de São Paulo –Campus Diadema, Diadema-SP.*

Palavras Chave: *Reação de Fenton, modelagem cinética*

.

Introdução

Os dois principais e bem estabelecidos grupos de reações identificados em processos de oxidação de compostos orgânicos pela reação de Fenton (Fe(II) e H_2O_2) são: (i) o das reações envolvendo espécies reativas de oxigênio ($OH^{\bullet}$, H_2O_2, $HO_2^{\bullet}$, ou $O_2^{\bullet-}$) e íons Fe(II) e Fe(III) e (ii) o das reações entre os substratos orgânicos e as espécies reativas de oxigênio. Um terceiro grupo de reações, bem menos estudado, mas de extrema importância em processos que empregam a reação de Fenton para degradar poluentes orgânicos trata de reações entre íons ferro e intermediários orgânicos que influenciam o ciclo redox do ferro. No caso da decomposição do fenol pela reação de Fenton, a ocorrência de regeneração de Fe(II) é conhecida.[1]

Neste trabalho é proposto um modelo cinético constituído apenas pelas reações elementares mais relevantes, incluindo aquelas envolvendo o ciclo redox do ferro, para descrever a degradação do fenol pela reação de Fenton.

Resultados e Discussão

A degradação de 12 mM de fenol presente numa solução aquosa foi realizada a 30 ºC, com pH inicial ajustado em 3, empregando 200 mM de H_2O_2 e 0,5 mM de Fe(II). O H_2O_2 foi adicionado a 1 mL/min, durante os 72 primeiros minutos de reação. Amostras retiradas em intervalos de tempo regulares foram analisadas por HPLC-MS (Shimadzu).

A Tabela I apresenta o modelo cinético proposto. As equações diferencias de variação de concentração das epécies em função do tempo para cada reação elementar foram resolvidas por técnicas de integração numérica, empregando o softwere GEPASI 3.3.[2] A Figura 1 mostra a razoável correlação entre os resultados da modelagem e os obtidos experimentalmente. As reações envolvendo a redução do Fe(III) pelos radicais di- e tri- hidroxiciclo-hexadienila são indispensáveis tanto ao processo de modelagem quanto ao entendimento do elevado teor de fenol degradado, considerando a estequiometria do processo. Os resultados ressaltam a importância da regeneração do Fe(II) na degradação de compostos orgânicos que envolvam intermediários radicalares capazes de reduzir Fe(III).

Tabela I: Modelo cinético para oxidação do fenol

	Reação	*k* (s^{-1} ou $M^{-1}s^{-1}$)
1	$Fe^{2+} + H_2O_2$? $Fe(III) + HO^{\bullet} + HO^-$	$k_1 = 70$
2	$Fe(III) + H_2O_2$? $Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+$	$k_2 = 0.01$
3	fenol + $HO^{\bullet}$? *o*-DHCR[•b]	[a]$k_3 = 2 \times 10^{10}$
4	fenol + $HO^{\bullet}$? *p*-DHCR[•b]	[a]$k_4 = 6 \times 10^{9}$
5	*o*-DHCR[•] + Fe^{3+} ? cat[d] + Fe^{2+}	[c] $k_5 = 7000$
6	*p*-DHCR[•] + Fe^{3+} ? hq[e] + Fe^{2+}	[c] $k_6 = 7000$
7	cat + $HO^{\bullet}$? THCD[•g]	[f] $k_7 = 1{,}4 \times 10^{10}$
8	hq + $HO^{\bullet}$? THCD[•]	[f] $k_8 = 4.0 \times 10^{9}$
9	THCD[•] + Fe^{3+} ? Fe^{2+} + THB[h]	[c] $k_9 = 7000$

[a]Literatura: k~$1 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$; [b]*o*-DHCR[•] e *p*-DHCR[•] = radicais *orto*- e *para*-dihidroxiciclo-hexadienila; [c]Literaura: k=7000 $M^{-1}s^{-1}$; [d]cat= catecol; [e]hq=hidroquinona; [f]Literatura: k=7 x 10^9 $M^{-1}s^{-1}$; [g]THCD[•] = radical trihidroxihexadienila; [h]THB = trihidroxibenzeno

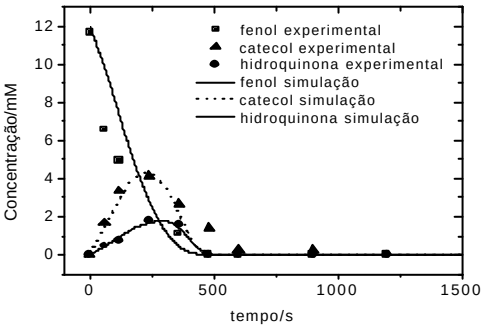

Figura 1. Comparação entre resultados experimentais e os da modelagem cinética para a degradação do fenol pela reação de Fenton.

Conclusões

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(II) na degradação do fenol.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPESP e Fundação ALCOA.

[1] Chen, R., Pignatello, J. *Environ. Si. Technol*. 1997, **31**, 2399.
[2] Mendes, P.,1993. *Comp. Appl. Biosci.* 1993, **9**, 563–571.