

## CINÉTICA E MECANISMO DA REAÇÃO DE AUTO-OXIDAÇÃO DE S(IV) CATALISADA POR ÍONS METÁLICOS DE TRANSIÇÃO

Helena Redigolo Pezza

Instituto de Química - UNESP - Araraquara - SP

Cristiane F. Fernandes Lopes, Maria Encarnación V. Suárez-Iha e Nina Coichev\*

Instituto de Química - Universidade de São Paulo - CP 26077 - 05599-970 - São Paulo - SP

Recebido em 31/3/98; aceito em 13/10/98

**KINETIC AND MECHANISM OF S(IV) AUTOXIDATION REACTION CATALYSED BY TRANSITION METAL IONS.** The oxidation process of sulfur (IV) species ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{HSO}_3^-$  e  $\text{SO}_3^{2-}$ ) by oxygen, catalysed by trace metal ion and complexes, can play an important role in atmospheric, analytical and bioinorganic chemistry. An overview of the most important reactions in these fields is presented. A fascinating redox cycling of the metal ions and complexes during such autoxidation process was revealed by the combination of kinetics and coordination chemistry studies.

**Keywords:** sulfite; catalysed autoxidation; transition metal ions.

## INTRODUÇÃO

Reações de oxidação de compostos de S(IV) ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{HSO}_3^-$  e  $\text{SO}_3^{2-}$ ) em fase aquosa e na presença de íons metálicos de transição exercem um importante papel no ciclo do enxofre e, conseqüentemente, em Química Ambiental<sup>1</sup>. O processo de auto-oxidação, catalisado por traços de íons metálicos de transição (Fe(II)/(III), Mn(II)/(III), Cu(I)/(II) e Co(II)/(III)), tem sido objetivo de um grande número de estudos<sup>2, 3</sup>.

Este artigo apresenta a relevância do estudo da oxidação de S(IV) por oxigênio, catalisada por íons metálicos de transição, dando um enfoque especial aos aspectos cinéticos e mecanísticos da reação. Diferentes estudos tem sido destacados em química atmosférica (formação de chuva ácida), na remoção de S(IV) em processos industriais, na elucidação de mecanismos de reação, no desenvolvimento de método analítico alternativo para determinação de S(IV) bem como no estudo da clivagem do DNA induzida por S(IV), evidenciando efeitos genotóxicos.

## OXIDAÇÃO DE S(IV) POR OXIGÊNIO CATALISADA POR ÍONS METÁLICOS DE TRANSIÇÃO

Os processos de oxidação de óxidos de S(IV) ocorrem espontaneamente na atmosfera quando  $\text{SO}_2$  é emitido na presença de oxidantes como  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>4</sup>. No caso do  $\text{O}_2$ , o processo é acelerado devido ao efeito catalítico exercido por alguns íons metálicos de transição, ou seus complexos, presentes em soluções (chuva, nuvem, fog) ou na superfície de partículas de aerossóis<sup>2, 3</sup>.

Na literatura encontram-se descritos vários trabalhos realizados na tentativa de elucidar os mecanismos de oxidação do dióxido de enxofre em fase aquosa pelo oxigênio, pois esta reação pode ser importante para a produção de ácido sulfúrico, sob condições atmosféricas. Absorção seguida da oxidação em fase aquosa é em geral o processo dominante de remoção de  $\text{SO}_2$  da atmosfera<sup>3, 6</sup>.

Vários autores tem considerado a necessidade de avaliar, em escala global, a remoção de  $\text{SO}_2$  da atmosfera levando-se em consideração a presença de traços de íons metálicos que catalisam a oxidação de S(IV) por oxigênio. Em 1958 Junge e Ryan<sup>7</sup> já ressaltaram essa importância.

A oxidação de óxidos de S(IV) por oxigênio, também chamada de auto-oxidação, catalisada por íons metálicos de transição

em solução aquosa tem sido objetivo de um grande número de estudos. A Tabela 1 reúne alguns exemplos de estudos de auto-oxidação realizados em meio aquoso e na ausência de complexantes. Alguns resultados revelaram que íons metálicos como Cu(II), Fe(II)/(III), Mn(II), Co(II) e Ni(II) exercem efeito catalítico mesmo em baixas concentrações.

Em 1903 foi publicado um dos primeiros estudos de oxidação do ânion sulfito, concluindo que a reação era extremamente lenta na ausência de um íon metálico como catalisador, e que o efeito catalítico de sais de Cu(II) já era perceptível em concentração de  $10^{-12}$  mol/L<sup>8</sup>. Seguiram-se vários trabalhos confirmando esse efeito<sup>9-11</sup>. Tais concentrações muito pequenas ( $10^{-12}$  mol/L) podem facilmente ser encontradas podendo estar presentes inclusive na água destilada, como impurezas.

Alguns autores<sup>9,12</sup> não obtiveram reprodutibilidade na determinação das constantes de velocidade da reação de oxidação de S(IV) pelo oxigênio dissolvido em solução, porque o pH diminui à medida que a reação se processa, variando assim a distribuição das espécies ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HSO}_3^-$  e  $\text{SO}_3^{2-}$ ) presentes em solução. Optaram então pelo uso de soluções tamponadas, havendo naturalmente a introdução de impurezas que acompanham o sal, base ou ácido utilizados.

Há autores<sup>12</sup> que atribuem a discrepância e a não reprodutibilidade dos resultados obtidos à baixa pureza dos reagentes, à qualidade da água empregada para o preparo das soluções e aos recipientes onde estas foram estocadas, se vidro ou plástico.

Em geral, os resultados revelaram que o aumento da concentração de sulfato é linear com o tempo e depende da concentração de catalisador<sup>32</sup>. No entanto, há uma considerável discordância sobre a eficiência e a quantidade mínima de catalisador necessária para catalisar a reação.

Uma recente revisão, apresentada por Brandt e van Eldik<sup>3</sup>, discute a importância da oxidação de compostos de S(IV) catalisada por metais de transição dando ênfase a processos atmosféricos e mecanismos envolvidos.

## Auto-oxidação de S(IV) Catalisada, em Meio Homogêneo

Abordando primeiramente a cinética em meio homogêneo aquoso, vários artigos de revisão<sup>32, 33</sup> da literatura tentaram estimar a produção de sulfato, de acordo com os vários mecanismos propostos, levando em consideração os dados obtidos a partir de análises de amostras ambientais. Algumas avaliações

também foram realizadas a partir de experimentos efetuados em laboratório, seguidos de extrapolações desses resultados para situações encontradas na atmosfera como: água de chuva, na fase líquida que envolve a fase sólida das partículas de aerossol ou em gotículas. Uma dessas estimativas foi realizada por Calvert *et al.*<sup>33</sup> que propuseram um mecanismo de oxidação, em meio homogêneo, do SO<sub>2</sub> na troposfera.

Estudos, em laboratório, da oxidação do S(IV), catalisada por íons metálicos de transição foram realizados em condições

experimentais de elevada concentração de S(IV) ou de elevada concentração de S(IV) e íon metálico (Tabela 1). A comparação da eficiência de alguns íons metálicos de transição que são importantes para a oxidação de óxidos de S(IV) está apresentada na Tabela 2a. Entretanto existe, neste caso, uma considerável discrepância na eficiência relativa dos catalisadores e na quantidade mínima necessária para a ação catalítica<sup>32</sup>.

Tais discrepâncias na eficiência catalítica podem ser atribuídas à natureza dos ânions presentes<sup>34,35</sup>, pelas diferentes habilidades

**Tabela 1.** Alguns exemplos de estudos da auto-oxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição, em meio aquoso e na ausência de agentes complexantes.

Íon metálico M	[M <sup>n+</sup> ] mol/L	[S(IV)] mol/L	intervalo de pH	Referência
Co <sup>2+</sup>	(0,1 - 3) x 10 <sup>-6</sup>	(0,94 - 2,8) x 10 <sup>-2</sup>	9 - 9,7	13
Co <sup>2+</sup>	1,7 x 10 <sup>-7</sup>	1,25 x 10 <sup>-3</sup>	8,25	14
Co <sup>2+</sup>	2 x 10 <sup>-7</sup> - 2,5 x 10 <sup>-5</sup>	(0,35 - 1,13) x 10 <sup>-3</sup>	7,7	15
Co <sup>2+</sup>	1 x 10 <sup>-8</sup> - 1 x 10 <sup>-6</sup>	(1-2) x 10 <sup>-3</sup>	7 - 11	16
Cu <sup>2+</sup>	10 <sup>-8</sup> - 1,4 x 10 <sup>-3</sup>	~ 1 x 10 <sup>-2</sup>	7 - 12	9
Cu <sup>2+</sup>	10 <sup>-9</sup> - 10 <sup>-4</sup>	~ 10 <sup>-2</sup>	5 - 7,8	12
Fe <sup>3+</sup>	5 x 10 <sup>-8</sup> - 5 x 10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-7</sup> - 10 <sup>-2</sup>	4 - 5,0	17
Fe <sup>3+</sup>	10 <sup>-7</sup> - 10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup> - 2 x 10 <sup>-3</sup>	3 - 8	18
Fe <sup>2+</sup>	1 x 10 <sup>-4</sup>	9,8 x 10 <sup>-3</sup> - 0,478	1,6 - 2,1	19
Fe <sup>2+</sup>	8 x 10 <sup>-7</sup> - 4,4 x 10 <sup>-1</sup>	diferentes fluxos de SO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	0,5 - 2,0	20
Fe <sup>3+</sup>	(0,5 - 6) x 10 <sup>-3</sup>	5x10 <sup>-4</sup> - 5 x 10 <sup>-2</sup>	1,2 - 3,0	21
Fe <sup>2+</sup>	(1-2) x 10 <sup>-3</sup>	(0,5 - 3) x 10 <sup>-4</sup>	2 - 4	22
Fe <sup>3+</sup>	(0,5 - 1,5) x 10 <sup>-3</sup>	(0,5 - 1) x 10 <sup>-2</sup>	2,5	23
Fe <sup>3+</sup>	5 x 10 <sup>-4</sup>	(0,5 - 1) x 10 <sup>-2</sup>	2 - 4	24
Mn <sup>2+</sup>	2,2x10 <sup>-7</sup> - 4,4x10 <sup>-1</sup>	2 x 10 <sup>-3</sup>	3 - 4	25
Mn <sup>2+</sup>	(0,1 - 1) x 10 <sup>-3</sup>	9,8 x 10 <sup>-3</sup> - 1,4 x 10 <sup>-1</sup>	1,6 - 2,1	19, 26
Mn <sup>2+</sup>	(1-5) x 10 <sup>-6</sup>	5 x 10 <sup>-6</sup> - 1,5 x 10 <sup>-5</sup>	2,7 - 7,5	27
Mn <sup>2+</sup>	2,2 x 10 <sup>-4</sup>	2,2 x 10 <sup>-4</sup>	4,5	28
Mn <sup>2+</sup>	1 x 10 <sup>-6</sup> - 1,5 x 10 <sup>-3</sup>	2,3 x 10 <sup>-5</sup>	1 - 4	29
Mn <sup>2+</sup>	1 x 10 <sup>-6</sup> - 1,5 x 10 <sup>-4</sup>	(0,15 - 1,2) x 10 <sup>-2</sup>	4,5	30
Mn <sup>2+</sup>	(1-4,5) x 10 <sup>-6</sup>	(0,2 - 1) x 10 <sup>-3</sup>	3	31
Ni <sup>2+</sup>	8,5 x 10 <sup>-5</sup>	8,9 x 10 <sup>-5</sup>	4,5	28

**Tabela 2.** Eficiência de vários íons ou óxidos de íons metálicos de transição como catalisadores da auto-oxidação de S(IV).

Íons ou óxidos de metais de transição	Referência
a) Catálise homogênea	
Mn <sup>2+</sup> > Cu <sup>2+</sup> > Fe <sup>3+</sup> > Co <sup>2+</sup>	36
Mn <sup>2+</sup> > Cu <sup>2+</sup> > Fe <sup>2+</sup> > Co <sup>2+</sup>	(pH < 5) 7
Fe <sup>3+</sup> > Mn <sup>2+</sup> > Cu <sup>2+</sup>	37
Mn <sup>2+</sup> > Cu <sup>2+</sup> > Fe <sup>3+</sup>	(pH 2 - 3) 35
Fe <sup>2+</sup> > Mn <sup>2+</sup> > Fe <sup>3+</sup>	(pH 1 - 4) 19
Co <sup>2+</sup> > Fe <sup>2+</sup> > Mn <sup>2+</sup> > V <sup>4+</sup>	(pH 9,2)* 38
Fe <sup>3+</sup> > Mn <sup>2+</sup> > Co <sup>2+</sup> > Ni <sup>2+</sup>	(pH 5) <sup>a</sup> 39
Mn <sup>2+</sup> > Fe <sup>3+</sup> > Co <sup>2+</sup> > Ni <sup>2+</sup>	(pH 5) <sup>b</sup> 39
Mn <sup>2+</sup> > Co <sup>2+</sup> > Fe <sup>3+</sup> > Ni <sup>2+</sup>	(pH 5) <sup>c</sup> 39
Mn <sup>2+</sup> > Fe <sup>3+</sup> > Cu <sup>2+</sup>	40
Fe <sup>2+</sup> > Fe <sup>3+</sup> > Mn <sup>2+</sup> ~ Co <sup>2+</sup> > Ni <sup>2+</sup>	(pH 5,3) 41
Fe <sup>3+</sup> > Mn <sup>2+</sup> > Cu <sup>2+</sup>	(pH 3 - 4,5) 42
b) Catálise heterogênea	
MgO > Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > MnO <sub>2</sub> > PbO	43
MnO <sub>2</sub> > PbO > CuO > Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> > MnCl <sub>2</sub> > Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> > Mn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> >	45
Cu(SO <sub>4</sub> ) > CuCl <sub>2</sub>	
γ-FeOOH > α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > δ-FeOOH > β-FeOOH	46
Ni(OH) <sub>2</sub> /Ni(OH) <sub>3</sub>	47, 48

\* íons metálicos complexados com ftalocianinas

(a, b e c) = concentrações do catalisador < 1x10<sup>-3</sup> mol/L, < 1x10<sup>-2</sup> mol/L e < 1x10<sup>-1</sup> mol/L, respectivamente

dos mesmos em complexar o catalisador. O pH irá influenciar a distribuição das hidróxido-espécies do íon metálico  $[M(OH)_n(H_2O)]^{m-n}$  e de S(IV) ( $SO_2$ ,  $HSO_3^-$  e  $SO_3^{2-}$ ). Mais importante ainda é o estado de oxidação do íon metálico presente inicialmente, como será abordado no item III.

Barrie e Georgii<sup>35</sup> simularam as condições atmosféricas na investigação de remoção de  $SO_2$  do ar por gotas de solução aquosa suspensas contendo íons metálicos. Íons de manganês(II) e ferro(II/III) atuaram como catalisadores efetivos, enquanto que íons de cobre(II) não apresentaram qualquer atividade catalítica. No caso do Mn(II), os resultados indicaram a formação inicial do complexo  $[Mn(SO_3)_3]^{4-}$  seguida da oxidação de S(IV), com diminuição da velocidade de absorção de  $SO_2$  pela gota com a diminuição do pH da solução e da temperatura (num intervalo de 8 a 25°C).

O íon Fe(III) é o mais abundante na atmosfera e a distribuição das espécies complexas desse íon (aquo e hidróxido-ligantes) é bastante dependente do pH. Assim, vários hidroxocomplexos podem coexistir em um determinado pH, particularmente no intervalo de pH (4 - 7) de interesse atmosférico. O potencial de oxirredução do par Fe(III)/Fe(II) muda com o aumento do número de íons hidróxido coordenados. Para qualquer avaliação, empregando-se constantes cinéticas obtidas a partir dos dados de laboratório, cuidados especiais devem ser observados quanto ao pH no qual as constantes foram obtidas. Há ainda a evidência de formação de complexos entre o íon metálico e o  $SO_3^{2-}$ . Os estudos que mostraram essas evidências foram realizados em condições de elevada concentração de sulfito ( $10^{-3}$  mol/L)<sup>21, 49, 50</sup>.

Igualmente, para o íon manganês(II), pode-se considerar que as espécies presentes em soluções variam significativamente com o meio, sendo importante no caso de atmosferas urbanas (estimativas de  $0,2 \mu g/m^3$  de aerossol)<sup>32, 35</sup>.

Em diversos estudos sobre a auto-oxidação do S(IV) catalisada, foi notada ainda a importância do ânion presente. Por exemplo, soluções de  $MnSO_4$  tornam a reação de oxidação do sulfito 10 vezes mais rápida do que solução de  $MnCl_2$ . Isto sugere a existência de equilíbrios competitivos de formação de complexos envolvendo o sulfito e os ânions<sup>34, 35, 51</sup>.

De modo a prever um mecanismo dominante de produção de sulfato na atmosfera, em escala regional e global, várias comparações tem sido efetuadas entre as predições dadas por modelos elaborados a partir de experimentos em laboratório e medições em campo.

Muitos pesquisadores fizeram uma extrapolação dos resultados obtidos em laboratório efetuando suposições extremamente simplificadas.

Hegg e Hobbs<sup>32</sup> efetuaram uma comparação e extrapolação considerando dados obtidos por vários autores a partir de estudos em meio aquoso homogêneo. Procuraram considerar dados que melhor refletissem as condições de uma atmosfera urbana poluída:  $[SO_2] = 1$  ppm,  $[M^{n+}] = 10^{-5}$  mol/L e  $[O_3] = 50$  ppb; e atmosfera urbana:  $[SO_2] = 1$  ppm,  $[M^{n+}] = 10^{-8}$  mol/L e  $[O_3] = 50$  ppb, ambas em temperatura igual a 8°C, sendo  $M^{n+}$  os íons metálicos Mn(II), Fe(III) ou a mistura Mn(II)/Fe(III) (efeito sinérgico). Dessa avaliação comparativa, esses autores concluíram que, para uma atmosfera poluída e pH acima de 4, a oxidação de S(IV) em presença do catalisador composto do sal misto de Mn(II)/Fe(III) é mais efetiva quando comparada com a reação de oxidação pelo oxigênio não catalisada que é mais efetiva que a reação com o ozônio.

Clarke e Radojevic<sup>52</sup> concluíram que o pH e a concentração de íon ferro são os fatores mais importantes que afetam a velocidade de oxidação de S(IV) na água de chuva.

De acordo com o modelo de cálculo de Graedel *et al*<sup>53</sup>, a reação catalisada pelo íon manganês é de grande contribuição principalmente em condições de pH < 4 e baixa concentração de água oxigenada. Já a reação catalisada por ferro se processa mais lentamente e a tendência dos íons de ferro (II/III) a precipitarem em

pH maior que 4, minimiza a importância da catálise homogênea desse íon na oxidação de S(IV). No entanto, as espécies solúveis de íons de ferro (II/III), quando presentes em baixas concentrações, são a principal fonte de radicais em água de chuva.

### Auto-oxidação de S(IV) Catalisada, em Meio Heterogêneo

Muitos estudos foram realizados considerando a reação de  $SO_2$  com material particulado insolúvel comumente encontrado em aerossóis de regiões urbanas. Uma projeção dos resultados desses estudos sugerem que um aerossol recentemente emitido pode ter participação efetiva na conversão de  $SO_2$  gasoso para sulfato. Esses processos serão mais importantes nas regiões mais próximas da fonte de emissão, embora em regiões mais distantes da fonte possa haver interações induzidas pelo amoníaco presente na atmosfera<sup>43</sup>.

Assim, em regiões urbanas, a contribuição de reações químicas em múltiplas fases (gasosa/líquida/sólida) compete significativamente com aquelas em fase homogênea gasosa ou líquida<sup>54</sup>.

A investigação da atividade catalítica de íons metálicos, entre os quais Fe(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II), Cu(II), Cd(II) e Zn(II), na auto-oxidação de S(IV), tem sido reportada na literatura em estudos com aerossóis sintéticos e partículas sólidas de poeira de diferentes origens industriais. Alguns destes estudos tentam reproduzir as condições atmosféricas reais, com trabalhos em um amplo intervalo de umidade relativa e temperatura. Em estudos mais cuidadosos elaborou-se um controle do número e tamanho das partículas<sup>55</sup>.

Na maioria dos estudos ficou evidenciado que a oxidação de S(IV) em aerossol é fortemente dependente da umidade relativa, indicando que a reação se processa predominantemente na fase aquosa que circunda a partícula sólida do aerossol.

Um dos primeiros estudos da oxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos em meio heterogêneo foi realizado por Reiders e Vlès<sup>9</sup> em meio aquoso contendo  $Ni(OH)_2$  e  $Co(OH)_2$ . Hoather e Goodeve<sup>51</sup> mostraram a importância do  $Fe_2O_3$  e MnO.

Outros estudos foram realizados fazendo-se passar uma corrente de ar contendo  $SO_2$ , a um fluxo controlado, através de uma fase sólida empacotada constituída de  $Fe_2O_3$ <sup>56</sup>,  $CaCO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MnO_2$  e material particulado coletado de uma atmosfera urbana<sup>57</sup>;  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $PbO$  e cinzas<sup>43, 58</sup>; partículas metálicas de Zn/Cd e ZnO/CdO<sup>59</sup>;  $Cu(SO_3)_2$ <sup>60</sup>; suspensão aquosa de  $Ni(OH)_2$ <sup>47</sup> e  $Co(OH)_2$ <sup>61</sup>. De um modo geral, os resultados obtidos consideram a adsorção do S(IV) e  $O_2$  na superfície da partícula, com formação de sulfito complexo com o íon metálico e subsequente oxidação do S(IV), a qual aumenta com a umidade relativa. Sulfito complexos de Mn(II), Fe(III), Cu(II), Zn(II) e possivelmente Pb(II) devem ser considerados para uma proposta do mecanismo da reação<sup>62, 63</sup>.

Como a adsorção física é um fator extremamente importante, algumas características da partícula tais como: distribuição do tamanho, área superficial, densidade de empacotamento, atividade dos sítios ativos na superfície, bem como a pressão diferencial de  $SO_2$  através da fase sólida empacotada, são fatores que devem ser considerados quando se deseja obter resultados quantitativos. Nesse aspecto fica difícil comparar os diferentes resultados apresentados na literatura. Alguns estudos comparativos estão apresentados na Tabela 2b.

Embora Chun e Quon<sup>56</sup> tenham concluído que a constante de velocidade não depende da umidade relativa, a maioria dos autores concorda que a reação entre  $SO_2$  e aerossol de sais solúveis não ocorre na ausência de água ou se ocorre é com uma velocidade muito baixa.

Um significativo aumento da velocidade de reação com o aumento da umidade relativa sugere que a reação de oxidação catalisada ocorre no filme de solução aquosa ao redor da fase sólida.

Uma razão para a existência de um limite na capacidade de ocorrência da reação em catálise heterogênea pode ser atribuída a um aumento do pH da superfície hidratada à medida que o produto da oxidação de S(IV),  $\text{HSO}_4^-$ , é formado. Assim, uma vez que o  $\text{SO}_2$  é consideravelmente menos solúvel em soluções ácidas do que em soluções neutras ou alcalinas, a velocidade da reação decresce, isto é, a remoção de  $\text{SO}_2$  da fase gasosa diminui com a diminuição do pH. Além do mais, com o transcorrer da reação, a superfície da fase sólida é recoberta com sucessivas camadas de  $\text{SO}_4^{2-}$  ou  $\text{HSO}_4^-$  e isto previne a difusão do  $\text{SO}_2$  da fase líquida para a fase sólida, havendo, dessa maneira, uma diminuição dos sítios ativos da superfície.<sup>54</sup>

Além dos estudos nos quais um número definido de partículas sólidas ou gotas é exposto estaticamente ao contato com a mistura de  $\text{SO}_2$  e ar (em fluxo ou não) a uma umidade relativa controlada, outros estudos foram realizados pela mistura dinâmica de  $\text{SO}_2$  e ar com um número definido de partículas sólidas ou gotas.

Com o propósito de reproduzir as condições atmosféricas, muitos experimentos tem sido realizados com aerossóis constituídos de partículas contendo íons metálicos pesados (Fe, Mn, Cu, Zn e Pb).

Cains e Carabine<sup>64</sup> estudaram a oxidação de  $\text{SO}_2$  em aerossóis contendo  $\text{MnSO}_4$ . A mudança na distribuição do tamanho das partículas, devido ao aumento do volume da fase líquida, foi usada para calcular o coeficiente de atividade iônico das espécies em solução.

Em uma partícula de aerossol, a substância solúvel se dissolve parcialmente no filme de água que se forma ao redor da fase sólida. A percentagem da fase líquida aumenta com o aumento da umidade relativa. A dissolução total da fase sólida é alcançada em uma umidade relativa crítica, a qual é chamada de ponto de deliquescência (p.d.). Como consequência do processo de dissolução o filme líquido, que cobre cada partícula, consiste de uma solução saturada até que o p.d. seja alcançado. Acima desse ponto um aumento da quantidade de vapor de água absorvido da fase gasosa dilui a solução.

Assim, a umidade relativa determina a quantidade de água e a força iônica da fase líquida. Por exemplo, em aerossóis constituídos de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , a concentração na fase líquida é de 25 molal, a 25°C e umidade relativa de 70%.<sup>65</sup>

O rápido aumento da velocidade de remoção do  $\text{SO}_2$  da fase gasosa, em presença de aerossol, tem sido relacionado com o p.d. do aerossol (valor indicado entre parênteses) de diferentes constituições:  $\text{MnCl}_2$  (57%),  $\text{MnSO}_4$  (86%),  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  (3%),  $\text{CuCl}_2$  (72% ou 67%),  $\text{CuSO}_4$  (98%) e  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (50%).<sup>45, 66</sup> Assim para um mesmo íon metálico, a concentração do filme de líquido dependerá não somente da umidade relativa mas também da natureza do sal.

Cheng *et al*<sup>67</sup> observaram que em condições de umidade relativa maior do que 80%, aerossóis contendo  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{MnCl}_2$  e  $\text{CuSO}_4$  são respectivamente 12,2; 3,5 e 2,4 vezes mais efetivos na oxidação do  $\text{SO}_2$  que o aerossol constituído de NaCl.

Crump *et al*<sup>68</sup> estudaram o crescimento de partículas de aerossol, a 95% de umidade relativa, em um reservatório de reação com agitação constante da mistura aerossol/ar. Esses autores expressaram a velocidade de oxidação em termos da constante observada de uma reação de pseudo primeira ordem ( $k = 0,022 \text{ h}^{-1}$ ), assumindo que  $\text{Mn}^{2+} > 0,01 \text{ M}$  e  $\text{SO}_2 > 10 \text{ ppm}$  a uma umidade relativa de 95% e 26,7°C.

Đlugi<sup>69</sup> discute a maneira como a quantidade de água no aerossol controla marcadamente a velocidade e a quantidade de produto formado. Em estudos comparativos, empregando cinzas de carvão, cimento e poeira, com partículas de diferentes tamanhos, contendo uma mesma quantidade de solução de manganês, foi verificado que essa mistura é muito mais efetiva na oxidação de  $\text{SO}_2$  do que os aerossóis produzidos em laboratório.

Considerando ainda experimentos empregando aerossol

disperso em ar contendo  $\text{SO}_2$ , principalmente sob condições de umidade relativa elevada, a quantidade de aerossol adsorvido nas paredes de um reator aumenta durante o curso da realização do experimento. As paredes podem estar cobertas de uma solução saturada do íon metálico, conforme abordado quando da consideração do ponto de deliquescência do aerossol.

Como consequência do exposto acima, a velocidade da reação na fase líquida sobre as paredes do reator é muito maior do que aquela na fase gasosa na qual o aerossol se encontra disperso. Qualquer tratamento matemático do decréscimo da concentração de S(IV) na fase gasosa levará a interpretações quantitativas errôneas e a expressão de uma equação cinética será fictícia.

Vários trabalhos da literatura<sup>55, 57, 68, 70</sup>, dentro desse arranjo experimental, apontaram a dificuldade de acompanhar a concentração de  $\text{SO}_2$  na fase gasosa.

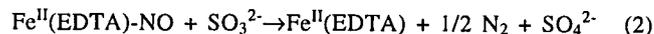
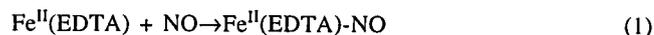
Berresheim e Jaescke<sup>45</sup> investigaram a remoção química da fase gasosa de  $\text{SO}_2$  em presença de aerossol, usando um reator no qual a mistura gasosa foi mantida em um fluxo dinâmico. Esses autores<sup>45</sup> negligenciaram a remoção de  $\text{SO}_2$  devido ao filme líquido adsorvido nas paredes do reator, embora esse efeito já estivesse reportado na literatura anteriormente. Dessa maneira, os parâmetros cinéticos calculados com base em valores da concentração de S(IV) na fase gasosa, com comparação para aerossóis contendo Cu(II), Mn(II) e Fe(III), são discutíveis (Coichev, 1989\*).

### Remoção de Gases em Processos Industriais para Controle de Poluição

Grande parte dos poluentes gasosos ( $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ) são originários de combustão. Dióxido de enxofre é um dos principais constituintes do ar poluído, produzido primariamente a partir da combustão de combustíveis fósseis. Para livrar o ambiente de poluentes como  $\text{SO}_2$  tem sido usado, em usinas termelétricas a carvão, sistemas de dessulfurização dos gases em fluxo, baseados na auto-oxidação de  $\text{SO}_2$  a sulfato catalisada por íons metálicos (Fe, Mn)<sup>71,72</sup>, tendo sido este processo caracterizado como um meio eficiente e econômico para controle da poluição.

Estudos sobre a remoção simultânea de  $\text{SO}_2$  e NO tem sido desenvolvidos nos últimos anos por várias companhias de engenharia e laboratórios de pesquisa, especialmente no Japão<sup>73,74</sup>, como consequência foram descritos<sup>75-83</sup> sistemas aquosos envolvendo complexos quelatos com ferro, com especial atenção ao EDTA, por causa da possibilidade de remoção simultânea de  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$ . Foram utilizadas como absorventes soluções aquosas de sulfito com Fe(II)-EDTA e também quelatos ferrosos com NTA (ácido nitrilotriacético), IDA (ácido iminodiacético) e ácido cítrico<sup>80, 83</sup>.

Esses estudos<sup>80, 83</sup> indicaram que a reação é complexa. Sada *et al*<sup>80</sup> determinaram os produtos da reação. Entretanto, nenhum mecanismo baseado em reações fundamentais tem sido proposto para explicar a geração dos produtos observados. O quelato metálico pode ligar-se ao NO para formar nitrosilquelato metálico, o qual pode tornar a reagir com  $\text{SO}_2$  para produzir espécies nitrogenadas reduzidas tais como  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  e sulfato enquanto o quelato metálico é regenerado, segundo as reações abaixo:



Sada *et al*<sup>78, 79</sup> observaram também que o grau de remoção de NO depende principalmente da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ ; a cinética das reações de redução de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  por  $\text{HSO}_3^-$  com

\* Coichev, N., 1989, resultados não publicados

coexistência de EDTA, bem como a oxidação de Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> por NO na presença de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> foi estabelecida.

Estudos cinéticos detalhados com proposição de mecanismo foram efetuados no sistema Fe(II)/Fe(III)/EDTA<sup>84</sup>. O comportamento de oxirredução dos complexos contendo sulfito como ligantes e produzidos na ausência e na presença de oxigênio também foi estudado. A reação apresenta forte dependência da concentração de oxigênio e os principais produtos de oxirredução são sulfato e [Fe<sup>II</sup>(EDTA)]<sup>2-</sup>, o qual é rapidamente reoxidado a [Fe<sup>III</sup>(EDTA)]<sup>-</sup> na presença de oxigênio. Várias possibilidades<sup>84</sup> para o mecanismo são apresentadas e discutidas.

O conhecimento do mecanismo de auto-oxidação catalisada por íons metálicos de transição auxilia na otimização dos parâmetros para a remoção de gases em processos industriais. É necessário um melhor conhecimento da cinética dessas reações de oxirredução para calcular a velocidade de regeneração do quelato metálico e também para controlar os produtos da reação ajustando as condições de operação.

## AUTO-OXIDAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE TRANSIÇÃO INDUZIDA POR S(IV)

Grande parte dos trabalhos citados nos itens anteriores foram resultados de estudos realizados acompanhando-se a diminuição ou o aumento da concentração de S(IV) ou S(VI), respectivamente. Em sua maioria, os experimentos foram feitos em condições de concentração de S(IV) relativamente elevada quando comparada com o íon metálico catalisador (Tabela 1).

Estudos em meio complexante, por exemplo N<sub>3</sub><sup>-</sup>, cyclam (1,4,8,11-tetraazociclotetradecano) e tetraglicina, citados a seguir, possibilitaram elucidar o mecanismo da reação de oxidação de S(IV), na presença de oxigênio e íons metálicos. Nesses experimentos foi acompanhada a variação da concentração do íon metálico em diferentes estados de oxidação. Para tanto foi necessária a correlação de estudos cinéticos e termodinâmicos, envolvendo o conhecimento das constantes de equilíbrio e do potencial de oxirredução dos complexos dos íons metálicos envolvidos.

Como tanto o S(IV) quanto o íon metálico são oxidados simultaneamente na presença de oxigênio pode-se fazer referência a esses estudos, também, como a auto-oxidação do íon metálico (M<sup>n+</sup>) como será abordado nesse item.

### Estudos do Mecanismo da Reação

Muitos estudos se referem ao efeito de íons metálicos na forma de aquo complexos, enquanto outros tem investigado o efeito de quelatos<sup>38, 84-87</sup>.

O potencial de oxirredução de um sistema envolvendo íons metálicos é modificado quando esses íons são coordenados por diferentes ligantes. O desenvolvimento de novos métodos de determinações espectrofotométricas de íons metálicos e agentes complexantes, bem como determinações potenciométricas tem sido possível através do emprego de novos sistemas envolvendo oxirredução e baseados no efeito do ligante<sup>88</sup>.

Nos trabalhos realizados por Coichev e van Eldik<sup>89</sup> foi possível efetuar medidas em condições experimentais tais que a concentração de S(IV) foi mantida baixa (10<sup>-5</sup> a 10<sup>-4</sup> mol/L) relativamente ao íon metálico (10<sup>-3</sup> a 10<sup>-1</sup> mol/L) Fe(II), Co(II) e Mn(II).

Nestas condições foi possível monitorar espectrofotometricamente o aumento da concentração do íon metálico no estado de oxidação (III). Acompanhou-se a variação da absorvância no comprimento de onda no qual a absorvância devido ao íon metálico no estado de oxidação (III) é máxima.

No caso dos íons Fe(II)/Fe(III) as medidas foram realizadas em meio aquoso<sup>22,90</sup>. Nos estudos realizados com Co(II) e Mn(II) empregou-se o meio de azoteto. Os complexos de Co(III)/N<sub>3</sub><sup>-</sup> e Mn(III)/N<sub>3</sub><sup>-</sup> apresentam elevada absorvância molar em 365 e 427 nm, respectivamente<sup>91-94</sup>.

Os resultados obtidos nos estudos realizados para os sistemas: Co(II)/Co(III)/N<sub>3</sub><sup>-</sup><sup>92, 94</sup> Mn(II)/Mn(III)/N<sub>3</sub><sup>-</sup><sup>94</sup> e Fe(II)/Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sup>22,90</sup>, permitiram que algumas conclusões sobre as etapas de auto-oxidação de íons metálicos induzida por S(IV) pudessem ser esclarecidas. Nesse mecanismo proposto, encontram-se também as possíveis reações subsequentes conforme dados da literatura.

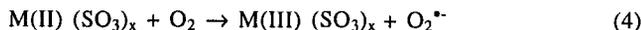
### Esquema 1

Mecanismo sugerido para a auto-oxidação de íons metálicos de transição induzida por S(IV)<sup>93</sup>.

Início (na ausência de M(III) adicionado)

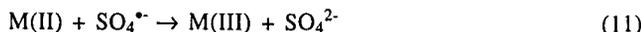
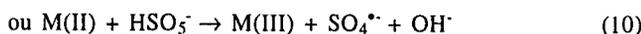
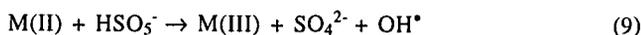
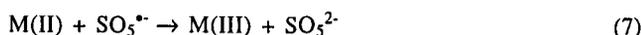
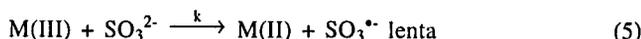


ou pela formação de complexos com sulfito

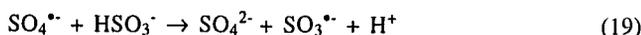
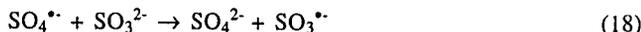
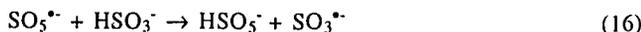
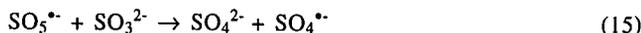
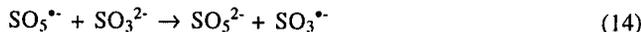
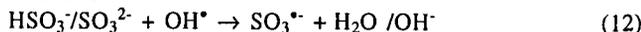


ou traços de Fe(III) como impurezas (eq. 31)

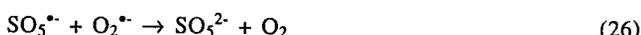
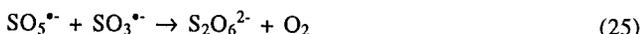
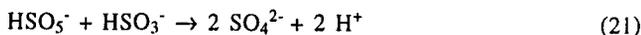
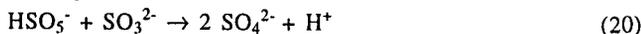
Autocatálise

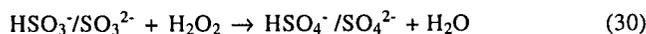


Propagação da Cadeia



Formação dos Produtos / Término da Cadeia





M = complexos de Co(II)/Co(III)/N<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mn(II)/Mn(III)/N<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ni(II)/Ni(III)/cyclam, Co(II)/Co(III)/TRIS e Fe(II)/Fe(III)/H<sub>2</sub>O

Dos estudos que levaram à proposta do mecanismo esquematizado ficou claro que a oxidação de S(IV), com geração de radicais, inicia-se em presença de íons metálicos no estado de oxidação (III) (M(III)), mesmo que em baixíssimas concentrações (eq. 5).

Se o íon metálico está presente inicialmente no estado de oxidação (II) (M(II)) este pode ser oxidado espontaneamente pelo oxigênio ou por reação com o meio complexante (por exemplo HN<sub>3</sub> no caso de Co(II)/Co(III)/N<sub>3</sub><sup>-</sup> e Mn(II)/Mn(III)/N<sub>3</sub><sup>-</sup>) (eq. 3 e 4).

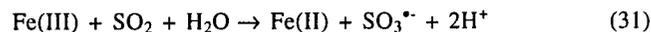
A oxidação espontânea de M(II) por oxigênio (eq. 3) pode ser termodinamicamente favorável (Fe(II)/H<sub>2</sub>O) e dependerá do potencial de redução E<sup>o</sup><sub>M(III)/M(II)</sub>, natureza do ligante complexado ao íon metálico, estabilidade do complexo formado e da acidez do meio.

A dependência com a acidez do meio pode ser explicada pelo potencial de oxirredução do O<sub>2</sub><sup>95</sup>, permitindo a sua redução pelas diferentes espécies de S(IV) (SO<sub>2</sub>, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) e pela estabilidade dos complexos com o íon metálico. Estudos revelaram que SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> é mais facilmente oxidado pelo O<sub>2</sub> que HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Para exemplificação pode-se considerar o sistema Ni(II)/Ni(III)/cyclam em pH igual a zero. O potencial de redução E<sup>o</sup> ([Ni(cyclam)]<sup>3+/2+</sup>) é 0,97 V (vs. E.P.H.)<sup>87, 96</sup> portanto, a oxidação espontânea de [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup> por oxigênio é termodinamicamente favorável (E<sup>o</sup>(O<sub>2</sub>/H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O) = 1,23 V). Entretanto, o oxigênio reage lentamente no processo de oxidação visto que a sua redução ocorre em várias etapas envolvendo um total de quatro elétrons<sup>95</sup>. Desta maneira a oxidação espontânea de Ni(II)/cyclam por oxigênio é difícil pois não é um processo simultâneo.

Portanto, pode-se supor que a auto-oxidação de [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup> induzida por S(IV), na ausência de [Ni(cyclam)]<sup>3+</sup>, pode ser devida especialmente a traços de Fe(III) presentes como impurezas nos reagentes químicos utilizados. É difícil excluir concentrações traços de Fe(III) até mesmo na água altamente purificada (deionizada pelo sistema MilliQ). Análises prévias mostraram que Fe(III) pode estar presente na faixa de concentração de (0,8 - 5) x 10<sup>-8</sup> mol L<sup>-1</sup><sup>29</sup>.

Se Fe(III) está presente, ele reage com S(IV) gerando radicais sulfito, os quais rapidamente formam radicais peroximonsulfato por reação com o oxigênio:



O radical SO<sub>5</sub><sup>•-</sup>, fortemente oxidante, pode então oxidar outro íon metálico M(II), complexado ou não, também presente em solução em concentração relativamente maior que a de íons ferro.

Outros estudos, em meio fortemente básico (pH>11), propõem a geração de SO<sub>5</sub><sup>2-</sup> através da reação<sup>47, 48</sup>:



No Esquema 1, o M(III) reage com SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> gerando o radical SO<sub>3</sub><sup>•-</sup>, que reagindo com oxigênio dá origem ao radical SO<sub>5</sub><sup>•-</sup>, fortemente oxidante. A sequência de reações mostra o efeito autocatalítico e o importante balanço da concentração de S(IV) e O<sub>2</sub>.

Os valores de constantes de velocidade observadas (k<sub>obs</sub>) obtidas para a reação de auto-oxidação de Ni(II) e para a redução de Ni(III)<sup>97</sup>, apresentaram valores concordantes, dentro do erro experimental. Esse fato, somado à existência de um período de indução na auto-oxidação de Ni(II), indicou que a etapa determinante da auto-oxidação induzida do íon metálico é a redução do íon metálico no estado de oxidação (III) (eq. 5), quando este se encontra em níveis de concentrações baixíssimas. As reações subsequentes são muito rápidas e não afetam as cinéticas observadas mas afetam a estequiometria da reação.

A extensão do período de indução é função da concentração inicial de Ni(III) e S(IV) presentes na solução. Isso indica que, em meio contendo oxigênio, uma baixa concentração de M(III), resultante da oxidação de M(II), é necessária para iniciar um ciclo catalítico, cuja extensão depende de um balanço crítico entre as concentrações relativas de S(IV) e oxigênio.

A influência da concentração inicial de M(III) no período de indução pode ser claramente evidenciada tomando-se como exemplo o sistema Ni(II)/cyclam<sup>97,98</sup>. A concentração inicial de [Ni(cyclam)]<sup>3+</sup> tem grande influência no período de indução. A Figura 1 representa as variações de absorbância em 308 nm em função do tempo para as concentrações iniciais de [Ni(cyclam)]<sup>3+</sup> indicadas. Nesses experimentos, em que a concentração inicial de S(IV) foi mantida constante e adicionaram-se pequenas quantidades iniciais crescentes de [Ni(cyclam)]<sup>3+</sup> (0,8 - 3,4) x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, observa-se que o período de indução diminui à medida que a concentração de Ni(III) aumenta, tornando a reação mais rápida. Obviamente, o período de indução existe porque algum Ni(III) deve ser formado para iniciar um processo em cadeia, o qual requer a participação do S(IV).

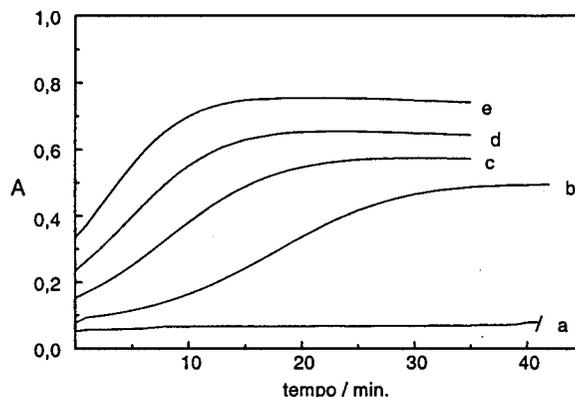


Figura 1. Absorbância a 308 nm em função do tempo durante a adição de [Ni(cyclam)]<sup>3+</sup> a uma solução de [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup> saturada com oxigênio puro. Condições: [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup> = 6,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>; [cyclam] = 6,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>; [S(IV)]<sub>i</sub> = 2,0 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>; [HClO<sub>4</sub>] = 1,0 mol L<sup>-1</sup>; [Ni(cyclam)]<sub>i</sub><sup>3+</sup> = a) zero; b) 8,0 x 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>; c) 1,8 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>; d) 2,4 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>; e) 3,4 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>; T = 25,0°C; b = 0,88 cm<sup>97</sup>.

A adição de pequenas quantidades de íon metálico (Figura 1) na forma oxidada, [Ni(cyclam)]<sup>3+</sup>, aumenta a velocidade da reação, indicando que a participação do Ni(III) ocorre em etapa determinante da velocidade e que trata-se de um processo autocatalítico, ou seja, que a reação é acelerada pelo próprio produto da reação.

O período de indução observado na reação de auto-oxidação de M(II) pode então ser explicado, indicando que o produto da reação, M(III), participa do processo autocatalítico<sup>91, 93, 99</sup>. Conclusões análogas foram obtidas para Co(II)/Co(III)/N<sub>3</sub><sup>-</sup><sup>93</sup>.

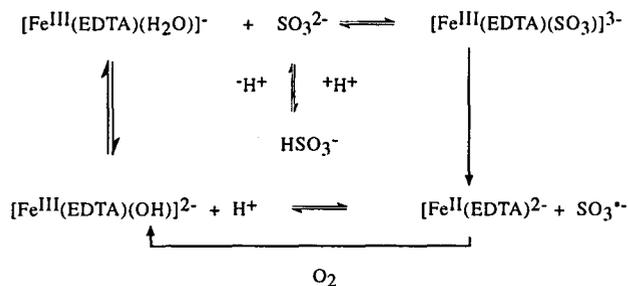
Assim, partindo-se inicialmente de uma solução contendo íons metálicos de Fe(II), Mn(II), Co(II) e Ni(II) foi possível observar o aumento da velocidade da auto-oxidação desses íons

pela adição de S(IV). Simultaneamente à oxidação do íon metálico ocorre o consumo de oxigênio e a oxidação de S(IV) a S(VI). Neste caso, o S(IV) induz a auto-oxidação do íon metálico<sup>23,100</sup>.

Dentro desse mecanismo pode-se concluir que, ao contrário do que fizeram certos autores (Tabela 2), não podem ser comparadas as eficiências catalíticas de íons metálicos com diferentes estados de oxidação, por exemplo Fe(III) e Co(II), uma vez que a reação de auto-oxidação de íons metálicos de transição induzida por S(IV) não ocorre em uma única etapa. A reação de iniciação do processo envolve o íon metálico no estado de oxidação (III), sendo essa a etapa determinante do processo, controlada pela natureza e concentração dos íons M(III) e sua habilidade para produzir os radicais sulfito  $\text{SO}_3^{\cdot-}$ .

A concentração de íons  $\text{H}^+$ , além de influir na distribuição das espécies de S(IV) presentes em solução, também terá influência nas espécies complexas envolvendo  $\text{OH}^-$ , como por exemplo com os íons Fe(II)/(III) ou Mn(II)/(III), alterando em grande extensão o potencial de oxirredução das espécies.

Estudos cinéticos detalhados<sup>84</sup> com proposição de mecanismo foram feitos para o sistema Fe(III)/EDTA/S(IV). O comportamento de oxirredução dos sulfito-complexos produzidos na ausência e presença de oxigênio também foi estudado. O EDTA é um ligante hexadentado no entanto há evidências de que ocorre a formação do complexo com número de coordenação sete  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ , com uma estrutura bipirâmide-pentagonal<sup>84</sup>. Inicialmente forma-se o complexo  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})(\text{SO}_3)]^{3-}$ , cuja concentração é controlada pela concentração do sulfito e pelo pH da solução. A decomposição do  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})(\text{SO}_3)]^{3-}$  é fortemente dependente da concentração de oxigênio. Segundo os autores, o processo ocorre de tal modo que há uma transferência de elétron intramolecular durante a qual Fe(III) é reduzido a Fe(II) e  $\text{SO}_3^{2-}$  é oxidado a  $\text{SO}_3^{\cdot-}$ , conforme Esquema 2<sup>84</sup>.



O  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})]^{2-}$  produzido é bastante sensível ao  $\text{O}_2$  e é rapidamente oxidado a  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})]^-$ .

Estudos semelhantes foram realizados para os sistemas Ru(III)/EDTA/S(IV)<sup>101</sup>, Fe(III)/tetraetilenopentamina/S(IV)<sup>102</sup> e Mn(III)/cydta/S(IV)<sup>85,103</sup>. Em todos os casos foi evidenciado que o M(III) reage com o S(IV) produzindo o radical  $\text{SO}_3^{\cdot-}$ , que posteriormente se dimeriza formando  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  ou se oxida formando  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Estudo recente, do sistema Fe(III)/S(IV), feito por Brandt e van Eldik<sup>24</sup> mostrou que a concentração de  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  formada depende somente do valor inicial do pH da solução. A concentração de oxigênio e a adição de um segundo íon metálico (efeito sinérgico) não tiveram influência na concentração de  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  formado.

#### Efeito Sinérgico na Reação de Auto-oxidação de Íons Metálicos de Transição Induzida por S(IV)

Vários trabalhos<sup>104-110</sup> apresentam dados revelando que a presença simultânea de dois íons metálicos tem um efeito catalítico mais acentuado na oxidação de S(IV).

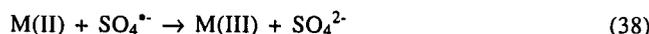
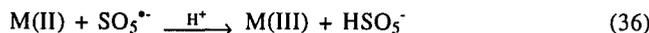
O efeito sinérgico de dois íons metálicos de transição ( $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ) durante a oxidação de óxidos de S(IV) foi primeiramente descrito por Titoff<sup>8</sup>.

A Tabela 3 apresenta alguns trabalhos sobre o efeito sinérgico na oxidação de óxidos de S(IV). A divergência dos resultados nessa tabela pode ser explicada pelas condições experimentais empregadas quanto à concentração relativa dos metais e quanto ao estado inicial de oxidação dos íons metálicos que compõem a mistura.

Coichev *et al*<sup>104</sup> estudaram o efeito sinérgico do íon Mn(II) sobre a auto-oxidação de Fe(II) e Co(II) em meio de azoteto induzida por sulfito. O Mn(II) tem um significativo efeito catalítico, mas o efeito sinérgico realmente ocorre na presença de Co(III) ou Fe(III). É sugerido que esses íons metálicos podem oxidar o Mn(II) a Mn(III), o qual rapidamente oxida sulfito a radicais sulfito. Os radicais  $\text{SO}_3^{\cdot-}$  iniciam o processo de auto-oxidação via formação de  $\text{SO}_5^{\cdot-}$  e  $\text{HSO}_5^-$ .

Pezza e Coichev<sup>97,98</sup> estudaram o efeito sinérgico do Co(III) e do Mn(II) sobre a reação de auto-oxidação de  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$  induzida por óxidos de S(IV). A ocorrência de sinergismo, nos dois casos, foi revelada pela determinação da constante de velocidade individual na ausência e na presença de quantidades variáveis de Co(III) ou Mn(II). Em ambos os casos constatou-se a ocorrência de efeito sinérgico positivo, sendo que o Co(III) é mais eficiente do que o Mn(II) por encontrar-se em estado de oxidação mais elevado.

Na interpretação do efeito sinérgico na reação de auto-oxidação de óxidos de S(IV) devem ser consideradas etapas básicas do mecanismo proposto como abaixo<sup>93,104</sup>:



onde M e M' são íons metálicos diferentes, por exemplo Fe e Mn ou Co e Mn.

O efeito sinérgico pode ser explicado em termos de "capacidade" do íon metálico, no estado de oxidação mais elevado, de oxidar a espécie S(IV) (Eq. 34) iniciando a formação do radical  $\text{SO}_3^{\cdot-}$ . Se M' é o 2º íon metálico e M o íon metálico catalisador em estudo, o efeito sinérgico dependerá da velocidade relativa (de M ou M') das reações descritas pelas etapas (34) e (36) a (38), uma vez que a etapa (35) é muito rápida. Dessa maneira, M' participa da etapa (34) gerando o radical  $\text{SO}_3^{\cdot-}$ , e M participa das etapas (33) e (36) a (38).

Como S(IV) é o agente redutor, para iniciar a auto-oxidação de M(II) induzida por S(IV), é necessária a existência, mesmo em baixas concentrações, do íon metálico no estado de oxidação mais elevado. A concentração inicial de M(III) pode ser muito baixa devido à oxidação espontânea de M(II) pelo oxigênio dissolvido.

Vários autores tem reportado esses efeitos na literatura (Tabela 3). A mistura de Mn(II) e Fe(III) ou Fe(II) tem sido a mais estudada.

O estudo interpretativo dessas reações com proposição de mecanismo, bem como a investigação do efeito sinérgico do Mn(II) no aumento da velocidade dessa reação<sup>104</sup> propiciou a otimização do método de determinação de S(IV) em água de chuva utilizando a reação de auto-oxidação de Co(II)/ $\text{N}_3^-$  e Co(II)/TRIS<sup>111</sup>. Ficou esclarecido que o Mn(II) tem um importante papel nas reações catalisadas e deverá estar presente para eliminar o período de indução e aperfeiçoar a sensibilidade.

**Tabela 3.** Efeito sinérgico devido à combinação da presença de dois íons como catalisadores da reação de auto-oxidação de S(IV). Estudos em meio aquoso, não complexante.

Catalisadores	Efeito	Referência
Fe <sup>3+</sup> /Cu <sup>2+</sup>	observado, influência de Fe <sup>2+</sup>	105
Fe <sup>2+</sup> /Mn <sup>2+</sup>	observado, Fe <sup>2+</sup> é oxidado a Fe <sup>3+</sup> cataliticamente ativo	35
Fe <sup>3+</sup> /Cu <sup>2+</sup>	observado	106
Fe <sup>3+</sup> /Mn <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> /Ni <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> /Cr <sup>3+</sup>	não observado	106
Fe <sup>3+</sup> /Mn <sup>2+</sup>	observado	107
Fe <sup>3+</sup> /Co <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> /Cu <sup>2+</sup> Mn <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup>	não observado	108
Fe <sup>3+</sup> /Mn <sup>2+</sup>	observado, influência de pH	108
Fe <sup>2+</sup> /Cu <sup>2+</sup>	não observado	20
Mn <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> Mn <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup> Mn <sup>2+</sup> /Ni <sup>2+</sup> Mn <sup>2+</sup> /Cu <sup>2+</sup>	observado	39
Fe <sup>3+</sup> /Mn <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> /Cu <sup>2+</sup>	observado	40
Mn <sup>2+</sup> /Cu <sup>2+</sup>	observado, inibição por Cu <sup>2+</sup>	40
Fe <sup>3+</sup> /Mn <sup>2+</sup>	observado, influência de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e força iônica	109
Fe <sup>3+</sup> /Mn <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> /Mn <sup>2+</sup> /Pb <sup>2+</sup>	observado	110
Fe <sup>3+</sup> /Mn <sup>2+</sup>	observado, sem influência de Mn <sup>3+</sup>	29
Fe <sup>2+</sup> /Mn <sup>2+</sup>	observado	104
Co <sup>2+</sup> /Mn <sup>2+</sup>	observado <sup>a</sup>	104
Fe <sup>3+</sup> /Mn <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> /Co <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> /Ni <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> /Cr <sup>3+</sup>	observado	3
Ni <sup>2+</sup> /Mn <sup>2+</sup> Ni <sup>2+</sup> /Co <sup>3+</sup>	observado <sup>b</sup>	97

a - meio contendo azoteto

b - meio contendo cyclam

Outros estudos<sup>112-115</sup> sobre o efeito da inibição da atividade catalítica do íon metálico, isto é, a ocorrência de efeito sinérgico negativo, foram observados em meio contendo quelantes.

Lim *et al*<sup>112</sup> estudaram os efeitos dos agentes quelantes 1,10-fenantrolina nas reações de auto-oxidação de S(IV) catalisadas por Fe(II) e Mn(II). No caso do Mn(II) o ligante 1,10-fenantrolina tem um efeito inibidor maior que o EDTA, provavelmente devido à formação de complexos binucleares. Já o EDTA tem um maior efeito inibidor sobre o catalisador Fe(II). O complexo Fe(II)/EDTA é reativo e em presença de oxigênio é rapidamente oxidado a Fe(III)/EDTA, bastante estável. O efeito inibidor desses agentes quelantes está relacionado com a ocupação dos sítios de coordenação do catalisador e não apenas com a mudança no potencial de oxirredução do íon metálico devido à complexação<sup>84</sup>.

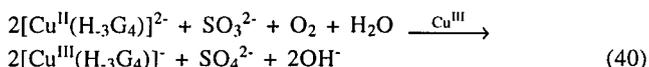
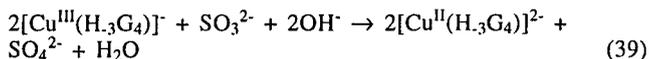
O efeito inibidor de agentes fenólicos antioxidantes<sup>113</sup> como fenol, hidroquinona, resorcinol, pirocatecol, fluoroglucinol e pirogalol na ação catalítica de Mn(II), Fe(II) e Cu(II) está relacionado com o potencial redox do inibidor. O inibidor nesse caso pode participar de reações com radicais, quebrando então a cadeia (sequência) de reações.

A presença de aminas, como monoetanolamina, etilenodiamina, trietanolamina, tris(hidroxi metil)aminometano e até mesmo EDTA mostraram-se favoráveis à estabilização de sulfito em solução devido à formação de um aducto do tipo R-NH<sub>2</sub>.SO<sub>3</sub><sup>2-</sup><sup>114,115</sup>.

#### *Processo Cíclico de Reações de Oxirredução do Íon Metálico de Transição*

Um aspecto importante, que tem recebido pouca atenção até o momento, refere-se à questão de como a espécie reduzida do metal é reoxidada a fim de completar o ciclo catalítico.

Anast e Margerum<sup>86</sup> foram um dos primeiros a relatar a evidência de um processo cíclico de reação de oxirredução no sistema Cu(III)/tetraglicina/S(IV). Este processo foi demonstrado utilizando-se o sistema Cu(III/II) complexado com tetraglicina. Os íons Cu(III) reagem rapidamente com sulfito produzindo Cu(II) e SO<sub>3</sub><sup>-</sup> e, na presença de oxigênio, o Cu(III) formado catalisa a reação de auto-oxidação do S(IV) regenerando Cu(II), segundo as reações globais<sup>86</sup>:



Behra e Sigg<sup>116</sup> relataram evidências de um ciclo catalítico de reações de oxirredução considerando a oxidação do íon Fe(II) pelo oxigênio, em gotículas de água atmosférica. Outros trabalhos também sugerem a presença de um ciclo de oxirredução para o sistema Fe(II)/Fe(III)<sup>22, 117</sup>.

Um ciclo de reações de de oxirredução envolvendo M(II)/M(III) pode ser representado pelas reações (5) a (11). O oxigênio é consumido durante a oxidação induzida (6), com subsequente formação de sulfato como produto principal<sup>100, 118, 119</sup>.

Se o oxigênio dissolvido estiver em excesso com relação ao S(IV), o processo de auto-oxidação de M(II) ocorre. Assim, que todo oxigênio tiver sido consumido, e existindo ainda S(IV) em solução, ocorrerá a redução do M(III) formado, conforme a reação:



A introdução de oxigênio reinicia a oxidação de M(II) se ainda existir S(IV) em solução. Tal ciclo de oxirredução se mantém até que todo S(IV) ou O<sub>2</sub> tiver sido totalmente consumido.

O ciclo de oxirredução foi observado para os sistemas com Co(II)/Co(III)/N<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mn(II)/Mn(III)/N<sub>3</sub><sup>-</sup>, Fe(II)/Fe(III), Ni(II)/cyclam e Ni(OH)<sub>2</sub>/Ni(OH)<sub>3</sub> estudados por Coichev e colaboradores<sup>90,93,94,97,98</sup>, resultando em um experimento demonstrativo<sup>48, 120</sup>.

Para os sistemas Co(II)/Co(III)/N<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mn(II)/Mn(III)/N<sub>3</sub><sup>-</sup> e Ni(OH)<sub>2</sub>/Ni(OH)<sub>3</sub> a demonstração é especialmente interessante pois os complexos de Co(III) e Mn(III) são intensamente coloridos, castanho, quando comparados com Co(II) e Mn(II). Igualmente para Ni(OH)<sub>2</sub>, verde, e Ni(OH)<sub>3</sub>, preto. Em condições de excesso de S(IV) com relação a O<sub>2</sub> ocorre a intensificação da cor da solução devido à formação de M(III), seguida de descoloração devido à redução de M(III). Agitado-se a solução, em presença de ar, a concentração de oxigênio é restabelecida e o ciclo de de oxirredução é reiniciado<sup>48, 120</sup>.

No caso do sistema Ni(II)/cyclam o ciclo de oxirredução é facilmente observado acompanhando-se (espectrofotometricamente) a variação de absorbância em 308 nm (pico de máxima absorção do [Ni(cyclam)]<sup>3+</sup>) em função do tempo, paralelamente à variação da concentração de oxigênio (por detecção amperométrica empregando-se eletrodo de platina com membrana seletiva a oxigênio) em função do tempo, após a adição de S(IV) a [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup>. Um ciclo de reações de de oxirredução envolvendo Ni(II)/Ni(III) pode ser representado pela Figura 2<sup>97</sup>.

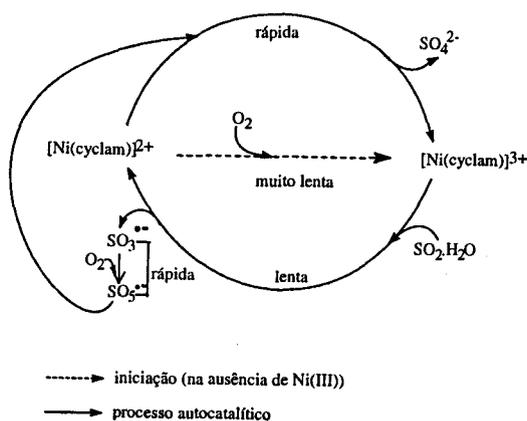


Figura 2. Ciclo de reações de oxirredução para o sistema Ni(II/III)/cyclam<sup>97</sup>.

O oxigênio é consumido durante a oxidação induzida, com subsequente oxidação de sulfito a sulfato (como produto principal). Se o S(IV) estiver em excesso com relação ao oxigênio dissolvido, o Ni(III) é formado. Assim que todo oxigênio tiver sido consumido, existindo ainda S(IV), ocorrerá então a redução do Ni(III) formado. Havendo ainda S(IV) em solução, a introdução de oxigênio reinicia a oxidação do Ni(II).

O mesmo processo pode ser demonstrado considerando-se o sistema Fe(II)/Fe(III)/H<sub>2</sub>O, sendo necessário acompanhar a reação com um espectrofotômetro, pois o pico de absorção do Fe(III) ocorre a 300 nm<sup>90</sup>. A inclusão da etapa de auto-oxidação induzida por sulfito no ciclo redox do ferro sob condições atmosféricas foi essencial para a compreensão do importante papel representado pelos íons metálicos no processo de oxidação atmosférico.

Um esquema do ciclo catalítico de íons ferro (III) durante a oxidação de S(IV) pelo oxigênio está representado na Figura 3, ressaltando os possíveis produtos dos diversos compostos de S, a variação do estado de oxidação do íon metálico e a importância da realimentação com O<sub>2</sub> para que o ciclo se complete.

Experimentos também foram realizados acompanhando-se a variação da concentração de oxigênio, efetuando-se medidas amperométricas com eletrodo de platina recoberto com membrana seletiva a oxigênio<sup>98, 100, 118</sup>. Foi possível efetuar experimentos em paralelo, através de medidas espectrofotométricas e amperométricas, comprovando o mecanismo proposto.

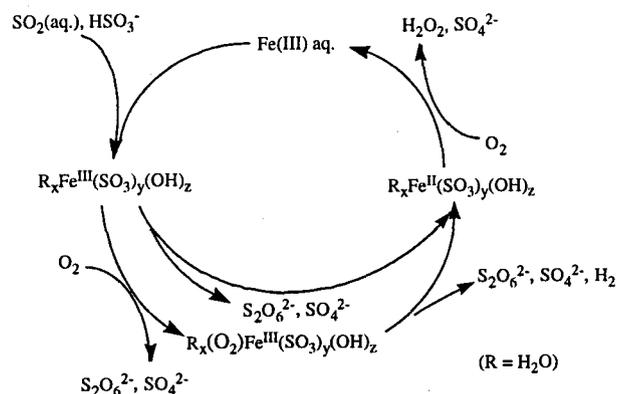


Figura 3. Ciclo catalítico do ferro (III) durante a auto-oxidação de S(IV)<sup>21</sup>.

### Métodos Analíticos Alternativos para Determinação de S(IV) Baseados na Auto-oxidação de Íons Metálicos

Em presença de um agente complexante adequado pôde-se acompanhar espectrofotometricamente a formação do íon metálico no estado de oxidação (III), o que propiciou o desenvolvimento de métodos analíticos alternativos para a determinação de S(IV). É particularmente interessante o uso de um ligante cujos espectros de absorção dos complexos formados com o íon metálico, nos diferentes estados de oxidação, sejam bem distintos.

Os estudos iniciais da oxidação de complexos de Co(II)/N<sub>3</sub><sup>-</sup> induzida por óxidos de S(IV) foram realizados por Senise<sup>121</sup>, com a elaboração de uma prova de toque para íons sulfito. Esse trabalho abriu perspectivas para novos estudos, delineados por diferentes objetivos e originando diversas publicações dentre as quais destaca-se o estudo da viabilidade do uso desse método para a determinação de S(IV) em água de chuva e ar<sup>91, 99, 122, 123</sup>. Nesses trabalhos a concentração inicial de S(IV) é diretamente proporcional à concentração de Co(III) formado. Sendo a absorvidade molar do complexo de Co(III)/N<sub>3</sub><sup>-</sup> elevada ( $\epsilon = 22.000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ), o método é bastante sensível.

Uma publicação recente<sup>111</sup> relata resultados de estudos mostrando que, em soluções aquosas de tris (hidroximetil)

aminometano (tampões de TRIS/HTRIS<sup>+</sup>), Co(II) é lentamente oxidado a Co(III) pelo oxigênio dissolvido. Essa oxidação é fortemente acelerada pela presença de S(IV), especialmente na presença de Mn(II). O conhecimento da composição dos complexos formados é de extrema importância no estudo dessa oxidação induzida, bem como para o desenvolvimento de métodos analíticos de determinação de S(IV) baseados nessa reação. O método vem sendo utilizado para determinação de S(IV) em SF<sub>6</sub> com a vantagem de evitar o uso de azoteto de sódio devido à sua toxicidade<sup>111</sup>.

A reação de oxidação do Mn(II) a Mn(III) induzida por S(IV) vem sendo utilizada na determinação de S(IV), em amostras de vinho, pelo método de espectrofotometria com injeção em fluxo<sup>124</sup>. Neste caso o Mn(III) formado reage com iodato formando iodo, sendo este determinado espectrofotometricamente.

## ESTUDOS DE CLIVAGEM DO DNA INDUZIDA POR S(IV)

A exposição humana a sulfito resulta de inalação de SO<sub>2</sub>, proveniente em grande parte de emissões industriais, e ingestão de SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (ou HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) presente como preservativo em alimentos, bebidas alcoólicas ou drogas. Efeitos tóxicos associados ao sulfito incluem a asma, podendo agir como mutagênico ou carcinogênico<sup>125, 126</sup>. Embora o mecanismo detalhado da toxicidade do sulfito não esteja totalmente esclarecido, vários estudos tem indicado os radicais SO<sub>3</sub><sup>•</sup>, SO<sub>4</sub><sup>•</sup> ou SO<sub>5</sub><sup>•</sup> como potenciais oxidantes de membranas celulares, proteínas e DNA<sup>3, 127</sup>. A geração desses radicais e oxidação de sulfito pode ser catalisada por complexos de metais de transição.

A auto-oxidação de sulfito por peptídeos de cobre e níquel tem mostrado envolver a formação de SO<sub>3</sub><sup>•</sup><sup>86, 128</sup>, com subsequente formação de radicais OH<sup>•</sup>, os quais tem um importante papel na clivagem genética induzida por sulfito. Visto que o radical SO<sub>3</sub><sup>•</sup> pode ser gerado no sistema celular por auto-oxidação e por oxidação de sulfito mediada por enzimas<sup>128</sup>, a possível interação de SO<sub>3</sub><sup>•</sup> com DNA parece ser importante no entendimento do mecanismo de danos celulares provocados por SO<sub>3</sub><sup>•</sup>. Por outro lado, outros estudos mais recentes<sup>129, 130</sup> mostraram a importância do radical SO<sub>4</sub><sup>•</sup> e do HSO<sub>5</sub><sup>•</sup> no mecanismo de clivagem do DNA causada pela auto-oxidação de sulfito na presença de complexos de Ni(II). A modificação de DNA e RNA promovida por vários complexos de Co(III), inclusive o Co(cyclam)Cl<sub>2</sub><sup>+</sup><sup>129</sup>, complexos de ligantes tetradentados com Co(II), Ni(II) e Cu(II)<sup>131</sup>, na presença de KHSO<sub>5</sub> também tem sido objeto de recentes estudos. Enquanto essas observações combinadas sugerem que SO<sub>4</sub><sup>•</sup> preferivelmente a SO<sub>3</sub><sup>•</sup> é responsável pela clivagem de DNA observada envolvendo peptídeos de níquel e sulfito, outros radicais (como SO<sub>5</sub><sup>•</sup> e HO<sup>•</sup>) também necessitam ser considerados.

Não obstante, vários estudos tenham sido desenvolvidos, o mecanismo da clivagem de DNA induzida por baixas concentrações de sulfito e consequentemente o mecanismo detalhado da toxicidade do sulfito ainda não foi completamente esclarecido sendo um campo de pesquisa promissor<sup>130, 132</sup>.

Os estudos realizados até o momento permitiram uma compreensão do ciclo de reações envolvidos na oxidação de S(IV) por oxigênio catalisada por vários íons metálicos de transição, envolvendo uma série de radicais.

A abrangência dos campos de interesse dessa linha de pesquisa tem aumentado ao longo dos últimos 80 anos. Nos meados de 1920 iniciaram-se os estudos em laboratório, em meio aquoso, contendo diferentes íons metálicos. A partir da década de 70 já se observam trabalhos na literatura efetuando-se extrapolações para as condições do meio ambiente (água e aerossol (partícula sólida)), seguido de estudos para proposta de remoção de S(IV) de gases industriais.

A partir de 1980 a combinação de estudos cinéticos com equilíbrios de formação de complexos permitiu acompanhar a

variação do estado de oxidação do íon metálico através de medidas espectrofotométricas, além da elucidação do mecanismo e desenvolvimento de método analítico alternativo para determinação de S(IV).

Mais recentemente, a partir do final da década de 80, em trabalhos na área de bioinorgânica combinados com formação de complexos, tendo peptídeos como ligantes, verificou-se a ocorrência de clivagem do DNA.

O desenvolvimento de técnicas mais sensíveis e equipamentos com tempo de resposta relativamente curto para o acompanhamento de propriedades físicas (tais como: absorvância, potencial eletroquímico, temperatura e condutividade), acoplados a computadores, permitiram monitorar as variações de concentração com o tempo ampliando a área de interesse desta pesquisa.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPESP pelo auxílio financeiro concedido.

## REFERÊNCIAS

1. Pasiuk-Bronikowska, W.; Bronikowski, T.; *Chem. Environ. Science* **1989**, *44*, 1361
2. Coichev, N.; van Eldik, R.; *New J. Chem.* **1994**, *18*, 123.
3. Brandt, C.; van Eldik, R.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 119.
4. Ermakov, A. N.; Poskrebyshev, G. A.; Pural, A. P.; *Kinet. Catal.* **1997**, *38*, 325
5. Middleton, P.; Kiang, C. S.; Mohnen, V. A.; *Atmos. Environ.* **1980**, *14*, 463.
6. Möller, D.; *Atmos. Environ.* **1980**, *14*, 1067.
7. Junge, C. E.; Ryan, T. G. *Q. J. R.; Met. Soc.* **1958**, *84*, 46.
8. Titoff, A.; *Z. Phys. Chem.* **1903**, *45*, 641.
9. Reinders, W.; Vlès, S. I.; *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* **1925**, *44*, 249.
10. Backstrom, H. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 1460.
11. Backstrom, H. J.; *Z. Phys. Chem.* **1934**, *25B*, 122.
12. Fuller, E. C.; Crist, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1644.
13. Chen, T.; Barron, C. H.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1972**, *11*, 466.
14. Duca, A.; Matei, F.; Ionescu, G.; *Talanta* **1980**, *27*, 917.
15. Hobson, D. B.; Richardson, P. J.; Robinson, P. J.; Hewitt, E. A.; Smith, I.; *J. Chem. Soc.; Faraday Trans.* **1986**, *82*, 869.
16. Pasiuk-Bronikowska, W.; Rudzinski, K. J.; Symposium '92 Eurotrac, p. 148, Garmisch - Partenkirchen 1992.
17. Brinblecombe, P.; Spedding, D. J.; *Atmos. Environ.* **1974**, *8*, 937.
18. Fuzzi, S.; *Atmos. Environ.* **1978**, *12*, 1439.
19. Huss, A.; Lim, P. K.; Eckert, C. A.; *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4224.
20. Sato, T.; Goto, T.; Okabe, T.; Lawson, F.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2082.
21. Kraft, J.; van Eldik, R.; *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2297, 2306.
22. Reddy, K. B.; van Eldik, R.; *Atmos. Environ.* **1992**, *26A*, 661.
23. Brandt, C.; Fábíán, I.; van Eldik, R.; *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 687.
24. Brandt, C.; van Eldik, R.; *Atmos. Environ.* **1997**, *31*, 4247.
25. Coughanowr, D. R.; Krause, F. E.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1965**, *4*, 61.
26. Huss, A.; Lim, P. K.; Eckert, C. A.; *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4229.
27. Ibusuki, T.; Barnes, H. M.; *Atmos. Environ.* **1984**, *18*, 145.
28. Berglund, J.; Elding, L. I.; "Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere", p. 295 (Borell, P.; Borell, P. M.; Seiler, W.; eds), SPB Academic, The Hague, 1991. [Proceedings of Eurotrac Symposium '90, Garmisch-Partenkirchen 1990].
29. Berglund, J.; Fronaeus, S.; Elding, L. I.; *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4527.

30. Connick, R. E.; Zhang, Y.; *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4613.
31. Yermakov, A. N.; Poskrebyshev, G. A.; Purmal, A. P.; *Prog. React. Kinet.* **1997**, *22*, 141.
32. Hegg, D. A.; Hobbs, P. V.; *Atmos. Environ.* **1978**, *12*, 241.
33. Calvert, J. G.; Fu Su; Bottenheim, J. W.; Strausz, O. P.; *Atmos. Environ.* **1978**, *12*, 197.
34. Bassett, H.; Parker, W. A.; *J. Chem. Soc.* **1951**, 1540.
35. Barrie, L.; Georgii, H. W.; *Atmos. Environ.* **1976**, *10*, 743.
36. Meyer, L.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20*, 3058.
37. Bracewell, J. M.; Gall, D.; Symposium on the Physical-Chemical Transformation of Sulfur Compounds in the Atmosphere and the Formation of Acid Smogs., Mainz, Alemanha 1967 [Proceedings].
38. Boyce, S. D.; Hoffmann, M. R.; Hong, P. A.; Moberly, L. M.; *Environ. Sci. Technol.* **1983**, *17*, 602.
39. Ulrich, R. K.; Rochelle, G. T.; Prada, R. E.; *Chem. Eng. Sci.* **1986**, *41*, 2183.
40. Reda, M.; *Water Sci. Technol.* **1988**, *20*, 45.
41. Ibusuki, T.; Ohsawa, M.; Takeuchi, K.; *Atmos. Environ.* **1990**, *24A*, 1325.
42. Grgic, I.; Hudnik, V.; Bizjak, M.; Levec, J.; *Atmos. Environ.* **1991**, *25A*, 1591.
43. Judeikis, H. S.; Stewart, T. B.; Wren, A. G.; *Atmos. Environ.* **1978**, *12*, 1633.
44. Vadjic, V.; Gentilizza, M.; Gomzi, Z.; *Staub* **1986**, *46*, 125.
45. Berresheim, H.; Jaeschke, W.; *J. Atmos. Chem.* **1986**, *4*, 311.
46. Leland, J. K.; Bard, A. J.; *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5076.
47. Devuyt, E. A. P.; Ettl, V. A.; Mosoiu; *Chemtech* **1979**, 426.
48. Moya, H. D.; Neves, E. A.; Coichev, N.; *J. Chem. Educ.* **1999**, no prelo.
49. Kraft, J.; van Eldik, R.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, *12*, 790.
50. Prinsloo, F. F.; Brandt, C.; Lepentsiois, V.; Pienaar, J. J.; van Eldik, R.; *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 119.
51. Hoather, R. C.; Goodeve, C. F.; *Trans. Faraday Soc.* **1934**, *30*, 1156.
52. Clarke, A. G.; Radojevic, M.; *Atmos. Environ.* **1987**, *21*, 1115.
53. Graedel, T. E.; Mandich, M. L.; Weschler, C. J.; *J. Geophys. Res. D: Atmos.* **1986**, *91*, 5205.
54. Guesten, H.; *Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems*; Jaeschke, W. Ed.; Springer-Verlag; Berlin, 1986; p. 567-592.
55. Haury, G.; Jordan, S.; Hofmann, C.; *Atmos. Environ.* **1978**, *12*, 281.
56. Chun, K. C.; Quon, J. E.; *Environ. Sci. Technol.* **1973**, *7*, 532.
57. Corn, M.; Cheng, R. T.; *J. Air Pollut. Control Assoc.* **1972**, *22*, 870.
58. Cohen, S.; Chang, S.; Markowitz, S. S.; Navarov, T.; *Environ. Sci. Technol.* **1981**, *15*, 14998.
59. Conte, C.; Devitofrancesco, G.; Di Castro, V.; *Atmos. Environ.* **1989**, *23*, 1939.
60. Cox III, X. B.; Linton, R. W.; Miguel, A. H.; Andrade, J. B.; *Atmos. Environ.* **1986**, *20*, 1139.
61. Prasad, D. S. N.; Rani, A.; Madnawat, P. V. S.; Bhargava, R.; *Mol Catalysis* **1991**, *69*, 393.
62. Eatough, D. J.; Major, T.; Ryder, J.; Hill, M.; Mangelson, N. F.; Eatough, N. L.; Hansen, L. D.; *Atmos. Environ.* **1978**, *12*, 263.
63. Matteson, M. J.; Stober, W.; Luther, H.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1969**, *8*, 677.
64. Cains, P. W.; Carabine, M. D.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1978**, *74*, 2689.
65. Stelson, A. W.; Seinfeld, J. H.; *Atmos. Environ.* **1982**, *16*, 983.
66. Jaeschke, W.; *Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems*; Jaeschke, W. Ed.; Springer-Verlag; Berlin 1986; p. 3-39
67. Cheng, R. T.; Corn, M.; Frohlinger, J. O.; *Atmos. Environ.* **1971**, *5*, 987.
68. Crump, J. G.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H.; *Atmos. Environ.* **1983**, *17*, 1277.
69. Dlugi, R.; *J. Aer. Sci.* **1983**, *14*, 292.
70. Arends, B. G.; Mallant, R. K. A. M.; van Wensveen, E.; Gouman, J. M.; A Fog Chamber for the Study of Chemical Reactions, Netherlands Energy Foundation, ECN-210, p. 3-33, 1988.
71. Gutberlet, H.; Patsch, B.; van Eldik, R.; Prinsloo, F. F.; *Power Plant Chemistry* 1993, Technische Vereinigung der Grosskraftwerksbetreiber Feedwater Conference, Essen, 1993.
72. Lepentsiois, V.; Prinsloo, F. F.; van Eldik, R.; Gutberlet, H.; *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.* **1996**, 2135.
73. Weisweiler, W.; Retzlaff, B.; Raible, L.; *Int. Chem Eng.* **1986**, *26*, 5/4.
74. Hirota, K.; Makela J.; Tokunaga, O.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 3362
75. Sada, E.; Kumazawa, H.; Kudo, I.; Kondo, T.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1980**, *19*, 377.
76. Sada, E.; Kumazawa, H.; Kudo, I.; Kondo, T.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1981**, *20*, 46.
77. Sada, E.; Kumazawa, H.; Kudo, I.; Kondo, T.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1982**, *21*, 771.
78. Sada, E.; Kumazawa, H.; Takada, Y.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1984**, *23*, 60.
79. Sada, E.; Kumazawa, H.; Hikosaka, H.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1986**, *25*, 386.
80. Sada, E.; Kumazawa, H.; Hikosaka, H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, *26*, 2016.
81. Chang, S. G.; Littlejohn, D.; Linn, S.; *Environ. Sci. Technol.* **1983**, *17*, 649.
82. Narita, E.; Sato, T.; Shioya, T.; Ikari, M.; Okabe, T.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1984**, *23*, 262.
83. Littlejohn, D.; Chang, S. G.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 10.
84. Dellert-Ritter, M.; van Eldik, R.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1037, 1045.
85. Bobba, V. M.; Giraudi, G.; Mentasi, E.; *Transition Met. Chem. (London)* **1988**, *13*, 256
86. Anast, J. M.; Margerum, D. W.; *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2319.
87. Linn Jr, D. E.; Dragan, M. J.; Miller, D. E.; *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4356.
88. Teshima, N.; Kawashima, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 1975.
89. Coichev, N.; *Tese de Livre Docência*, Instituto de Química, USP, São Paulo, 1994.
90. Reddy, K. B.; Coichev, N.; van Eldik, R.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 481.
91. Gebert, J.; Neves, E. A.; Klockow, D.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1988**, *331*, 260.
92. Coichev, N.; Reddy, K. B.; van Eldik, R.; "Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere", p. 312 (Borell, P.; Borell, P. M.; Seiler, W.; eds), SPB Academic, The Hague, 1991. [Proceedings of Eurotrac Symposium '90, Garmish-Partenkirchen 1990].
93. Coichev, N.; van Eldik, R.; *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2375.
94. Coichev, N.; van Eldik, R.; *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *185*, 69.
95. Sawyer, D. T.; *Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals*; Sawyer, D. T.; Ed.; Plenum Press; New York 1988; pp 131-148.
96. De Santis, G.; Fabbizzi, L.; Poggi, A.; Taglietti, A.; *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 134.
97. Pezza, H. R.; *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, USP, São Paulo 1997.
98. Pezza, H. R.; Coichev, N.; *J. Coord. Chem.* **1999**, *47*, 107.
99. Neves, E. A.; Coichev, N.; Gebert, J.; Klockow, D.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1989**, *335*, 386.
100. Brandt, C.; Coichev, N.; Hostert, E.; van Eldik, R.; *GIT* **1993**, *37*, 277.

101. Chatterjee, D.; Bajaj, H. C.; Hussain, A.; *J. Coord. Chem.* **1994**, *31*, 329.
102. Dash, A. C.; Patnaik, A. K.; Das, N.; *Indian J. Chem.* **1997**, *36A*, 268.
103. Chandrawat, U.; Prakash, A.; Mehrotra, R. N.; *Can J. Chem.* **1995**, *73*, 1531.
104. Coichev, N.; Reddy, K. B.; van Eldik, R.; *Atmos. Environ.* **1992**, *26A*, 2295.
105. Zeck, O. F.; Carlyle, D. W.; *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 34.
106. Dasgupta, P. K.; Mitchell, P. A.; West, P. W.; *Atmos. Environ.* **1979**, *13*, 775.
107. Altwicker, E. R.; Nass, K. K.; *Atmos. Environ.* **1983**, *17*, 187.
108. Martin, L. R.; SO<sub>2</sub>, NO and NO<sub>2</sub> Oxidation Mechanisms: Atmospheric Considerations, p. 63-100 (Calvert, J. G.; ed), Butterworth, Boston 1984 [Acid Precipitation Series - vol 3].
109. Martin, L. R.; Good, T. W. *Atmos. Environ.* **1991**, *Part A*, *25*, 2395.
110. Grgic, I.; Hudnik, V.; Bizjak, M.; Levec, J.; *Atmos. Environ.* **1992**, *26A*, 571.
111. Leite, H. M. S.; Coichev, N.; Neves, E. A.; *Anal. Let.* **1996**, *29*, 2587.
112. Lim, P. K.; Huss Jr.; A.; Eckert, C. A.; *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4233.
113. Jeu, K. K.; Alyea, H. N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 575.
114. Guekezian, M.; *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, USP, São Paulo 1996.
115. Guekezian, M.; Coichev, N.; Suárez-Iha, M. E. V.; Neves, E. A.; *Anal. Letters* **1997**, *30*, 1423.
116. Behra, P.; Sigg, L.; *Nature (London)* **1990**, *344*, 419.
117. Chen, S. M.; *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *249*, 143.
118. Brandt, C.; van Eldik, R.; Symposium '92 Eurotrac, p. 152, Garmisch-Partenkirchen 1992.
119. Novic, M.; Grgic, I.; Poje, M.; Hudnik, V.; *Atmos. Environ.* **1996**, *30*, 4191.
120. Coichev, N.; van Eldik, R.; Franz, D. A.; *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 767.
121. Senise, P.; *Mikrochim. Acta* **1957**, *5*, 640.
122. Neves, E. A.; Valdes, J.; Klockow, D.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1995**, *351*, 544.
123. Segundo, S. M. A.; Neves, E. A.; Klockow, D.; *Analyst* **1995**, *119*, 1075.
124. Silva, R. L. G. N. P.; Neves, E. A.; Silva, C. S.; Nóbrega, J. A.; *Flow Analysis VII*; Piracicaba, SP, 1997; PII-33.
125. Kawanishi, S.; Yamamoto, K.; Inoue, S.; *Biochem. Pharmacol.* **1989**, *38*, 3491.
126. Shi, X.; Mao, Y.; *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1994**, *205*, 141.
127. Neta, P. and Huie, R. E.; *Environ. Health Perspect.* **1985**, *64*, 209.
128. Shi, X.; Dalal, N.; Kasprzak, K. S.; *Environ. Health Perspect.* **1994**, *102*, 91.
129. Muller, J. M.; Zheng, P.; Rokita, S. E.; Burrows, C. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2320.
130. Muller, J. G.; Hickerson, R. P.; Ronelito, J. P.; Burrows, C. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1501.
131. McLachlan, G. A.; Muller, J. G.; Rokita, S. E.; Burrows, C. J.; *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *251*, 193.
132. Shi, X.; *J. Inorg. Biochem.* **1994**, *56*, 155.