
Universidad Nacional de La Plata



Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Química



Estudio del mecanismo y la cinética de degradación de contaminantes aromáticos empleando reacciones tipo Fenton, Electro-Fenton y Foto-Fenton

Director: Dr. Fernando S. García Einschlag

Daniela A. Nichela

Nichela, Daniela Alejandra

Estudio del mecanismo y la cinética de degradación de contaminantes aromáticos empleando reacciones tipo Fenton, Electro-Fenton y Foto-Fenton. - 1a ed. - La Plata : Universidad Nacional de La Plata, 2012.

E-Book.

ISBN 978-950-34-0786-8

1. Contaminantes. 2. Cinética. 3. Tesis. I. Título
CDD 531.113

Fecha de catalogación: 08/11/2011



A mis papás, por su apoyo eterno

A mi enano, por su cariño incondicional

A mis gatos, por su compañía permanente



"There is no knowledge that is no power"

Ralph W. Emerson

"Lo conocido es finito, lo desconocido es infinito, desde el punto de vista intelectual estamos en una pequeña isla en medio de un océano ilimitable de inexplicabilidad. Nuestra tarea en cada generación es recuperar algo más de tierra."

T.H. Huxley. 1887



Estudio del mecanismo y la cinética de degradación de contaminantes aromáticos empleando reacciones tipo Fenton, Electro Fenton y Foto Fenton

<u>Agradecimientos</u>	vii
<u>Capítulo 1: Introducción General</u>	1
1.1 Introducción a la problemática ambiental y tratamiento de aguas	1
1.2 Procesos Fenton y relacionados	6
1.3 Contaminantes orgánicos. Características generales	8
1.4 Objetivos	10
1.5 Bibliografía	11
Parte I: Degradación de Nitrobenceno	13
<u>Capítulo 2: Procesos Tipo Fenton con Fe(III) como catalizador</u>	15
2.1 Introducción	15
2.1.1. Nitrobenceno. Características generales	15
2.1.2. Química del Fe(III) en solución	17
2.1.2.1. Especiación del Fe(III) y sus efectos en la reactividad. Influencia del pH	17
2.1.2.2. Formación y descomposición de complejos de Fe(III) con H ₂ O ₂	18
2.2 Materiales y métodos	21
2.2.1. Reactivos	21
2.2.2. Determinaciones analíticas	21
2.2.2.1. Espectrofotometría UV-Vis	21
2.2.2.2. Extracción con isoctano	22
2.2.2.3. Determinación de Fe ²⁺	23
2.2.2.4. Determinación de H ₂ O ₂	24
2.2.2.5. Determinación de Carbono Orgánico Total (TOC)	25
2.2.2.6. HPLC	26
2.2.2.7. pH	27
2.2.2.8. Determinación de O ₂ disuelto	28
2.2.2.9. Tratamiento de datos mediante software KINESIM	28

2.3 Estudios cinéticos	29
2.3.1. Condiciones experimentales	29
2.3.2. Resultados y discusión	29
2.3.2.1. Comportamiento espectral	29
2.3.2.2. Perfiles cinéticos de NBE	31
2.3.2.3. Perfiles cinéticos de Fe(II) y H ₂ O ₂	32
2.3.2.4. Efecto de las concentraciones de reactivos sobre los perfiles cinéticos	32
2.3.2.5. Efecto de la temperatura	33
2.3.2.6. Efecto de la concentración de O ₂ disuelto	34
2.3.2.6.i. Efecto sobre la cinética de degradación de NBE	34
2.3.2.6.ii. Efecto sobre el grado de mineralización	36
2.3.2.7. Efecto las condiciones iniciales de NBE y H ₂ O ₂ sobre la cinética de consumo de O ₂	37
2.4 Intermediarios y productos de reacción	38
2.5 Efecto del agregado de distintos agentes a la mezcla de reacción	41
2.5.1 Scavengers de radicales OH	41
2.5.1.1. Metanol	41
2.5.1.2. NaCl	42
2.5.2. Comportamiento del hierro en presencia de aditivos en sistemas Fenton	42
2.5.2.1. Estabilidad de Fe(II) y Fe(III) en presencia de aditivos	43
2.5.2.2. Efecto de la presencia de aditivos en la cinética de reacción	43
2.6 Comparación con degradación de otros compuestos aromáticos por proceso tipo Fenton	45
2.7 Conclusiones	46
2.8 Bibliografía	48
<u>Capítulo 3: Análisis cinético de los perfiles autocatalíticos</u>	51
3.1 Introducción	51
3.2 Modelo simplificado para la fase lenta en procesos tipo-Fenton	52
3.2.1. Parámetros cinéticos para el análisis de los perfiles autocatalíticos	52
3.2.2. Análisis cinético estándar	58
3.2.3. Modelo cinético asociado a la fase lenta	62
3.3. Análisis semi-cuantitativo de los perfiles autocatalíticos	67
3.4. Conclusiones	70
3.5. Bibliografía	70

<u>Capítulo 4: Procesos Tipo Fenton con Cu(II) como catalizador</u>	73
4.1 Introducción	73
4.1.1. Cobre (II) como catalizador	73
4.2 Materiales y métodos	75
4.2.1. Reactivos	75
4.2.2. Determinaciones analíticas	75
4.3 Estudios cinéticos. Análisis comparativo con Fe(III)	75
4.3.1. Condiciones experimentales	75
4.3.2. Resultados	76
4.2.2.1. Efecto del Cu(II) sobre la cinética catalizada por Fe(III)	76
4.2.2.2. Comparación entre perfiles cinéticos utilizando Fe(III) y Cu(II)	78
4.3.2.3 Efecto del pH en la velocidad inicial de degradación de NBE	81
4.3.2.4 Efecto de la temperatura inicial sobre la cinética de degradación de NBE	82
4.3.2.5. Efecto de las concentraciones de reactivos sobre los perfiles cinéticos	85
4.4 Intermediarios y productos	91
4.5 Conclusiones	95
4.6 Bibliografía	96
 <u>Capítulo 5: Procesos Electroquímicos</u>	 99
5.1 Introducción	99
5.2 Materiales y métodos	101
5.2.1. Reactivos	101
5.2.2. Determinaciones analíticas	101
5.2.2.1. Equipamiento y sistema electrolítico	101
5.2.2.2. Espectrofotometría UV/Vis y métodos colorimétricos	103
5.3. Condiciones experimentales	103
5.4 Resultados	104
5.4.1. Estudios de electrogeneración de H ₂ O ₂ por métodos electroquímicos	104
5.4.1.1. Efecto del tipo de electrodo, electrolito soporte y suministro de O ₂ en la corriente generada	104
5.4.1.2. Efecto del potencial aplicado en la velocidad inicial de electrogeneración de H ₂ O ₂	105
5.4.1.3. Efecto de la concentración de electrolito soporte en la velocidadde degradación de NBE en procesos EF-H ₂ O ₂ -FeRe	107
5.4.1.4. Efecto de la concentración de O ₂ en la velocidad inicial de electrogeneración de H ₂ O ₂	108

5.4.2. Procesos electro Fenton (EF-FeRe y EF-CuRe)	109
5.4.2.1 Degradación de NBE por procesos electro Fenton usando Fe(III) como catalizador	109
5.4.2.1.i. Efecto de las condiciones iniciales ([Fe(III)], [H ₂ O ₂], [NBE], [O ₂])	111
5.4.2.2 Degradación de NBE por procesos electro Fenton usando Cu(II) como catalizador	114
5.4.2.2.i Efecto de la temperatura	115
5.5 Conclusiones	116
5.6 Bibliografía	118
Parte II: Degradación de derivados del ácido benzoico	119
<u>Capítulo 6: Caracterización de los derivados del ácido benzoico y sus complejos con Fe(III)</u>	121
6.1 Introducción	121
6.1.1. Acido benzoico y compuestos derivados	121
6.2 Materiales y métodos	123
6.2.1. Reactivos	123
6.2.2. Determinaciones analíticas	123
6.2.2.1. Espectrofotometría UV/Vis	123
6.2.2.2. HPLC	123
6.2.2.3. Fuente de radiación y reactor fotoquímico	124
6.2.2.4. Tratamiento numérico de los datos	126
6.3 Estudios preliminares	127
6.3.1 Condiciones experimentales	127
6.3.2. Resultados y discusión	128
6.3.2.1 Equilibrios ácido base	128
6.3.2.2 Estudios de complejación	136
6.3.2.3 Estudios de reactividad frente al radical ·OH	145
6.4 Conclusiones	148
6.5. Bibliografía	150
<u>Capítulo 7: Tratamiento de los derivados de ácido benzoico por procesos tipo Fenton</u>	151
7.1 Introducción	151
7.2 Materiales y métodos	152
7.2.1. Reactivos	152

7.2.2. Determinaciones analíticas	152
7.2.2.1. Espectrofotometría UV/Vis y métodos colorimétricos	152
7.2.2.2. HPLC	153
7.2.2.3. Determinación de Carbono Orgánico Total (TOC)	154
7.2.2.4. HPLC-MS	154
7.3 Estudios cinéticos	155
7.3.1 Condiciones experimentales	155
7.3.2. Resultados y discusión	156
7.4 Intermediarios y productos	160
7.4.1 Identificación de intermediarios y productos	160
7.4.1.1. Condiciones experimentales	160
7.4.1.2. Resultados y discusión	161
7.4.2 Estudio del carácter reductor de Fe(III) de los productos de reacción	175
7.4.2.1. Condiciones experimentales	175
7.4.2.2. Resultados y discusión	176
7.5 Conclusiones	180
7.6 Bibliografía	181
<u>Capítulo 8: Tratamiento de los derivados de ácido benzoico por procesos Foto Fenton</u>	183
8.1 Introducción	183
8.2 Materiales y métodos	184
8.2.1. Reactivos	184
8.2.2 Determinaciones analíticas	184
8.2.2.1. Fuentes de radiación y reactores fotoquímicos	184
8.2.2.2. Espectrofotometría UV/Vis y métodos colorimétricos	185
8.2.2.3. HPLC	185
8.2.2.4. Determinación de Carbono Orgánico Total (TOC)	186
8.2.2.5. Tratamiento cinético de los datos	186
8.3 Estudios cinéticos	186
8.3.1. Condiciones experimentales	186
8.3.2. Resultados y discusión	186
8.4 Producción fotoinducida de Fe(II) y/o fenol	191
8.4.1 Efecto de la longitud de onda de irradiación	191
8.4.1.1. Condiciones experimentales	191
8.4.1.2. Resultados	191

8.4.2 Estudios realizados bajo irradiación policromática	196
8.4.2.1. Irradiación en ausencia de scavenger y de H ₂ O ₂	197
8.4.2.1.i Medida de Fe(II)	197
8.4.2.2 Irradiación en presencia de scavenger y en ausencia de H ₂ O ₂	198
8.4.2.2 i Medida de Fe(II)	198
8.4.2.2.ii Medida de fenol	200
8.4.2.3 Irradiación en presencia de scavenger y de H ₂ O ₂	203
8.4.2.3.i Medida de fenol	203
8.4.3 Estudios realizados bajo irradiación monocromática (350 ± 20 mn)	204
8.4.3.1. Irradiación en presencia de scavenger en ausencia de H ₂ O ₂	204
8.4.3.1.i Medida de Fe(II)	204
8.5 Conclusiones	205
8.6 Bibliografía	207

Agradecimientos

"If I could see further is because I'm standing over giant's shoulders"
Sir Isaac Newton.

El presente trabajo de tesis fue el resultado de cinco años de trabajo durante los que conté con el apoyo de una gran cantidad de personas e instituciones sin los cuales, en el mejor de los casos, me hubiera resultado muy difícil llegar hasta este punto. A ellos debo mi agradecimiento.

Al Dr. Alberto Caparelli, a CONICET y al INIFTA, por darme la posibilidad de ingresar al sistema científico, por otorgarme los medios y el espacio físico para el desarrollo de mi tesis.

A mis compañeros de grupo y laboratorio. A Luciano por haberme dado una mano enorme en la parte experimental, desde un consejo y guía hasta el aporte de un par de manos extra en la realización de experimentos. A Andrés, por venir al INIFTA a colaborar con nuestro grupo y, resignando horas de estudio, ayudarme en la parte experimental. A todo el grupo de las Pterinas, con quienes compartimos oficinas y equipos. Andrés y Caro siempre me ayudaron como si fuera parte de su grupo. La buena predisposición y solidaridad son fundamentales en épocas de tiempos y espacios escasos y, la verdad, el ambiente de trabajo fue más que agradable gracias a la tolerancia y buena voluntad de las chicas (Gabi, Laura, Mariana, Paula y M. Paula). Ni hablar que les estoy eternamente agradecida por los mates salvadores de la mañana.

A Coco, por ayudarme y guiarme en la parte electroquímica. Por darme un tiempito siempre en la vorágine de compromisos y agendas apretadas.

Al grupo del Laboratorio de Especies Altamente Reactivas, por hacer el día a día más ameno. Un "buenos días" o una sonrisa puede hacer la diferencia en una jornada laboral, y la gente del LEAR siempre compartió ambas cosas. Por el mismo motivo tengo que agradecer a todo el primer piso y al personal del INIFTA en general. No quiero dejar de mencionar al Ingeniero Massarutti, que estuvo siempre dispuesto a acudir en auxilio cada vez que algún equipo se descompuso (cosa que no pasó pocas veces).

En el IMRCP, Toulouse, Francia, quiero agradecer a la Prof. Esther Oliveros y al Prof. André Braun, por su aporte inmenso en mi formación científica y por preocuparse por mí y brindarme su apoyo durante mi estadía en Toulouse. A Menana, por los meses de trabajo en conjunto en el laboratorio (tanto en el IMRCP como en el INIFTA) que me ayudaron a desarrollar la noción de equipo, así como por su solidaridad y amistad. A Rawad y José, mis compañeros de oficina en Toulouse, que hicieron amena mi estadía. Quiero destacar la ayuda de Christian Labau, que sin tener interés personal en mis resultados, fue la persona que más se preocupó y me ayudó para que mis experimentos salgan adelante. Más allá del invaluable aporte en lo profesional, todos ellos me abrieron las puertas de sus hogares y fueron mi familia los meses que estuve lejos de casa.

Agradezco a mis papás, Lito y Fina. Siempre esperaron de mí lo máximo que yo podía dar, ni más ni menos. Su orgullo fue que hiciera mi mejor esfuerzo, no que fuera la mejor. Su apoyo constante me dio la confianza para encarar una carrera como bioquímica y terminarla. A mis hermanos, Luis y Silvana, que, además de soportarme toda mi infancia, fueron mis amigos y familia durante los años que estuvimos los tres en La Plata.

A las amigas que hice en la facultad. Silvina, mi hermana pehuajense y Marita, mi comadre. Creo que nunca estudiamos nada juntas, pero su presencia fue vital en mis años de estudio. A Paola, Camila y Luciana, con las que sufrimos y disfrutamos los últimos años de facultad.

A Silvia, Ale y Pablo. Mis amigos artistas y literatos, por darle otro aire a mi ambiente exacto y enriquecer mi forma de ver las cosas.

A la gente del smial I-Telpë. Por ser mi cable a tierra y darle a mi cabeza un espacio literario para descansar. Es reconfortante encontrar gente tan distinta que comparta el mismo entusiasmo (o locura, como suelen llamarlo).

A mis compañeras de la cátedra de Introducción a la Química que terminaron siendo amigas, Oriana, Andrea, Luján, Antú, Caro y entre las que cuento también a Marce, Meche y Vero. Gracias por las sesiones de terapia grupal y catarsis. Jornadas esclarecedoras para la toma de decisiones, acompañadas siempre de anécdotas de risa y noticias de último momento. En este grupo también considero a Janina que siempre me dio una mano a pesar de mis comentarios políticamente incorrectos.

A mis compañeros de la cátedra de química inorgánica, por el aliento y la ayuda que me brindaron en este último tiempo.

A Andy, por su amor empeinado. Me conoció con el stress pre graduación, y aún así decidió quedarse. Estuvo conmigo durante los cinco años que duró este trabajo y escuchó las palabras "Fenton" y "nitrobenceno" casi más que ninguna otra. Con motivo de esta tesis puse muchas veces su paciencia a prueba; con la excusa de esta tesis puso muchas veces mi paciencia a prueba y todavía estamos acá! Gracias enano!.

Si hay alguien quien es directamente responsable del desarrollo y dirección de este trabajo es mi director. Siempre se ocupó de obtener resultados y me acompañó. Más de una vez se quedó midiendo en el laboratorio (generalmente jurisdicción de los becarios) o analizando datos hasta tarde, pero sobre todo se buscó darme una formación. Se preocupó de que generara un criterio y confiara en él, de que aprendiera a desenvolverme en el ámbito científico, desde algo burocrático como es llenar una planilla, hasta algo más complejo, como es el trato con la gente. Así como hoy soy la persona que soy gracias a los valores que me inculcaron mis papás, si alguna vez llego a ser un profesional competente, responsable, serio, solidario y, sobre todo, honesto, va a ser gracias a lo que aprendí con Seba estos años.

Capítulo 1. Introducción General

“Pero no hay sustituto para el agua. ¡Ninguno! Nunca puede haberlo. Y cuando nuestros descendientes vean el desierto en que hemos transformado la Tierra. ¿Qué excusa hallarán para nosotros?...”
Isaac Asimov (Al estilo Marciano)

1.1 *Introducción a la problemática ambiental y tratamientos de aguas*

En la historia del planeta, la especie humana es relativamente joven. Apareció hace 100000 años y hace solo unos 10000 comenzó el desarrollo de centros poblados, con agricultura y domesticación de animales y plantas. Desde entonces la población ha crecido continuamente, aumentando casi nueve veces desde mediados del siglo XVIII a la actualidad. La actividad humana implica, naturalmente, una interacción del hombre con su hábitat que resulta en la modificación del medioambiente. Si bien el ser humano no es la única especie capaz de alterar su entorno, ninguna otra lo hace tan rápida y profundamente. La actitud del hombre hacia el ambiente se ha transformado gradualmente desde la exploración, hasta la explotación de los recursos del planeta. El crecimiento industrial, la explotación agropecuaria y la expansión demográfica dan lugar a la aparición de emisiones y residuos. La introducción de estos residuos al medio en cantidades superiores a la capacidad de éste para eliminarlos, supone un desequilibrio en el biosistema traducido en cambios que afectan la calidad de vida y la salud de los seres que habitan el ambiente pudiendo, incluso, llegar a imposibilitar la vida de las especies existentes. Este panorama exige con

premura el estudio de las formas contaminantes del medio ambiente que afectan el hábitat, así como la aplicación de las técnicas y procedimientos para su monitoreo, prevención y remediación.

Uno de los tres medios susceptibles a ser contaminados es el agua. La protección de este recurso es esencial tanto por ser vital para el desarrollo de la vida como por su escasez. Si bien alrededor del 70% de la superficie terrestre está cubierta por agua, sólo un 2.5% del agua del planeta es dulce, de la cual más del 99.5% se encuentra como agua congelada (casquetes polares, glaciares) o subterránea. Debido al difícil acceso y al enorme costo tecnológico y económico que involucra la extracción de esta fracción de agua, el hombre históricamente ha recurrido al uso y explotación de ríos y lagos superficiales, los cuales representan un escaso 0.01% del agua total.

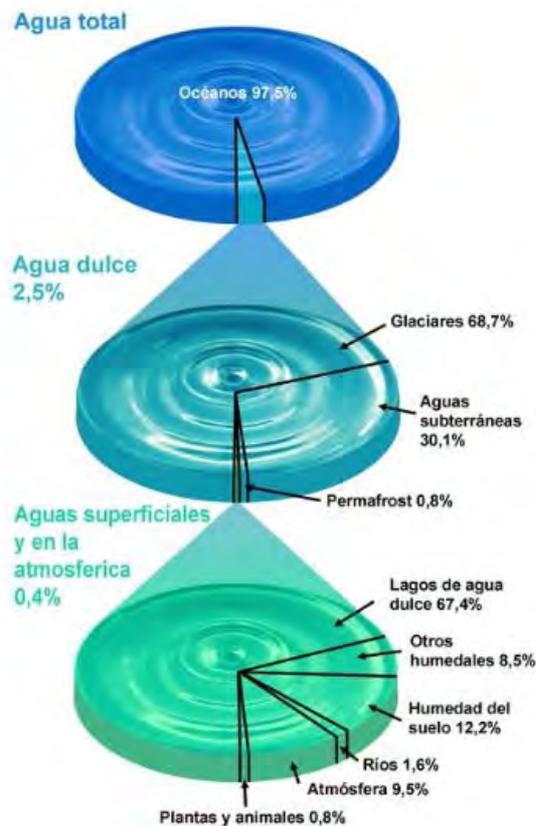


Figura 1. Esquema de distribución del agua en el planeta

El agua tiene la capacidad de transportar una gran cantidad de sustancias ya sea en forma disuelta o como material en suspensión. Gracias a esta característica, junto con su movilidad y ubicuidad, la contaminación de una fuente de agua, aunque se realice en una ubicación puntual, tiene repercusión a largas distancias y afecta, por lo tanto, regiones de gran extensión.

Dada la necesidad de contar con un suministro de agua en condiciones adecuadas para el uso y desenvolvimiento de las actividades humanas (desde el consumo básico, hasta la higiene y las industrias) se han desarrollado distintas estrategias con la finalidad de, por un lado, prevenir la contaminación, y por otro, tratar las aguas ya contaminadas con el objeto de recuperar las características apropiadas para el uso al que se destinen. Este último punto requiere especial atención sobre todo en países como la Argentina, en la que, el vertido de residuos en cuerpos de agua dulce resulta alarmantemente elevado. Un ejemplo de esta situación se da en el Río de La Plata, la mayor fuente de agua dulce del país. En su curso fluyen por día 2.3 millones de m³ de aguas negras sin tratar y 1.9 millones de m³ de descargas industriales. Como consecuencia hay una franja de varios centenares de metros adyacentes a la costa con aguas cuyos niveles de contaminación son altos y las playas están inutilizadas. Con el fin de remediar este tipo de situaciones, existen distintas metodologías para el tratamiento del agua que, según la naturaleza del agente activo y del cambio que provoquen en el contaminante, se clasifican en biológicos (biorremediación), químicos (cloración, oxidación térmica, iodación, etc) y físicos (sedimentación, flotación, filtración, etc.). Estas técnicas suelen aplicarse en forma combinada en plantas depuradoras de efluentes industriales y urbanos para procesar eficientemente aguas contaminadas por la actividad humana. Sin embargo, existen ciertos compuestos refractarios a estos métodos, los cuales resultan, en estos casos, inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por la ley o por el uso ulterior de las aguas tratadas. Es en este marco en el que, durante los últimos años, se han venido desarrollando los denominados procesos avanzados de oxidación (PAOs). Estas técnicas se basan en procesos fisicoquímicos que involucran la generación de especies oxidantes poderosamente reactivas, principalmente el radical HO· (con excepción de algunos procesos que atacan sustancias poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos y compuestos halogenados, recurriendo a reductores químicos). En la tabla 1.a se listan los potenciales de reducción de distintas especies

Tabla 1.a: Potenciales redox de algunas especies oxidantes^[1]

Especie	E ⁰ (V, 25 ⁰ C)
Flúor	3.03
Radical ·OH	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Acido hipobromoso	1.59
Dióxido de cloro	1.57
Acido hipocloroso	1.49
Acido hipoyodoso	1.45
Cloro	0.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Puede observarse que, después del flúor, el ·OH es el agente oxidante más poderoso. Esta característica le confiere gran reactividad y muy baja selectividad, haciendo posible su ataque a una amplia gama de compuestos orgánicos, conduciendo en muchos casos a la mineralización del contaminante (esto es, su transformación en formas minerales como CO₂, H₂O e iones inorgánicos). Las constantes de velocidad para las reacciones del ·OH con sustancias orgánicas son generalmente elevadas (del orden de 10⁸-10¹⁰, M⁻¹s⁻¹[2]), haciendo que estos métodos resulten efectivos como tratamientos de degradación de contaminantes.

Los PAOs pueden clasificarse según el estado de agregación del sistema generador de radicales ·OH en heterogéneos y homogéneos. Si bien los primeros tienen la ventaja de una fácil separación de los productos del medio de reacción, poseen la limitación por la transferencia de materia inherente a los sistemas con más de una fase, problema que no existe en el caso de los procesos homogéneos. En la Tabla 1.b se da un listado de las PAOs clasificadas según el criterio mencionado.

Tabla 1.b. Procesos de Oxidación Avanzada

Procesos Homogéneos

a) Sin soporte externo de energía

*Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)

*Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2 y $O_3/OH^-/H_2O_2$)

*Peróxido de hidrógeno y catalizador (i.e. reacción Fenton, tipo Fenton y relacionados: H_2O_2/Fe^{2+} , H_2O_2/Fe^{3+} , H_2O_2/Cu^{2+} , etc).

b) Con aporte externo de energía

b1) Energía procedente de radiación

* Fotólisis directa (UV)

* Fotólisis del agua en ultravioleta de vacío (UVV)

* Ozonización y radiación ultravioleta (O_3/UV)

* Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (H_2O_2/UV)

* Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($O_3/H_2O_2/UV$)

* Catalizador, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (Foto Fenton: $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$, $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$, $Cu^{2+}/H_2O_2/UV$, etc)

b2) Energía procedente de ultrasonido (US)

* Ozonización y ultrasonido (O_3/US)

* Peróxido de hidrógeno y ultrasonido (H_2O_2/US)

b3) Electroquímica (e^-)

* Electro-Fenton ($Fe^{3+}/H_2O_2/e^-$, $Cu^{2+}/H_2O_2/e^-$)

Procesos Heterogéneos

a) Sin soporte externo de energía

* Ozonización catalítica (O_3/Cat)

* Fenton heterogéneo ($Fe^0/Fe_3O_4/H_2O_2$, Fe_2O_3/H_2O_2 , $FeZSM-5/H_2O_2$, etc)

b) Con aporte externo de energía

b1) Energía procedente de radiación

* Fotocatálisis heterogénea (TiO_2/UV , ZnO/UV , etc)

* Fotocatálisis heterogénea con peróxido de hidrógeno ($TiO_2/H_2O_2/UV$)

* FotoFenton heterogéneo (β - $FeOOH/resina/H_2O_2/UV$, $Fe(III)/zeolita/H_2O_2/UV$, etc.)

*Ozonización fotocatalítica ($O_3/TiO_2/UV$)

b3) Electroquímica (e^-)

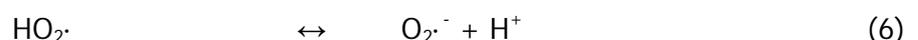
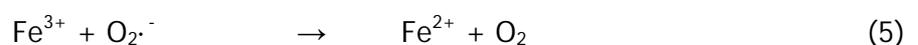
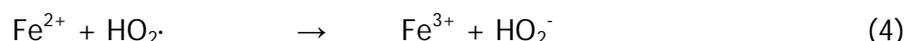
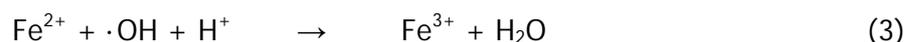
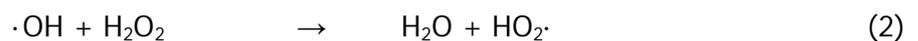
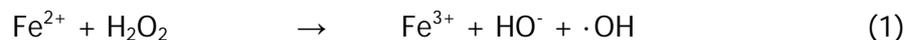
* Oxidación anódica

Según la naturaleza y características del efluente a tratar es la elección del PAO a utilizar. Estos procesos se emplean a menudo como pretratamiento de procesos biológicos, como postratamiento para efectuar el acabado de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores o combinados entre sí, aprovechando las ventajas de cada método en particular (sono-foto Fenton heterogéneo^[3], foto-electro-catálisis^[4], etc.). Una característica común a todos los procesos avanzados de oxidación es su capacidad para tratar efluentes con concentraciones menores que 5 g/L de demanda química de oxígeno. Para mayores concentraciones, el elevado consumo de agente oxidante y la mejora en el balance energético del proceso, hacen preferibles las técnicas de oxidación directa.

1.2 Procesos Fenton y relacionados

El peróxido de hidrógeno es un químico ambientalmente amigable, ya que deja como productos en el medio oxígeno y agua. Se utiliza para blanquear pulpa, papel y textiles, limpiar circuitos electrónicos y deslignificar desechos agrícolas, también como desinfectante en aplicaciones industriales y médicas y como oxidante en síntesis y en tratamientos de aguas contaminadas.

Sin embargo, la remediación directa de efluentes con H₂O₂ está limitada por su bajo poder oxidante, sólo puede atacar compuestos de azufre reducidos, cianuro, cloro y ciertos compuestos orgánicos como aldehídos, ácido fórmico y algunos nitro-orgánicos o sulfo-orgánicos. Por esta razón el H₂O₂ es comúnmente activada por un catalizador para producir ·OH homogéneo, siendo esta especie un fuerte oxidante de sustancias orgánicas. Esta activación del H₂O₂ mediada por Fe²⁺, fue reportada por primera vez por Henry J. Fenton en 1894, cuando utilizó el, desde entonces, llamado reactivo de Fenton para oxidar ácido tartárico^[5]. En adelante, la reacción Fenton y relacionadas adquirieron un gran interés por su relevancia en química biológica, síntesis, química de aguas naturales y tratamiento de residuos peligrosos. En 1934, Haber y Weiss propusieron que el agente oxidante activo era el radical ·OH ^[6]. Más tarde, Barb y colaboradores, ampliaron el mecanismo propuesto por Haber y Weiss, postulando lo que actualmente se conoce como el mecanismo Fenton clásico e incluía las siguientes como reacciones necesarias^[7, 8]



Otros autores postularían luego, que la reacción entre Fe^{+2} y H_2O_2 , generaría oxocomplejos de hierro con altos estados de oxidación^[9]. Esta propuesta resultó controversial. Estudios posteriores mostraron que las especies de Fe(IV) serían oxidantes mucho más débiles que el radical $\cdot\text{OH}$ ^[10], por lo que el rol de estas especies para los valores de pH comúnmente empleados en los sistemas Fenton, en caso de ser formadas, sería de importancia minoritaria.

En las últimas décadas ha sido reconocida la importancia de las reacciones del $\cdot\text{OH}$ en el ambiente natural, en sistemas biológicos y en procesos químicos (incluyendo el tratamiento de desechos). La reacción de Fenton y relacionadas son vistas como vías potencialmente convenientes y económicas para generar especies oxidantes en el tratamiento químico de aguas contaminadas. Comparado con otros oxidantes, el peróxido de hidrógeno es barato y de fácil manejo. Asimismo el hierro es económico, seguro y ambientalmente benigno. Si bien existen informes aislados del uso de la química Fenton en la industria a pequeña escala que datan de los años 60, el estudio en la aplicación para el tratamiento de contaminantes recién comenzó en laboratorios académicos alrededor de 1990.

Si bien el empleo del reactivo de Fenton cuenta con varias ventajas (el hierro es abundante y no tóxico, el H_2O_2 es benigno y de fácil manejo, el diseño de reactores es sencillo, entre otras), posee ciertas limitaciones, una de las cuales es el rápido consumo del reactivo obteniéndose una mineralización parcial de los contaminantes. El empleo grandes concentraciones de Fe^{+2} puede paliar este inconveniente. Sin embargo, el aumento de pH consecuente genera barros, producto de la precipitación de Fe(III) amorfo^[11]. Con el objeto de solucionar este problema, se ha estudiado la aplicación de energía eléctrica y/o irradiación en los procesos Fenton. En el primer caso el Fe^{2+} es continuamente reciclado por la reducción en el cátodo del Fe^{3+} generado en la reacción entre Fe^{2+} y H_2O_2 (aplicando un potencial de $E^0=0.77 \text{ V vs SHE}$)^[12],



En el segundo caso la irradiación aumenta tanto la velocidad del proceso como el grado de mineralización favoreciendo, por un lado la foto-descomposición de complejos de Fe^{3+} con ácidos carboxílicos generados en la degradación del compuesto de partida^[13], y por otro la regeneración de Fe^{2+} por la foto-reducción adicional de las especies de Fe(III) predominantes en el pH ácido en el que se lleva a cabo la reacción de Fenton^[14]



por lo que, en ambos casos, con una cantidad pequeña del catalizador se alcanzaría una mayor eficiencia en la degradación del contaminante sin generación importante de barros.

Se ha investigado, también, la activación del peróxido de hidrógeno mediante el empleo de especies diferentes del Fe^{2+} tales como Fe^{3+} , Cu^{2+} o Co^{2+} [13, 15, 16]. En estos casos el proceso se denomina tipo Fenton y en mecanismo clásico debe tenerse en cuenta la reacción inicial



Siendo $\text{M}^{(n+1)+} = \text{Fe}^{3+}$, Cu^{2+} , Co^{2+} , etc.

Varios autores han estudiado la degradación de contaminantes mediante sistemas Fenton heterogéneos utilizando el catalizador sólido en distintos formatos, ya sea nano partículas^[17], nano tubos^[18], arcillas^[19], polvos^[20], zeolitas^[21] y resinas^[22], entre otros. Esta variante permite trabajar en rangos de pH más amplios y favorece la separación del catalizador con los productos de reacción, sin embargo, debido a la limitación de transferencia de masa inherente a los procesos heterogéneos, las velocidades en la degradación de los contaminantes suelen ser menores que para el caso de las reacciones Fenton y tipo Fenton homogéneas.

Los procesos Fenton y relacionados han resultado efectivos para degradar compuestos alifáticos, aromáticos clorados, PCBs, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, PCP, medicamentos, fenoles, fenoles clorados, dioxinas y formaldehído. Muy pocos son los compuestos que no son eficazmente atacados por este reactivo (entre ellos la acetona y las parafinas). Muchos herbicidas e hidrocarburos (como el Dieldrín y ciclehexano), pueden descomponerse por estos métodos. Su aplicación ha sido útil tanto en el tratamiento de efluentes industriales (decoloración de aguas de desecho y degradación de otros residuos fabriles), como en procesamiento de aguas de origen urbano.

1.3 Contaminantes orgánicos. Características generales

La producción de compuestos orgánicos sintéticos se incrementó drásticamente desde los inicios del siglo XX debido al crecimiento exorbitante de la industria. Este desarrollo del progreso ha contribuido a la acumulación de sustancias contaminantes, en muchos casos persistentes en el ambiente, debido al aumento en la producción y uso de compuestos orgánicos de origen antropogénico. En la tabla 1.c se listan algunas de las industrias ligadas a la polución.

Tabla 1.c: Instalaciones industriales con efecto contaminante potencial sobre el medio ambiente

Asbestos	Productos farmacéuticos, perfumes cosméticos
Productos químicos y derivados	Polímeros y recubrimiento
Explosivos y municiones	Rieles de tren
Fábricas y almacenamiento de gas	Astilleros
Minería e industrias extractivas	Tratamientos de residuos sólidos
Producción y almacenamiento de aceites	Industrias de curtidos
Pinturas	Vertederos industriales
Manufacturas de plaguicidas	Preservación de maderas

Además de la industria, las prácticas agrícolas, comerciales y pesqueras, el control de vectores de enfermedades endémicas y el turismo, son otras actividades humanas productoras de contaminantes orgánicos. Muchos de estos compuestos tienen propiedades fisicoquímicas que los hacen resistentes, en grado variable, a la degradación fotoquímica, química y bioquímica, lo que causa que su vida media en el ambiente sea elevada. Además de la persistencia, son características de gran relevancia para el comportamiento ambiental de estos compuestos tanto la solubilidad en agua como la presión de vapor, ya que éstas determinarán su movilidad. Estas propiedades varían muy ampliamente dependiendo de la naturaleza de las moléculas. Aquellos compuestos con baja solubilidad en agua, muy solubles en lípidos y presión de vapor relativamente altas a temperatura ambiente, serán bastante volátiles y tendrán gran movilidad y representan, entonces, el grupo más peligroso y de mayor interés desde el punto de vista ambiental y de salud. Debido a estas características, se han identificado estas sustancias persistentes en todos los compartimientos ambientales-aire, agua, lluvia, nieve, sedimentos, suelos- de todas las regiones del mundo, incluyendo aquéllas, como los océanos, desiertos y las zonas polares, que son muy remotas al sitio original de su liberación ambiental. Igualmente su presencia se ha demostrado en organismos de todos los niveles tróficos, desde el plancton hasta las ballenas y animales de zonas polares. Los seres humanos no están exentos de esta contaminación, y se han podido identificar compuestos orgánicos en tejidos y secreciones de habitantes de regiones donde no hay fuentes de estas sustancias. El efecto que produce en la salud la exposición a los contaminantes orgánicos puede ser a corto o largo plazo, dependiendo del contaminante del que se trate y del carácter directo o indirecto de la exposición. Esto determinará un cuadro agudo o crónico de la sintomatología.

Parte de la creciente preocupación mundial sobre estos contaminantes se debe a que, por su persistencia y movilidad, sus concentraciones en el ambiente global no disminuirán en el corto plazo, aunque su producción y uso cesen completamente. Esta persistencia y el problema ambiental

que representan, hace de estos compuestos un grupo interesante para el estudio de su degradación mediante la aplicación de PAOs.

1.4 *Objetivos*

El objetivo del presente trabajo de Tesis se enfoca en el estudio de la degradación de distintos compuestos aromáticos mediante técnicas tipo Fenton y relacionadas.

La posibilidad de aplicación de las técnicas PAOs implica la comprensión de las variables que determinan la eficiencia del proceso. La información disponible en la literatura especializada muestra que los procesos de oxidación avanzados son apropiados para el tratamiento de contaminantes orgánicos en solución. Sin embargo hasta el presente la información publicada acerca de la influencia de las condiciones de trabajo en la eficiencia y la cinética de estos procesos es generalmente incompleta. El diseño y optimización de técnicas para el tratamiento de efluentes a escala industrial requiere del conocimiento y la comprensión de los principales factores que regulan la eficiencia de los métodos de oxidación. En este marco, la adopción de una determinada técnica requiere del compromiso entre una mayor eficiencia y un menor costo. Por este motivo en la búsqueda de alternativas económicamente viables y un adecuado control de los factores que determinan la velocidad de mineralización, es crucial poseer un entendimiento cinético y mecanístico de los procesos involucrados. En este sentido, establecer correlaciones entre estructura y reactividad química de los sustratos e intermediarios de reacción es esencial para la comprensión y el modelado de este tipo sistemas.

Los objetivos generales relacionados con este trabajo de tesis están encaminados hacia: **a)** El estudio de mecanismos de reacción y la influencia de las condiciones de trabajo en la cinética de las reacciones tipo Fenton, Electro-Fenton y Foto-Electro-Fenton para la degradación de contaminantes. **b)** El modelado físico-matemático de los sistemas estudiados. **c)** La búsqueda de correlaciones entre estructura molecular de los sustratos e intermediarios de reacción y su eficiencia de degradación.

Objetivos específicos

El objetivo de la presente tesis es el estudio de la influencia de las condiciones de reacción tales como concentración del sustrato contaminante, concentración (o producción electroquímica) de H_2O_2 , pH, temperatura, concentración y tipo de catalizador (sales de Fe^{+2}/Fe^{+3} , Cu^{+2}/Cu^{+1}) sobre la cinética de degradación y la eficiencia de los procesos tipo Fenton, Electro-Fenton y Foto-Fenton. Hasta donde sabemos las técnicas Electro-Fenton no han sido investigadas en nuestro país.

1.5 Bibliografía

- [1] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, *Chemical Reviews* 93 (1993) 671-698.
- [2] I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, E. Brillas, N. Oturan, M.A. Oturan, *Applied Catalysis B: Environmental* 72 (2007) 382-394.
- [3] Y. Segura, R. Molina, F. Martínez, J.A. Melero, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (March 2009) 417-424.
- [4] Z. Zainal, C.Y. Lee, M.Z. Hussein, A. Kassim, N.A. Yusof, *Journal of Hazardous Materials* 118 (February 2005) 197-203.
- [5] H.J.H. Fenton, *J. Chem. Soc., Trans* 65 (1894) 899 - 910.
- [6] F. Haber, J. Weiss, *Proc. Roy. Soc. A.* 147 (1934) 332-351.
- [7] W.G. Barb, J.H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave, *Trans. Faraday Soc* 47 (1951) 462 - 500.
- [8] W.G. Barb, J.H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave, *Trans. Faraday Soc* 47 (1951) 591 - 616.
- [9] W.C. Bray, M.H. Gorin, *J. Am. Chem. Soc* 54 (1932) 2124-2125.
- [10] D.O. Mártire, P. Caregnato, J. Furlong, P. Allegretti, M.C. Gonzalez, *Int. J. Chem. Kinet* 34 (2002) 488-494.
- [11] E. Neyens, J. Baeyens, *Journal of Hazardous Materials* 98 (2003) 33-50.
- [12] B. Gözmen, M.A. Oturan, N. Oturan, O. Erbatur, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 3716-3723.
- [13] E. Brillas, M.A. Baños, S. Camps, C. Arias, P.-L. Cabot, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, *New J. Chem* 28 (2004) 314-322.
- [14] Y. Sun, J.J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 304-310.
- [15] D. Nichela, L. Carlos, F.G. Einschlag, *Applied Catalysis B: Environmental* 82 (2008) 11-18.
- [16] J. Gabriel, P. Baldrian, P. Verma, T. Cajthaml, V. Merhautová, I. Eichlerová, I. Stoytchev, T. Trnka, P. Stopka, F. Nerud, *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 159-164.
- [17] S. Shin, H. Yoon, J. Jang, *Catalysis Communications* 10 (2008) 178-182.
- [18] Q. Liao, J. Sun, L. Gao, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 345 (2009) 95-100.
- [19] E.G. Garrido-Ramírez, B.K.G. Theng, M.L. Mora, *Applied Clay Science* 47 (2010) 182-192.
- [20] M. Tokumura, H.T. Znad, Y. Kawase, *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 6361-5271.
- [21] M. Tekbaş, H.C. Yatmaz, N. Bektaş, *Microporous and Mesoporous Materials* 115 (2008) 594-602.

^[22] Y. Zhao, H. Jiangyong, H. Chen, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 212 (2010) 94-100.

PARTE I

Degradación de Nitrobenceno



Capítulo 2. Procesos tipo Fenton con Fe(III) como catalizador

“...al mezclar el suelo marciano con una sopa orgánica de la Tierra, algo del suelo descompuso químicamente la sopa”

Carl Sagan (Cosmos)

“Sobre todo apreció el duro hierro de la mina de Anghabar al norte de las Echoriath”

J.R.R. Tolkien (El Silmarillion)

2.1 Introducción

2.1.1 Nitrobenceno. Características generales.

Entre los contaminantes orgánicos producidos por las actividades humanas revisten especial importancia los compuestos nitroaromáticos. Estos son extensamente utilizados como materias primas en muchos procesos industriales, tales como la preparación de pesticidas, explosivos, colorantes y papel. Además de estar presentes en efluentes industriales, estas sustancias, consideradas entre los tóxicos prioritarios por la agencia de protección del medio ambiente de Estados Unidos, son importantes como contaminantes de suelos, agua subterránea, lodos y otros residuos sólidos. La remediación de las aguas residuales que contienen estos compuestos es muy

difícil puesto que debido a su alta estabilidad se encuentran entre las sustancias más refractarias y generalmente son resistentes a las técnicas tradicionales de tratamiento tales como la degradación biológica^[1].

Uno de los compuestos nitroaromáticos más representativos por su amplia utilización, toxicidad y estabilidad es el nitrobenceno^[2] (de ahora en más será mencionado como NBE). Es un líquido amarillo aceitoso, de olor característico (parecido a almendras). Es poco soluble en agua y muy volátil. Se produce en grandes cantidades para uso en la industria. La mayor parte del NBE producido en los Estados Unidos es usado para manufacturar anilina. El nitrobenceno también se emplea para producir aceites lubricantes como aquellos usados en motores y en maquinarias. Una pequeña cantidad de NBE es usada en la manufactura de colorantes, medicamentos, pesticidas y goma sintética. En la tabla 2.1 se listan las propiedades físicas del NBE

Tabla 2.1 Propiedades físico químicas del NBE

Punto de ebullición: 211°C	Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1):1.00
Punto de fusión: 6°C	Punto de inflamación: 88°C (crisol cerrado)
Densidad relativa (agua = 1): 1.2	Temperatura de autoignición: 480°C
Solubilidad: 0.2g/100 mL H ₂ O 20°C	Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 1.8-40
Presión de vapor: 20 kPa a 20° C	Coefficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 1.86
Densidad relativa de vapor (aire = 1): 4.2	

Una pequeña cantidad de NBE puede causar leve irritación si entra en contacto directo con los ojos. En contacto con la piel o por inhalación, se absorbe produciendo, entre otros síntomas, piel de color azulado, náuseas, vómitos y falta de aliento. Efectos tales como dolor de cabeza, irritabilidad, mareo, debilidad y somnolencia también pueden ocurrir. Las exposiciones repetidas a una alta concentración de NBE pueden producir metahemoglobinemia, una condición en la cual la capacidad de la sangre para transportar oxígeno está reducida. También hay cierta evidencia que sugiere que respirar altas concentraciones de NBE puede dañar el hígado. Estudios en animales han demostrado efectos en la sangre y el hígado por exposición al nitrobenceno. La administración de tan solo una dosis de NBE a ratas machos puede causar daño de los testículos y disminución de la concentración de espermatozoides^[3, 4].

En Estados Unidos, la EPA recomienda que los niveles en lagos y corrientes de agua se limiten a 17 partes de nitrobenceno por millón de partes de agua (17 ppm) para evitar posibles efectos sobre la salud como consecuencia de tomar agua o comer pescado contaminado con nitrobenceno. La Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA) ha establecido un límite permisible de exposición en el aire de 5 miligramos de nitrobenceno por metro cúbico de aire (5

mg/m³) durante una jornada de 8 horas diarias, 40 horas semanales. La Conferencia Americana de Sanitarios Industriales de Gobierno (ACGIH) y el Instituto Nacional de Seguridad Ocupacional y Salud español (INSHT) también recomiendan un límite de exposición ocupacional de 5 mg/m³ para nitrobenceno. Las recomendaciones federales estadounidenses han sido actualizadas con fecha de Julio de 1999 basándose en los estudios de la ACGIH. En Argentina, tanto la legislación nacional (S/ Ley 24-051 - Dto. 831/93) como la provincial bonaerense (S/ Ley 11.720 - Dto. 806/97) clasifican al NBE como un residuo peligroso

2.1.2 Química del Fe(III) en solución

Los procesos avanzados de oxidación (PAOs) constituyen un aspecto relevante en la química ambiental moderna respecto al tratamiento de aguas residuales. Entre estos métodos, basados en la producción de radicales hidroxilo (HO•), se encuentran las técnicas relacionadas con la reacción de Fenton. En ellas la especie oxidante se obtiene a partir de la descomposición del H₂O₂ mediada por Fe (II). Como variante de esta reacción se utilizan cantidades catalíticas de sales de metales de transición en distintos estados de oxidación y H₂O₂. En este caso el proceso se denomina "tipo Fenton". La velocidad global de la reacción puede incrementarse por irradiación UV y/o por aplicación de energía eléctrica. Este aporte externo da lugar a los procesos foto-Fenton, electro-Fenton y foto-electro-Fenton. En este capítulo se estudia la degradación de NBE, mediante un proceso tipo Fenton utilizando Fe (III) como catalizador

2.1.2.1 Especiación del hierro y sus efectos en la reactividad. Influencia del pH

En soluciones fuertemente ácidas sin H₂O₂ y conteniendo solamente contraiones no complejantes como ClO₄⁻ o NO₃⁻, el Fe(III) existe como ion complejo hexaacuo Fe(H₂O)₆³⁺. A medida que aumenta el pH, y dependiendo del contraión, la fuerza iónica y la concentración total de hierro, el Fe(H₂O)₆³⁺ sufre una hidrólisis considerable [reacción 2.1], que termina con la precipitación de oxohidróxidos férricos^[5]



en donde todas las moléculas de H₂O ubicadas como ligandos en la primera esfera de coordinación han sido omitidas para clarificar la presentación. Todos los pasos, salvo los dos primeros, son lentos. Las especies precipitadas no se redisuelven fácilmente y son considerablemente menos reactivas. Las soluciones de Fe(III) preparadas a valores de pH superiores a 2,5 y a concentraciones moderadas deben utilizarse dentro de las pocas horas debido a que, aún en estas condiciones son susceptibles a hidrólisis, generando óxidos coloidales evidenciados como turbidez y/o coloración amarillo/anaranjada suave.

Gallard y colaboradores calcularon la abundancia relativa de las especies férricas como función del pH a fuerza iónica de 0.1 M (Figura 2.1).

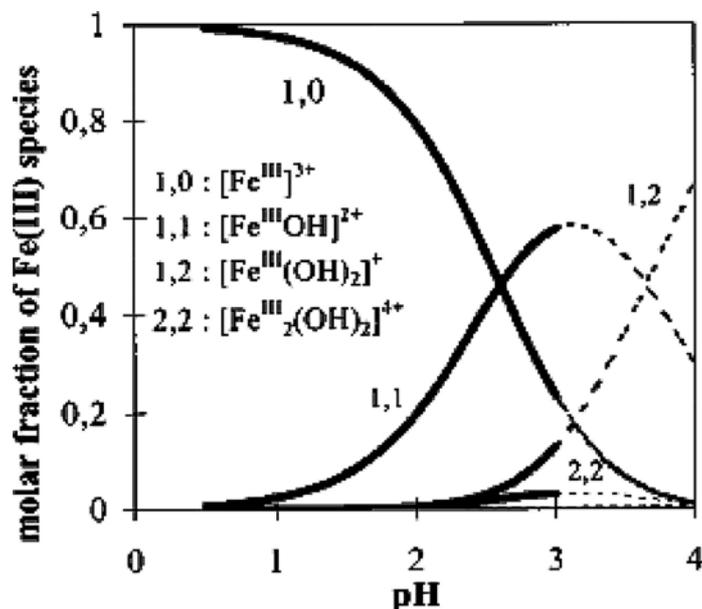
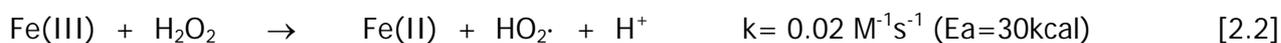


Figura 2.1 Especiación del Fe(III) en agua a 1×10^{-3} M de hierro total, fuerza iónica 0.1 M, y 25°C . Las regiones de líneas punteadas están sobresaturadas respecto a oxohidróxidos férricos amorfos^[6].

A pH 2.54, Fe^{3+} y FeOH^{2+} existen a iguales concentraciones, junto a concentraciones mucho más pequeñas de $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$. Los coloides comienzan a formarse lentamente alrededor de pH 3,0.

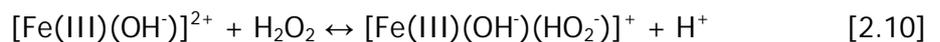
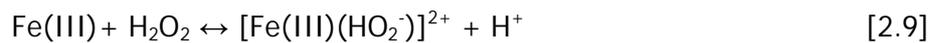
2.1.2.2. Formación y descomposición de complejos de Fe(III) con H_2O_2

Como se mencionó en el Capítulo 1, la combinación entre peróxido de hidrógeno y sales de Fe(II), se conoce con el nombre de Reactivo de Fenton. En estas soluciones el Fe(II) descompone al H_2O_2 generando especies oxidantes poderosas como el radical $\cdot\text{OH}$. Por analogía, la combinación entre peróxido de hidrógeno y sales de otros cationes de metales de transición, recibe el nombre de sistema tipo-Fenton. El ejemplo más común es aquel en que se utiliza Fe(III) como catalizador. En este caso también se da la formación de especies oxidantes por descomposición de H_2O_2 . El mecanismo clásico para estos sistemas, derivado del propuesto por Barb y colaboradores^[7, 8], tiene como reacciones más importantes al siguiente conjunto:



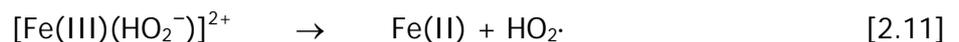


El peróxido de hidrógeno forma complejos con Fe(III). En un estudio sobre la estabilidad de quelatos de Fe(III) Graf. y colaboradores^[9] encontraron que al menos una posición de coordinación en el Fe(III) debe estar ocupada por un ligando lábil (como el H₂O) para que ocurra el ataque del H₂O₂ al Fe(III). Para el Fe(III) acuoso, los siguientes equilibrios han sido identificados



Estos equilibrios, que se alcanzan casi instantáneamente, probablemente involucran coordinación de esfera interna del peróxido con el metal.

El paso limitante en la descomposición del H₂O₂ es usualmente la disociación reductiva del complejo Fe(III)-peróxido



Las reacciones [2.11] y [2.12] son fuentes de Fe(II) que, posteriormente, reacciona con H₂O₂ (ecuación [2.3]) para formar ·OH. De Laat y Gallard demostraron que la velocidad de descomposición de H₂O₂ por Fe(III) depende fuertemente de las condiciones y que puede ser predicha teniendo en cuenta la rápida formación y la lenta descomposición de complejos Fe(III)-hidroperóxido^[10]. Dicho de otro modo, el proceso [2.2] es la combinación de las reacciones [2.9] a [2.12]. Estos autores calcularon la constante de velocidad de descomposición unimolecular de los complejos Fe(III)-hidroperóxido (reacciones [2.11] y [2.12]) en un amplio rango de condiciones experimentales (25°C, 1 ≤ pH ≤ 3; 0.2 mM ≤ [H₂O₂]₀ ≤ 1 M; 50 μM ≤ [Fe(III)]₀ ≤ 1 mM; 1 ≤ [H₂O₂]₀/[Fe(III)]₀ ≤ 5000), obteniendo un valor de 2.7 × 10⁻³ s⁻¹. Con estos resultados evaluaron la

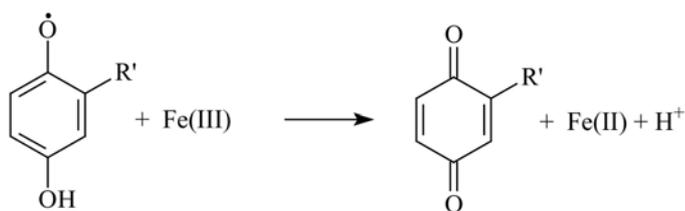
constante global del proceso [2.2], y calcularon un valor de $k \approx 2 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para $[\text{Fe(III)}]_0 = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.1 \text{ M}$ y $\text{pH } 3.0$ [10].

Como la reacción [2.2] es mucho más lenta que la reacción [2.3], es claro que, en ausencia de otros reductores de Fe(III), la reacción [2.2] será la etapa limitante para la generación de los radicales destinados al ataque de los contaminantes, en mezclas de reacción que tienen como reactivo inicial sales férricas.

Es interesante destacar que la presencia de materia orgánica puede afectar notablemente la cinética de degradación de H_2O_2 en estos sistemas ya que los compuestos orgánicos pueden actuar como ligandos o participar en ciclos redox, incrementando notablemente las velocidades de las etapas de propagación de la cadena. Estudios de radiólisis han demostrado que intermediarios de la degradación del fenol, tales como hidroquinona, semiquinona y benzoquinona, pueden participar en reacciones de transferencia de electrones. En los sistemas Fenton varios autores [11-13] han descrito que cantidades catalíticas de compuestos del tipo quinónicos (tales como hidroquinona y catecol) aumentan drásticamente las velocidades de oxidación de materia orgánica mediada por H_2O_2 ya que pueden reducir rápidamente los iones férricos a iones ferrosos, aportando una vía alternativa de generación de Fe^{2+} a la proporcionada por la ecuación [2.2], según describe el siguiente ciclo.



Donde QL corresponde a una forma general de un compuesto quinónico. Un ejemplo de reacción del tipo [2.14] se representa en el siguiente esquema



En este sentido, la presencia de un compuesto de esta naturaleza (sea parte de la mezcla original o bien producto de reacción de la degradación del sustrato de partida), provoca la aceleración del proceso global.

Las velocidades de las reacciones tipo-Fenton catalizadas por Fe(III) usualmente alcanzan un máximo a valores de pH ligeramente menores a 3,0 [14]. Esto ocurre por dos motivos. En primer lugar, a menos que haya un agente ligante presente, el Fe(III) comienza a precipitar a valores de pH superiores a 3,0 debido a la formación de oxohidróxidos relativamente inestables. En segundo lugar, la concentración de $[\text{Fe(III)}(\text{HO}_2^-)]^{2+}$ alcanza un máximo alrededor de $\text{pH } 3$ [6]. Aunque la

concentración del complejo $[\text{Fe(III)(OH}^{\cdot-})(\text{HO}_2^{\cdot-})]^+$ continua aumentando más allá de pH 3, las velocidades de la reacción de Fenton tienden a disminuir por la precipitación del catalizador.

2.2 Materiales y métodos

2.2.1. Reactivos

Los compuestos químicos empleados en los experimentos fueron nitrobenzeno (NBE) (99.5%, Fluka), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%, Fluka), FeCl_3 (>97%, Sigma), peróxido de hidrógeno (30%, Merck), H_2SO_4 (98%, Merck), 1,3 dinitrobenzeno (99%, Merck), o-nitrofenol (99%, Riedel de Haën), m-nitrofenol (99%, Riedel de Haën), p-nitrofenol (97%, Aldrich), fenol (99%, Sigma-Aldrich), 2-nitrobenzaldehído (98%, Aldrich), 2,4 dinitrofenol (97%, Aldrich), ácido 3,5 dinitrobenzoico (99%, Aldrich) y ácido 2 cloro-3,5-dinitrobenzoico (Discover^{CPR}, Aldrich). En todos los casos los compuestos fueron usados sin previa purificación y las soluciones fueron preparadas en el día, utilizándose agua de calidad milli-Q (agua ultra pura, 18.2 M Ω .cm. a 25°C)

Los compuestos empleados para la preparación de las distintas fases móviles utilizadas en las corridas cromatográficas fueron Acetonitrilo CH_3CN Merck Calidad HPLC, Trietilamina (TEA) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ J.T. Baker 100%, H_3PO_4 (85% en H_2O , Aldrich).

2.2.2. Determinaciones Analíticas

2.2.2.1 Espectrofotometría UV/Vis

Las mediciones espectrofotométricas se realizaron empleando un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz Cary 3 (Varian, Australia). El instrumento posee dos fuentes de radiación, una para luz ultravioleta y otra para luz visible. Utiliza dos redes de difracción (premonocromador y monocromador) para obtener un ancho de banda entre 0,2 y 4 nm de acuerdo con el ancho de rendija seleccionado. El equipo posee un compartimiento para celdas termostatazadas y es capaz de obtener espectros de manera automática fijando previamente el intervalo de longitudes de onda. Asimismo es posible colocar al instrumento en modo cinético, para la medición de la absorbancia de una muestra a longitud de onda constante como función del tiempo. La obtención de espectros fue realizada utilizando una velocidad de barrido de 300 nm min^{-1} , mientras que el ancho de banda definido por la rendija fue de 0.2 nm. Para las determinaciones se usaron celdas de cuarzo de 0,2 cm y 1,0 cm de camino óptico. Las soluciones cuya absorbancia total fue mayor que 2.5 fueron previamente diluidas para evitar la pérdida de linealidad en las determinaciones. En la figura 2.2 se muestra una imagen del equipo utilizado.



Figura 2.2. Equipo utilizado para las determinaciones espectrofotométricas

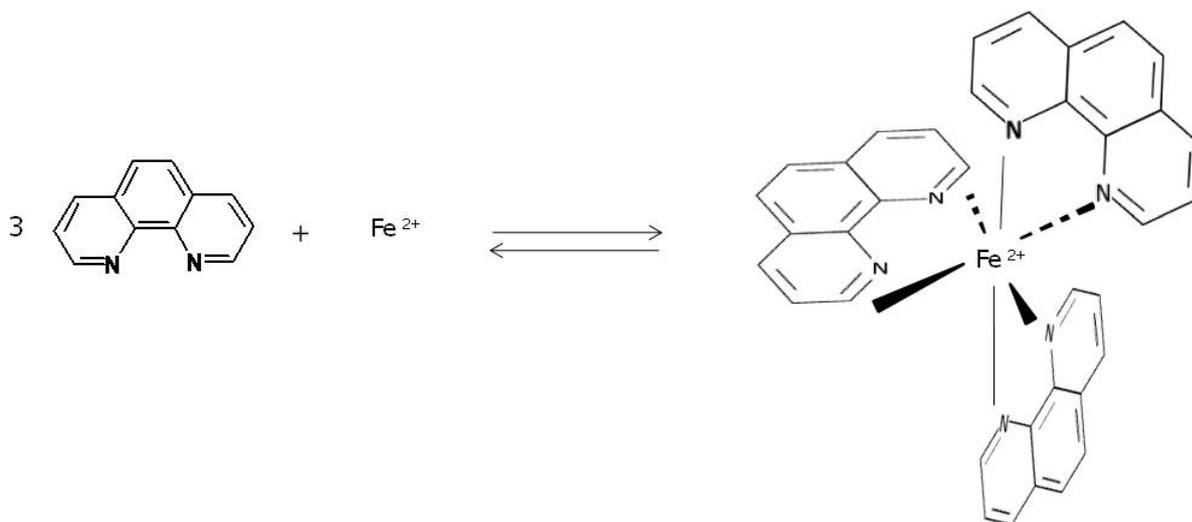
2.2.2.2. Extracción con Isoctano:

El uso de la espectroscopía UV/Vis como metodología para determinar la concentración, es de gran utilidad cuando se trabaja con soluciones de un solo componente. Para mezclas, la relación de la absorbancia de la solución con la concentración de una sustancia en particular, generalmente, no es tan directa debido al aporte a la absorbancia total de los demás integrantes de la mezcla. Resulta difícil, por lo tanto, extraer información cuantitativa acerca de un componente en particular a causa de la interferencia de los otros. En los sistemas estudiados, una vez que el NBE comienza a oxidarse, se forma una mezcla de compuestos que absorben, en distinta medida, en la longitud de onda en la que se encuentra el máximo de absorción del NBE. Si se logra una separación selectiva del NBE de la matriz acuosa y se mide la absorbancia de la solución que contiene el NBE, esa medida resulta más representativa de la concentración. Por lo tanto como técnica analítica sencilla y de bajo costo para el seguimiento de los perfiles cinéticos de NBE se utilizó adicionalmente la extracción líquido-líquido empleando como fase orgánica 2,3,3-trimetilpentano (isooctano). A diferentes tiempos, alícuotas de 5 ml de la mezcla de reacción fueron alcalinizadas con 100 μL de Na(OH) 0.1M y posteriormente puestas en contacto con 5ml de isooctano. Este procedimiento nos garantiza que todos los compuestos susceptibles a perder protones (fenoles, ácidos orgánicos, etc), se encuentren bajo su forma ionizada. De esta forma, permanecen en la fase acuosa, pasando a la fase orgánica sólo aquellos compuestos sin carga (como el NBE). Luego de 30 segundos de agitación vigorosa se establece el reparto entre ambas fases y se procede a la separación de la fase orgánica de la fase acuosa. Estudios previos de los coeficientes de reparto isooctano/ H_2O realizados con NBE y sus productos de reacción indicaron que solamente el NBE y 1,3-dinitrobenceno (DNB) presentan una transferencia apreciable a la fase orgánica, siendo $K_{\text{NBE}} = [\text{NBE}]_{\text{iso}} / [\text{NBE}]_{\text{aq}} = 2.07$ y $K_{\text{DNB}} = [\text{DNB}]_{\text{iso}} / [\text{DNB}]_{\text{aq}} = 1.44$ ^[15]. El análisis de factores ^[16] aplicado a la matriz de los espectros de

absorción de los extractos orgánicos obtenidos a diferentes tiempos de reacción reveló la extracción de sólo dos componentes cuyos espectros coinciden con los correspondientes a NBE y DNB en isoctano^[17]. A partir de los coeficientes de extinción, las concentraciones de NBE y DNB en la fase orgánica se obtuvieron por análisis de regresión bilineal^[18]. Finalmente las constantes de reparto y los volúmenes empleados para la extracción se utilizaron para calcular perfiles temporales de concentración en la mezcla de reacción^[15]

2.2.2.3. Determinación de Fe^{2+}

El análisis de la concentración Fe^{2+} en las muestras fue realizado empleando el método colorimétrico de o-fenantrolina^[19] modificado. El fundamento del método se basa en la formación de un complejo estable de color rojo-anaranjado entre el Fe^{2+} y la o-fenantrolina. La reacción de formación de complejo se muestra a continuación:



[2.15]

La constante de equilibrio para esta reacción vale 2.5×10^6 a $25^\circ C$. La formación cuantitativa del complejo se observa en el rango de pH comprendido entre 2 y 9. El complejo formado absorbe radiación en la región del visible presentado un máximo de absorción a 510 nm. Dado que la absorción de luz por el complejo sigue la ley de Lambert-Beer y considerando que ni el Fe^{2+} ni la o-fenantrolina absorben apreciablemente a 510 nm, la absorbancia de la solución a 510 nm puede emplearse para determinar la concentración del complejo y de esta manera la concentración de Fe^{2+} en la muestra. Este método fue modificado con el agregado de fluoruro de potasio (KF) a la solución de o-fenantrolina. La fuerte complejación del Fe^{+3} con los aniones fluoruros es usada para suprimir cualquier reducción de Fe^{+3} por parte de especies presentes en la mezcla de reacción después de tomada la muestra.

Soluciones: (a) o-fenantrolina 0.018 M, para lograr la disolución completa de la ofenantrolina la solución se agitó con buzo magnético y se calentó a una temperatura no mayor a 60°C por 30 min. (b) Acetato de Sodio 0.7 M. (c) Fluoruro de Potasio 0.02 M. (d) $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.001 M, se disolvieron los cristales de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 3 mL de H_2SO_4 (97%), después se llevó a volumen de 1 L con agua de calidad milli-Q.

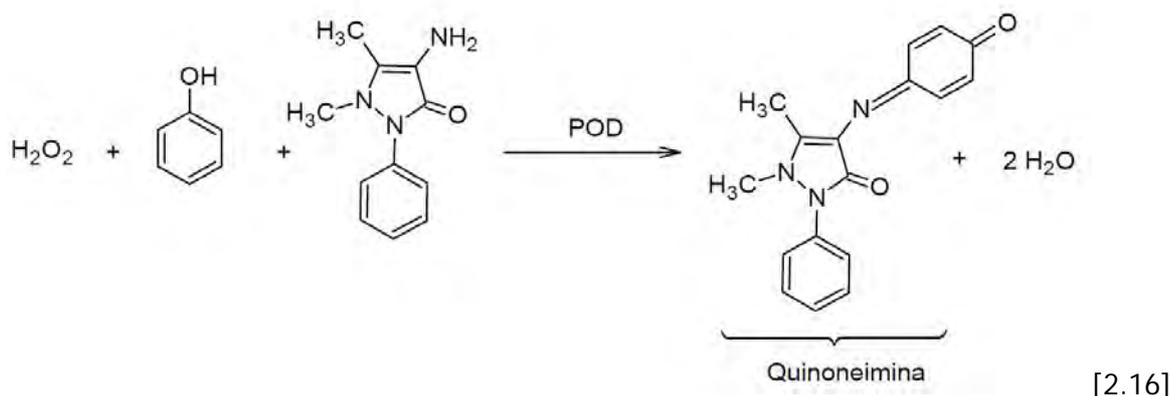
Procedimiento: Se mezclaron en iguales proporciones soluciones de o-fenantrolina, acetato de Sodio y KF. Se colocó 1 mL de la mezcla en un tubo de ensayo, después se agregó al tubo de ensayo una alícuota de 1 mL de muestra y se dejó que se desarrolle el complejo por 1 min. A continuación se midieron los espectros de las soluciones en un rango entre 400 y 600 nm. Las celdas empleadas fueron de 1 cm de camino óptico, en los casos en los que la absorbancia superó el valor de 2 se emplearon celdas de 0.2 cm de camino óptico con el objeto de evitar pérdidas de precisión en la adquisición de datos del espectrofotómetro.

Previo a los análisis de Fe^{+2} en las muestras, se realizó una curva de calibración con una solución de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con el objeto de determinar el coeficiente de extinción molar del complejo a 510 nm ($\epsilon_{510} \text{FePh}_3$). De la solución patrón de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se prepararon varias disoluciones con diferentes concentraciones de Fe^{2+} . Se tomaron alícuotas de cada solución y se mezclaron con la solución de o-fenantrolina, acetato de sodio y KF como se describió en el párrafo anterior. A partir de la curva de calibración obtenida, se calculó un valor para $\epsilon_{510} \text{FePh}_3$ de $11428 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

2.2.2.4. Determinación de H_2O_2

Las soluciones comerciales de H_2O_2 se mantuvieron refrigeradas en heladera a 4°C y en oscuridad. La concentración de las soluciones stock de H_2O_2 se controló por titulación con KMnO_4 de acuerdo con la técnica estándar para estas determinaciones analíticas^[20]. Asimismo se realizaron controles periódicos mediante espectrofotometría UV.

La concentración de H_2O_2 en las muestras de reacción se determinó mediante un método enzimático-colorimétrico empleando un kit comercial de Wiener para determinación de colesterol^[21]. El kit comercial provee los siguientes reactivos: una solución de 4-aminofenazona (4-AF), una solución de fenol y una mezcla de enzimas: peroxidasa (POD), lipasa fungal y colesterol oxidasa (CHOD). El método se basa en la reacción del H_2O_2 con una mezcla de 4-AF y fenol para dar como producto la quinoneimina (4-(p-benzoquinona monoimino)-fenazona) que presenta un máximo de absorbancia a 505 nm (reacción [2.16]).



La reacción [2.16] es catalizada por la POD.

Las determinaciones de H_2O_2 en la mezcla de reacción se realizaron de la siguiente manera: se preparó el reactivo de trabajo mediante la mezcla de las soluciones provistas por el kit comercial. Las concentraciones finales de las diferentes especies en el reactivo de trabajo fueron las siguientes: $[\text{4-AF}] = 1.5 \text{ mM}$; $[\text{fenol}] = 2.75 \text{ mM}$; $[\text{POD}] = 0.4 \text{ U mL}^{-1}$; $[\text{Lipasa}] = 6.0 \text{ U mL}^{-1}$; $[\text{CHOD}] = 0.06 \text{ U mL}^{-1}$. Posteriormente $50 \mu\text{L}$ de la mezcla de reacción fueron agregados a 2 ml de reactivo de trabajo. Luego de 15 minutos de incubación a temperatura ambiente se tomaron los espectros de absorción entre 400 y 600 nm . La curva de calibración del método se construyó empleando soluciones comerciales de H_2O_2 previamente tituladas con KMnO_4 . A partir de la misma se determinó un valor de $5035 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para el coeficiente de extinción molar a 505 nm correspondiente a la quinona formada ($\epsilon_{505} \text{ Q}$).

Es importante aclarar que las enzimas Lipasa y CHOD intervienen solamente en la secuencia de reacciones que involucra la determinación del colesterol, no afectando la determinación de H_2O_2 .

2.2.2.5. Determinación de Carbono Orgánico Total (TOC)

La evolución del carbono orgánico total (TOC) fue determinada para evaluar el grado de mineralización del contaminante durante el tratamiento con los procesos Fenton. Las medidas fueron realizadas empleando un equipo Shimadzu 5000 TOC analyzer. Este dispositivo mide el carbono total (TC) y el carbono inorgánico total (TIC) de la muestra y por diferencia de ambos parámetros ($\text{TC} - \text{TIC}$) se obtiene el carbono orgánico total (TOC). Las medidas de TC están basadas en la combustión de la muestra acuosa sobre un catalizador de platino soportado sobre esferas de óxido de aluminio, todo el carbono presente en la muestra es transformado en CO_2 . La temperatura de la cámara de combustión es 680°C . La mezcla gaseosa resultante es conducida por un gas transportador (aire analítico libre de CO_2 , flujo aproximadamente de 150 mL min^{-1}) hacia un detector de infrarrojo para el análisis de CO_2 .

En las medidas de TIC, la muestra es inyectada en una cámara que contiene ácido fosfórico al 25% p/v, de este modo el carbonato y el bicarbonato son liberados como CO_2 y el gas es desalojado de

la cámara por el mismo gas transportador empleado en la medida de TC y llevado hacia el mismo detector de infrarrojo para analizar la concentración de CO₂. El detector genera una señal, cuya forma graficada en función del tiempo es un pico similar a una distribución normal Gaussiana. El área del pico, que está relacionada linealmente con la concentración de carbono en la muestra (para TC o TIC), es evaluada por el software del equipo. Para la cuantificación de TC y TIC se realizó una curva de calibración con soluciones estándares de biftalato ácido de potasio previamente acidificadas a un pH menor que 3 y purgadas con aire analítico libre de CO₂. En la figura 2.3 se muestra una imagen del equipo utilizado.



Figura 2.3. Equipo utilizado para las determinaciones de Carbono Orgánico Total

2.2.2.6. HPLC

El nitrobenzeno y sus productos aromáticos de reacción fueron cuantificados mediante la técnica de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en fase reversa. Se utilizó un equipo System Gold Chromatographic System (Beckman Instruments). Este dispositivo cuenta con un módulo de reparto de solventes (Programmable Solvent Module 126), equipado con un bomba binaria y un módulo de detección UV (Programmable Detector Module 166). También posee una válvula de inyección manual externa al módulo de la bomba (Altex 210A, Beckman). Las bombas y el detector son controladas externamente por una computadora IBM, que tiene instalada una placa de interfaz y un software que le permite adquirir e interpretar los datos de las corridas. En la figura 2.4 se encuentra un esquema completo mostrando la disposición del equipo.

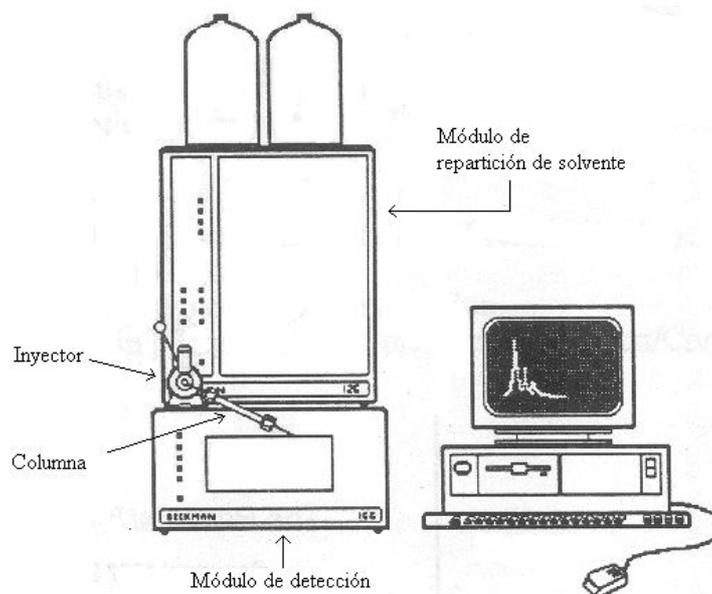


Figura 2.4. Esquema de la disposición del equipo de HPLC.

Para la cuantificación de nitrobenceno y 1,3-dinitrobenceno, se empleó una columna Pinnacle II RP-C18 5 μm (4.6 mm i.d x 250 mm long, Restek) con una fase móvil compuesta por 40/60 v/v acetonitrilo/buffer acuoso a pH 3 (11mM H_3PO_4 y 6.4 mM de trietilamina). En todas las corridas cromatográficas el flujo fue de 1 mL min^{-1} y la detección se realizó a $\lambda = 220 \text{ nm}$. Los productos mayoritarios y los tiempos de retención de cada sustancia bajo las condiciones cromatográficas descritas se muestran en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Tiempos de retención de los analitos cuantificados por HPLC.

Compuestos	tR (min)
Nitrobenceno	11.25
1,3-dinitrobenceno	11.04
o-nitrofenol	9.61
m-nitrofenol	6.72
p-nitrofenol	6.29
Fenol	5.39
4-nitrocatecol	4.50
1,4-benzoquinona	4.27

2.2.2.7. pH

El pH de las soluciones se midió empleando un pH-metro Radiometer modelo PHM220. Se utilizó un electrodo de vidrio combinado con una referencia interna de Ag/AgCl y un puente salino

de KCl saturado. La calibración fue realizada empleando buffers comerciales de pH 4.01, 7.00 y 10.0 de las firmas Anedra y Radiometer Copenhagen. La figura 2.5 muestra una imagen del equipo utilizado para las medidas de pH.



Figura 2.5. Equipo empleado para realizar las medidas de pH

2.2.2.8. Determinación de O_2 disuelto

Para los experimentos en los que se determinó la evolución temporal de la concentración de O_2 , se utilizó una celda cerrada de 130 mL. La parte superior posee un esmeril adecuado para el montaje del soporte del electrodo empleado para la determinación (electrodo selectivo modelo Orion 37-08-99). El soporte está provisto de un buzo magnético colocado a 1 cm debajo de la membrana del electrodo el cual, una vez montado, queda totalmente sumergido en la solución de modo que no queda espacio gaseoso en el recipiente utilizado. El registro de las medidas se realizó empleando, como interfase con una PC, un instrumento multiparamétrico Consort C932 acoplado al electrodo.

2.2.2.9. Tratamiento de datos mediante software KINESIM

Como se comentó previamente, es difícil obtener de información cuantitativa para un compuesto en particular a partir de las medidas espectrofotométricas de una mezcla que lo contiene. Con el fin de minimizar la interferencia de los productos de oxidación del NBE, se realizaron extracciones de la mezcla, previa alcalinización, utilizando isoctano. En estas condiciones, de las sustancias presentes en la mezcla de reacción, sólo el NBE y 1,3 DNB se transfieren a la fase orgánica. A pesar de la disminución de la cantidad de especies disueltas, la presencia de 1,3 DNB representa una interferencia debido a que tiene una importante absorción a 265 nm. El empleo de un software para análisis cinético y espectrofotométrico, KINESIM^[22], permitió realizar una

deconvolución de los espectros obtenidos para la fase orgánica. El software KINESIM es un programa que combina técnicas de análisis de regresión con métodos numéricos para el análisis de datos experimentales. Para un conjunto de datos experimentales el programa busca los mejores valores de concentración si se conocen los valores de los coeficientes de extinción molar, o bien los mejores valores para los coeficientes de extinción si las concentraciones son conocidas. Con esta herramienta se pudo discriminar el aporte de cada compuesto a la absorbancia total y obtener, mediante el empleo de regresión multilineal, los perfiles de concentración correspondientes.

2.3 Estudios cinéticos

2.3.1. Condiciones experimentales

Los ensayos para caracterizar la cinética de degradación de NBE fueron realizados en un reactor tipo Batch de 200 ml termostatzado (± 0.2 °C) en oscuridad y con agitación continua. El pH de las soluciones se ajustó a un valor de 3.0 empleando H_2SO_4 . Las temperaturas de trabajo estuvieron comprendidas entre 5 y 45 °C, y fueron reguladas utilizando un termostato MGW Lauda NB-D8/17, conectado, cuando fue necesario, a un criostato Krymotat TK 30 D (MGW-Lauda, Messgeratewerk Lauda/Tauber, Lauda, Alemania). Las concentraciones de Fe(III), H_2O_2 y NBE se variaron entre los rangos 3.2×10^{-5} – 4.1×10^{-4} , 1.2×10^{-3} – 9.3×10^{-2} y 2.4×10^{-4} – 2.4×10^{-3} M, respectivamente. Los ensayos se realizaron en atmósfera controlada de Argón, Oxígeno o Aire. A tiempos preestablecidos, se tomaron alícuotas de la mezcla de reacción para realizar las determinaciones analíticas correspondientes.

2.3.2. Resultados y discusión

2.3.2.1. Comportamiento espectral

En la Figura 2.6 se muestran los espectros registrados a diferentes tiempos para un experimento iniciado con $[NBE]=1.24 \times 10^{-3}M$, $[H_2O_2]=7.75 \times 10^{-3}M$ y $[Fe(III)]=3.07 \times 10^{-4}M$ a 20°C. Puede apreciarse una compleja evolución de los espectros correspondientes, observándose una disminución marcada de absorbancia alrededor de 265nm, zona donde el NBE presenta un máximo de absorción.

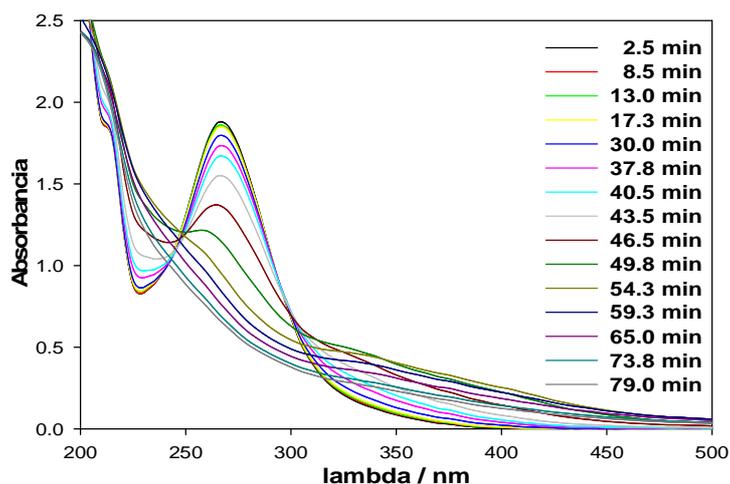


Figura 2.6: Espectros de absorción resueltos en el tiempo.

A diferentes tiempos de reacción se tomaron muestras y fueron analizadas por HPLC. Como productos mayoritarios en la mezcla de reacción se detectaron p-nitrofenol, m-nitrofenol, o-nitrofenol, 1,3-dinitrobenceno, 4-nitrocatecol y benzoquinona. El tipo de productos detectados, similares a los obtenidos en estudios de Radiolisis de pulso y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ^[23, 24], confirman la participación de radicales $\text{HO}\cdot$ como especie fundamental en las reacciones de oxidación de la materia orgánica.

El análisis del perfil cinético de NBE muestra un comportamiento de tipo autocatalítico ya que presenta una fase inicial en la que la $[\text{NBE}]$ disminuye muy lentamente seguida de una fase rápida en la que el proceso se acelera notablemente. En la Figura 2.7 se compara el perfil de concentración de NBE obtenido por HPLC con el perfil de absorbancia a 265 nm.

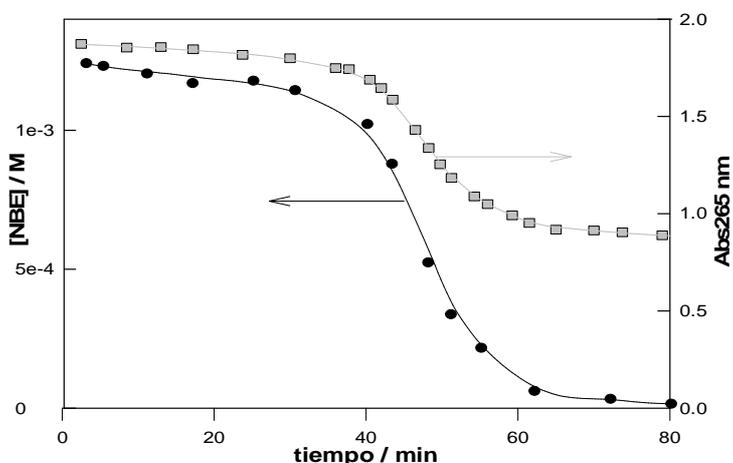


Figura 2.7: Comparación del perfil de HPLC con el perfil de absorbancia a 265 nm.

2.3.2.2. Perfiles cinéticos de NBE

En el presente trabajo se emplearon tres metodologías diferentes para seguir los perfiles cinéticos de NBE: HPLC, extracción con isoctano y perfiles de absorbancia a 265nm. El análisis de la Figura 2.7 muestra que el perfil temporal de absorbancia a 265nm presenta una alta correlación con el perfil de concentración de NBE obtenido por HPLC. Este comportamiento sugiere que los cambios de absorbancia a 265nm se deben esencialmente a los cambios en la concentración de NBE. Si se admite que, en esa zona del espectro, la contribución a la absorbancia del resto de los componentes de la mezcla es prácticamente constante y se considera que el NBE se consume completamente, la función ΔAbs^N definida por la ecuación 2.1 puede emplearse para seguir los perfiles cinéticos de NBE.

$$\Delta\text{Abs}^N = \left\{ \frac{\text{Abs}(t) - \text{Abs}(t_\infty)}{\text{Abs}(t_0) - \text{Abs}(t_\infty)} \right\}_{265\text{nm}} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

En la Figura 2.8 se comparan los perfiles cinéticos normalizados de NBE obtenidos por HPLC, mediante extracción con isoctano (ver parte experimental) y calculados empleando la función ΔAbs^N . Se observa una muy buena coincidencia entre las trazas cinéticas normalizadas obtenidas por las diferentes técnicas analíticas. Este comportamiento ha sido verificado en todo el dominio experimental estudiado.

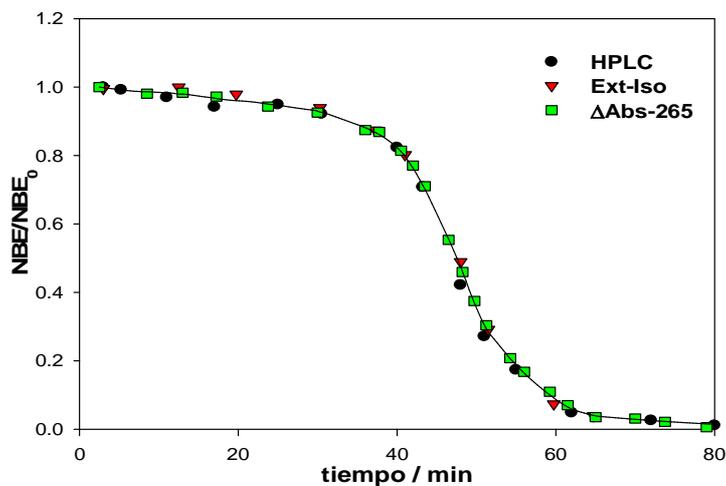


Figura 2.8: Perfiles cinéticos normalizados de NBE obtenidos por diferentes técnicas.

2.3.2.3. Perfiles cinéticos de Fe(II) y H₂O₂

Con el objeto de esclarecer las características esenciales del mecanismo de reacción se estudiaron los perfiles cinéticos de Fe(II) y H₂O₂. En la Figura 2.9 se comparan los perfiles temporales de concentración de H₂O₂, NBE y Fe(II) para un ensayo realizado a 20°C con las siguientes concentraciones iniciales: [NBE]=9.81x10⁻⁴M, [H₂O₂]=6.45x10⁻³M y [Fe(III)]=4.08x10⁻⁴M. El análisis del gráfico sugiere que los aumentos en las velocidades de degradación de NBE y H₂O₂ están correlacionados con un aumento en la concentración de Fe(II). La máxima velocidad de consumo de H₂O₂ observada corresponde al máximo de concentración de Fe(II) medido.

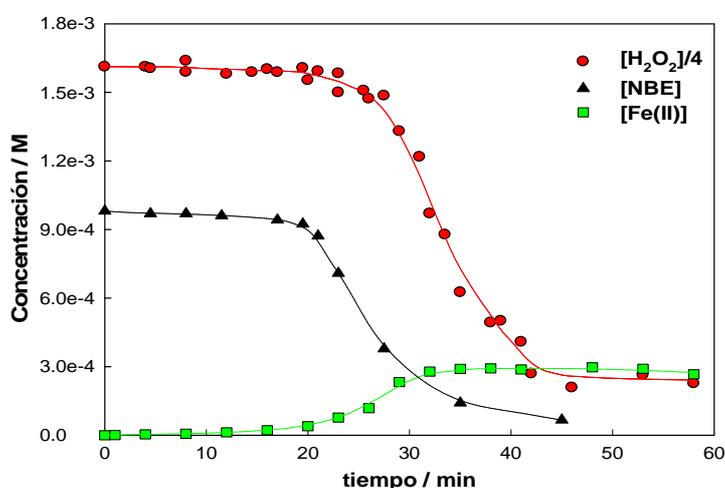


Figura 2.9: Perfiles de concentración de NBE, Fe(II) y H₂O₂ en el tiempo.

2.3.2.4. Efecto de las concentraciones de reactivos sobre los perfiles cinéticos

El análisis de los perfiles cinéticos de NBE y H₂O₂ muestra, en todos los ensayos realizados, una primera fase lenta, en la que NBE y H₂O₂ se consumen a velocidades prácticamente constantes. Durante esta primera fase las fracciones de NBE y H₂O₂ degradadas no superan el 10%. Posteriormente, la fase lenta es seguida de una fase rápida en la que tanto el NBE como el H₂O₂ se degradan apreciablemente siguiendo cinéticas de pseudo-primer orden.

Dada la complejidad de la evolución temporal de los perfiles de concentración, como una primera aproximación al análisis de las cinéticas de oxidación de NBE con H₂O₂, se calcularon las velocidades en la fase inicial lenta ($r_{\text{Slow}}^{\text{NBE}}$ y $r_{\text{Slow}}^{\text{HP}}$), las velocidades medias de la fase rápida ($r_{\text{Fast}}^{\text{NBE}}$ y $r_{\text{Fast}}^{\text{HP}}$), las constantes aparentes de decaimiento de pseudo-primer orden de la fase rápida ($k_{\text{Fast}}^{\text{NBE}}$ y $k_{\text{Fast}}^{\text{HP}}$) y los tiempos de transición de la fase lenta a la fase rápida ($t_{\text{tr}}^{\text{NBE}}$ y $t_{\text{tr}}^{\text{HP}}$). La Figura 2.10 muestra el análisis de las velocidades realizado para el perfil cinético normalizado de NBE

presentado en la Figura 2.8. A partir de las pendientes de los gráficos normalizados y de las concentraciones iniciales de NBE se calcularon las velocidades absolutas r_{Slow}^{NBE} y r_{Fast}^{NBE} .

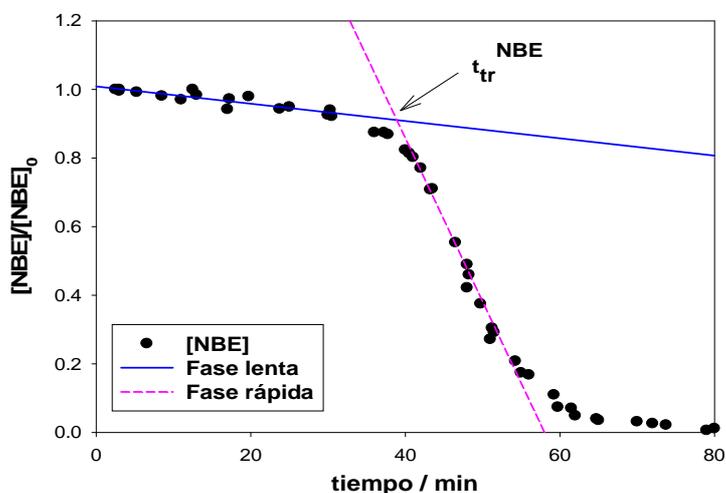


Figura 2.10: Definición de parámetros cinéticos.

Para caracterizar el comportamiento cinético del sistema, se ha realizado un estudio acerca de la influencia de las condiciones experimentales sobre los parámetros (r_{Slow} , r_{Fast} , k_{Fast} y t_{tr} para NBE y H_2O_2). El análisis de los perfiles obtenidos empleando concentraciones variables de Fe(III), H_2O_2 y NBE indican que, en el dominio experimental analizado, t_{tr} disminuye con el aumento de la concentración inicial de Fe(III), mientras que aumenta con la concentración inicial de NBE. La influencia del H_2O_2 es más compleja, ya que se observa una disminución en t_{tr} , con el aumento de $[H_2O_2]$ hasta un valor de concentración a partir del cual t_{tr} comienza a aumentar, sugiriendo un valor de concentración óptima. Los valores de r_{slow} presentan una dependencia opuesta a t_{tr} (aumentan al incrementar la concentración inicial de Fe(III), pero disminuyen con el aumento de la concentración inicial de NBE). Un análisis cuantitativo detallado acerca del efecto de las concentraciones de NBE, Fe(III) y H_2O_2 sobre las cinéticas de decaimiento de $[NBE]$ y $[H_2O_2]$ se presentará en el próximo capítulo.

2.3.2.5. Efecto de la temperatura

Se ha estudiado el efecto de la temperatura, en el rango comprendido entre 15 y 45°C, sobre los perfiles cinéticos. La Figura 2.11 muestra gráficos de tipo Arrhenius para r_{Slow}^{NBE} y r_{Fast}^{NBE} , para experimentos realizados bajo empleando las siguientes concentraciones iniciales de reactivos: $[NBE] = 1.2 \times 10^{-3}M$, $[Fe(III)] = 3 \times 10^{-4}M$, $[H_2O_2] = 7.75 \times 10^{-3}M$. Puede apreciarse un cambio en la energía de activación aparente del proceso global, asociado al cambio de pendiente que se verifica

alrededor de la temperatura ambiente. Este comportamiento sugiere un mecanismo complejo que involucra varias etapas cuya contribución relativa a la energía de activación aparente depende del rango de temperaturas considerado. Las energías de activación aparentes observadas por debajo de la temperatura ambiente expresadas en Kcal.mol^{-1} valen: $E_{a_{\text{Slow}}} = 27.2$ y $E_{a_{\text{Fast}}} = 20.0$. Por otra parte las energías de activación aparentes por encima de la temperatura ambiente expresadas en Kcal.mol^{-1} valen: $E_{a_{\text{Slow}}} = 7.46$ y $E_{a_{\text{Fast}}} = 5.60$.

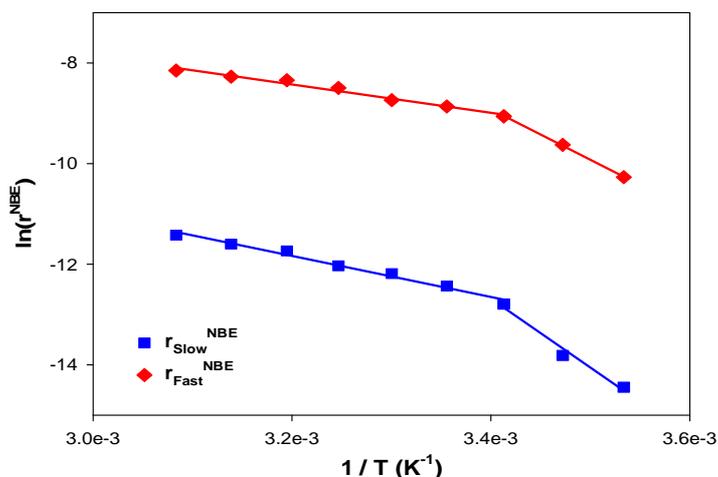


Figura 2.11: Gráficos de Arrhenius para las fases lenta y rápida.

La aceleración relativa de la fase rápida respecto de la fase lenta disminuye alrededor de un 50% con el aumento de temperatura en el rango estudiado. Este hecho está directamente relacionado con las energías de activación medidas ya que las energías de activación aparentes asociadas con la fase lenta son considerablemente mayores que las correspondientes a la fase rápida y, en consecuencia, el comportamiento autocatalítico tiende a ser menos evidente para altas temperaturas.

2.3.2.6. Efecto de la concentración de oxígeno disuelto

2.3.2.6.i. Efecto sobre la cinética de degradación de NBE

En la Figura 2.12 se muestra el efecto de la concentración de oxígeno sobre la cinética de degradación del NBE para un grupo de ensayos realizados a 21°C empleando $[\text{NBE}] = 7.5 \times 10^{-4}\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.67 \times 10^{-3}\text{M}$, $[\text{Fe(III)}] = 3.08 \times 10^{-4}\text{M}$ y burbujando continuamente oxígeno, aire o argón. Como puede apreciarse, la disminución de la concentración de oxígeno disuelto tiene un efecto notable sobre los perfiles cinéticos del proceso autocatalítico. En primer lugar se verifica un menor consumo de NBE cuando los experimentos se realizan en soluciones saturadas con argón ya que en

estas condiciones sólo se alcanza un 80% de degradación mientras que con burbujeo de aire u oxígeno el sustrato se consume totalmente. Además, se observa un enlentecimiento de la fase lenta ya que las velocidades obtenidas en soluciones saturadas con aire y argón son menores que las medidas para soluciones saturadas con oxígeno. Vale la pena mencionar que la disminución de la velocidad en la fase lenta está asociada al aumento de los tiempos de transición (t_{Tr}^{NBE}) que presentan valores de 28.5, 45 y 60 minutos para oxígeno, aire y argón, respectivamente. Asimismo la fase rápida también presenta una desaceleración, ya que las velocidades en aire y argón son menores que las medidas para soluciones saturadas con oxígeno.

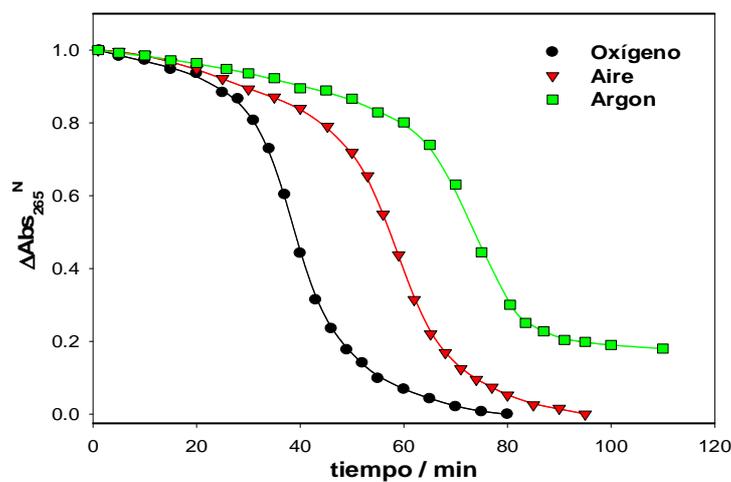


Figura 2.12: Perfiles cinéticos para diferentes $[O_2]$ a 21°C

El análisis de las velocidades iniciales a diferentes concentraciones de O_2 muestra que el orden parcial respecto del oxígeno para la fase lenta es 0.10 mientras que el orden parcial respecto del oxígeno para la fase rápida es 0.07, muy cercano a cero en concordancia con los resultados publicados previamente para el sustrato atrazina^[25]. Los pequeños valores obtenidos para los órdenes de reacción asociados al O_2 en ambas etapas muestran que grandes cambios en la concentración de oxígeno producen cambios leves en las velocidades de reacción, esto en principio sugiere que el O_2 no participa (o bien no lo hace en forma directa) en las etapas del mecanismo que controlan las velocidades globales del proceso.

En la Figura 2.13 se comparan los perfiles cinéticos de O_2 y NBE obtenidos empleando las mismas concentraciones de reactivos del ensayo de la Figura 2.11 pero en un recipiente cerrado y saturado inicialmente con aire. En ambos perfiles las fases rápidas presentan las máximas velocidades alrededor de los 34 minutos de iniciada la reacción. Puede apreciarse que el consumo de O_2 durante la fase lenta es muy bajo en concordancia con estudios previos realizados empleando atrazina como sustrato^[25]. El análisis de las velocidades relativas en cada fase (i.e. $r_{Slow}^{O_2}/r_{Slow}^{NBE}$ y

$r_{\text{Fast}}^{\text{O}_2}/r_{\text{Fast}}^{\text{NBE}}$) revela que al comienzo del proceso el consumo de O_2 es alrededor de 40 veces menor que el de NBE mientras que durante la fase rápida la velocidad de consumo de O_2 es similar a la velocidad de degradación de NBE ($d[\text{O}_2]/d[\text{NBE}] \cong 0.6$). Estos resultados revelan un cambio en estequiometría global de la reacción al pasar de la fase lenta a la fase rápida.

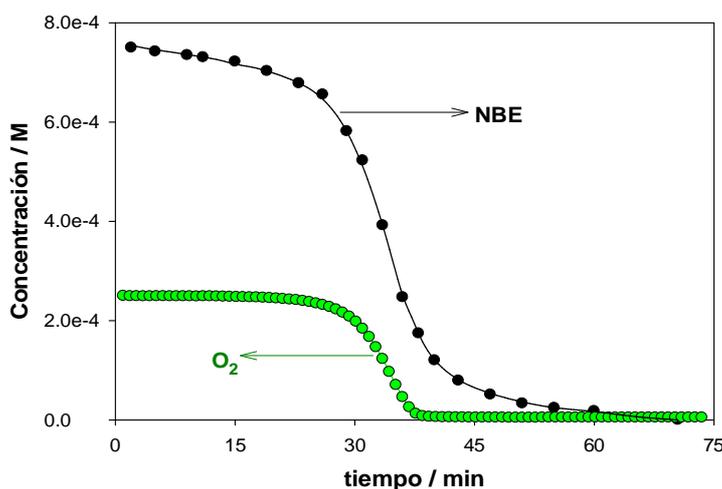


Figura 2.13: Comparación de Perfiles de $[\text{O}_2]$ y $[\text{NBE}]$. $r_{\text{Slow}}^{\text{NBE}}=2.83 \times 10^{-6}$, $r_{\text{Fast}}^{\text{NBE}}=5.27 \times 10^{-5}$,
 $r_{\text{Slow}}^{\text{O}_2}=6.81 \times 10^{-8}$, $r_{\text{Fast}}^{\text{O}_2}=3.02 \times 10^{-5}$.

Por lo tanto en las condiciones analizadas, el oxígeno tiene una contribución muy pequeña en la estequiometría global del proceso durante la fase lenta. Por otro lado, el bajo grado de conversión alcanzado en soluciones saturadas con argón (Figura 2.12) y la aceleración en el consumo de O_2 luego de la fase inicial (Figura 2.13) sugieren que el O_2 disuelto participa significativamente de la estequiometría global asociada al mecanismo de la fase rápida.

2.3.2.6.ii. Efecto sobre el grado de mineralización

Se realizaron determinaciones de TOC para dos experimentos realizados a 21°C y con las mismas concentraciones iniciales de los reactivos ($[\text{NBE}]=7.5 \times 10^{-4}\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=2.67 \times 10^{-3}\text{M}$, $[\text{Fe(III)}]=3.08 \times 10^{-4}\text{M}$) burbujeando continuamente en un caso oxígeno y en el otro argón. En ambos casos la disminución de carbono orgánico total fue muy pequeña y no se notó gran diferencia entre ambos sistemas, llegando a tiempos largos de reacción a un valor de alrededor del 80% del TOC inicial.

2.3.2.7. Efecto de las concentraciones iniciales de NBE y H_2O_2 sobre la cinética de consumo de O_2

Tal como se mostró en la sección 2.3.2.6 i.(Fig 2.12), el perfil de concentración de O_2 es también autocatalítico y se superpone temporalmente al perfil de degradación del NBE (ambos entran en la fase rápida más o menos al mismo tiempo). Se estudió la influencia de las concentraciones iniciales en el consumo de O_2 . La concentración de NBE influye de manera similar en los perfiles de NBE y O_2 . En efecto, un aumento en la concentración inicial de NBE provoca un retardo en el comienzo de la fase autocatalítica. Un ejemplo de este comportamiento se muestra en la figura 2.14.

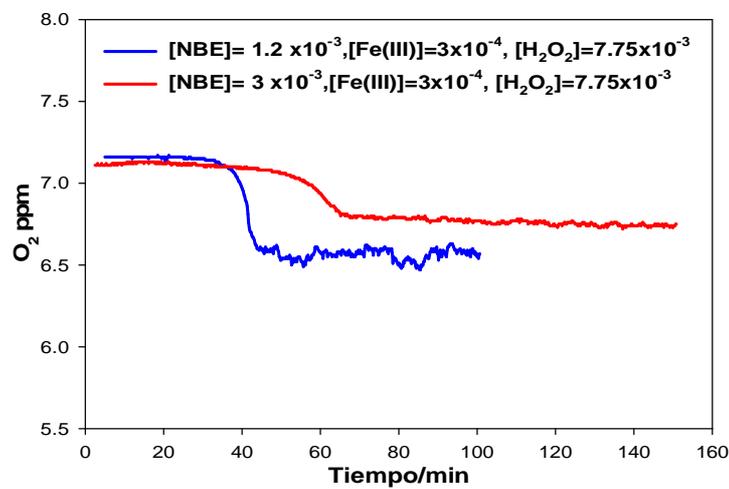


Figura 2.14: Perfiles cinéticos de consumo de O_2 a diferentes $[NBE]$ a $20^\circ C$

La variación en la concentración inicial de H_2O_2 influye en los perfiles de O_2 disuelto de modo diferente al NBE. Los perfiles de O_2 presentan un comportamiento autocatalítico en todos los casos y, hasta cierto valor de $[H_2O_2]$, un aumento en la concentración inicial del agente oxidante produce el mismo efecto en el perfil de consumo de O_2 que en el de degradación de NBE. Por ejemplo, al aumentar la concentración de H_2O_2 el tiempo de transición disminuye y se llega antes a la fase rápida. Sin embargo, para concentraciones muy altas de H_2O_2 , el oxígeno disuelto no se consume sino que su concentración aumenta, observándose un aumento autocatalítico, como muestra la figura 2.15. En estas condiciones se observa que la concentración de O_2 llega a un valor máximo constante asociado a la saturación del equipo de detección y, por lo tanto, el valor medido no representa necesariamente la $[O_2]$ real.

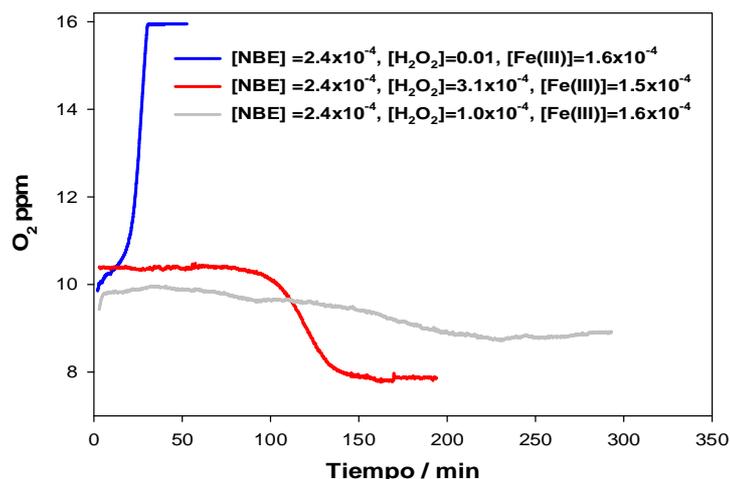


Figura 2.15: Perfiles cinéticos de consumo de O₂ a diferentes [H₂O₂] a 20°C

2.4 Intermediarios y productos de reacción

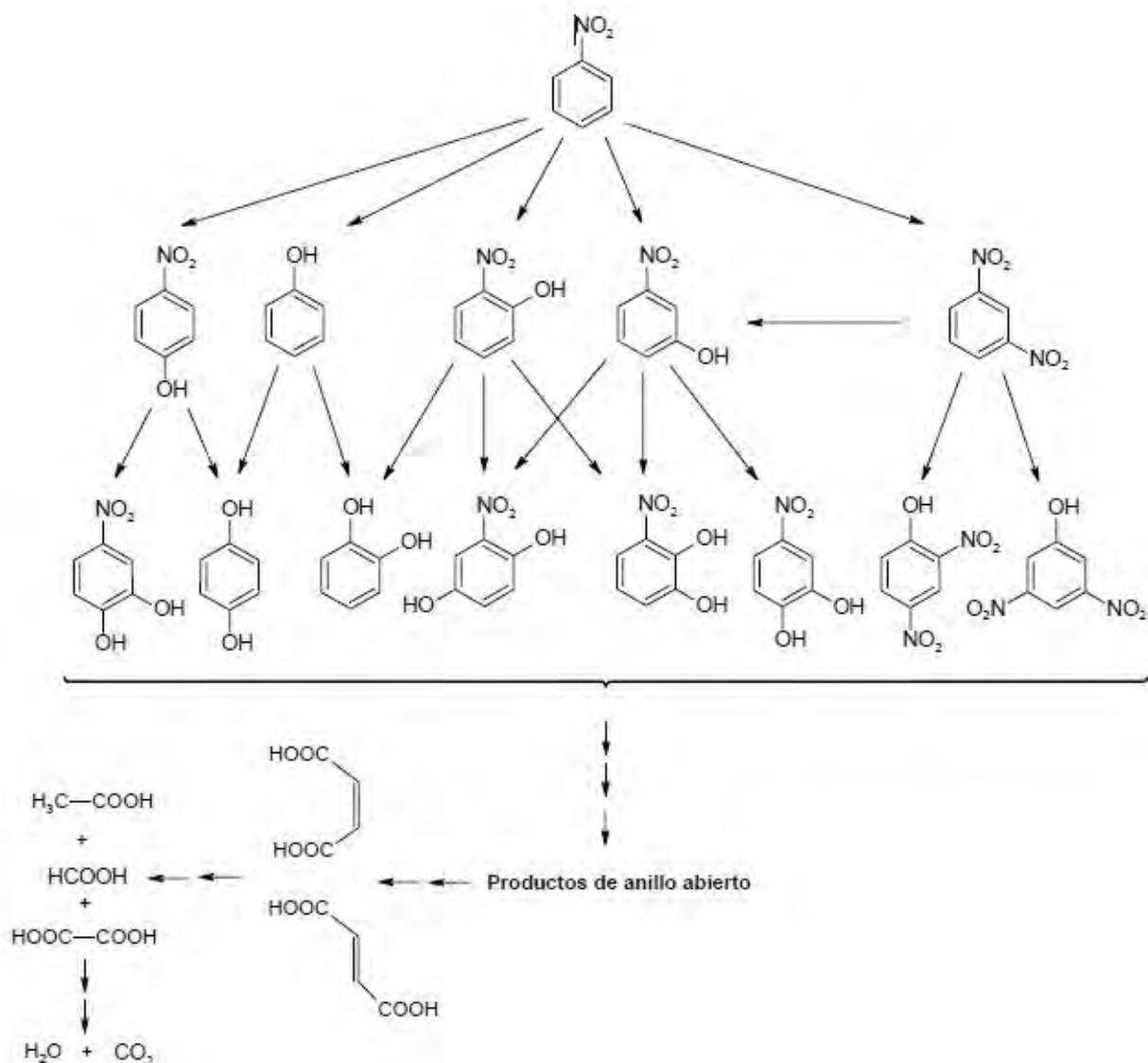
Frecuentemente la optimización de los PAOs supone la mineralización completa de los contaminantes. Esto es, a menudo, difícil de lograr principalmente debido a los costos involucrados en tratamientos largos. Por este motivo, muchas veces se utilizan los PAOs como pretratamiento, para disminuir la toxicidad de un efluente a ser tratado posteriormente con otros métodos, frecuentemente, biológicos^[26-28]. En ocasiones se observa que la toxicidad de las muestras se incrementa luego del tratamiento. Este efecto se debe, generalmente, a la formación y acumulación de intermediarios más tóxicos que el compuesto de partida. En particular, la oxidación del NBE en sistemas Fenton y foto-Fenton genera como producto 1,3 DNB, entre otros^[29, 30]. Estudios previos han demostrado que el 1,3 DNB, no sólo es alrededor de treinta veces más tóxico que el NBE^[31], sino que es también más resistente al ataque de los radicales ·OH^[32].

Por lo mencionado anteriormente, un estudio de los productos formados a lo largo del proceso resulta de importancia para evaluar la calidad de las muestras tratadas. En esta sección se presenta un análisis de la distribución de intermediarios y productos en la oxidación térmica del NBE por medio de la técnica tipo Fenton. Los productos de reacción se determinaron mediante HPLC-UV. Los cromatogramas de las muestras obtenidas revelan la presencia de varios productos de reacción. En la Tabla 2.4 se muestran las concentraciones máximas de los intermediarios aromáticos detectados alcanzadas en distintos tiempos de reacción para un experimento llevado a cabo empleando las siguientes condiciones iniciales: [NBE] = 1.24x10⁻³M, [H₂O₂] = 7.75x10⁻³M, [Fe(III)] = 3.04x10⁻⁴M, t=20°C

Tabla 2.4 Productos de reacción en la degradación térmica de NBE

Compuesto	Tiempo Reacc	Conc. Máxima
Fenol	48 min.	8.03×10^{-5} M
4-nitrofenol	48 min.	4.53×10^{-5} M
3-nitrofenol	40 min.	5.01×10^{-5} M
2-nitrofenol	40 min.	6.49×10^{-5} M
1,3- dinitrobenzeno	62 min.	1.09×10^{-4} M
4-nitrocatecol	48 min.	6.35×10^{-5} M
Benzoquinona	51 min.	2.75×10^{-5} M

La estructura química de los productos indica que los compuestos fenol, 4- nitrofenol, 3- nitrofenol, 2- nitrofenol y 1,3- DNB corresponden a los productos primarios de la degradación de NBE. Los primeros cuatro compuestos resultan de la hidroxilación del NBE, mientras que el último se forma por nitración del compuesto de partida. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado en literatura para sistemas Fenton^[30]. En estos estudios Carlos y col. analizaron la oxidación de los productos primarios e identificaron los compuestos generados. Con los resultados obtenidos, propusieron el esquema 2.1 que representa el mecanismo de reacción involucrado en la oxidación de NBE para sistemas Fenton. En este esquema se considera que las vías principales de reacción involucran la adición sucesiva de grupos hidroxilo al anillo aromático y su posterior apertura. Además se tienen en cuenta las vías de nitración del NBE.



Esquema 2.1. Vías principales de oxidación de NBE con reactivo de Fenton^[30]

El este esquema incluye tanto el ataque ipso de los radicales $\cdot\text{OH}$ con desplazamiento del grupo nitro, esto explica la formación de hidroquinona a partir de fenol y 4-nitrofenol. La hidroquinona es difícil detectar en estos sistemas, ya que se oxida a benzoquinona en ambientes oxidantes^[33]. La formación de compuestos dihidroxinitrados a partir de los nitrofenoles están de acuerdo con estudios fotoquímicos y fotocatalíticos previos^[34, 35]. A partir de estas observaciones se puede explicar la formación de 4-nitrocatecol y benzoquinona como productos de la oxidación posterior de los intermediarios primarios

2.5 Efecto del agregado de distintos agentes a la mezcla de reacción

2.5.1. Scavengers de radicales $\cdot OH$

En las aguas naturales o efluentes que pretenden descontaminarse, generalmente existen otras especies disueltas además del compuesto que se quiere degradar. Entre éstas son comunes distintas sales o ácidos de bajo peso molecular, que pueden interferir en el proceso, por ejemplo, secuestrando los radicales $\cdot OH$ destinados al ataque del sustrato. Con el fin de determinar, en qué magnitud la presencia de estas especies afecta la oxidación del NBE, se realizaron ensayos con distintas concentraciones de dos conocidos scavengers del radical $HO\cdot$: metanol y Cl^- .

2.5.1.1. Metanol

En la figura 2.16 se muestran los perfiles de degradación de NBE en un proceso tipo Fenton en presencia de distintas concentraciones de metanol. Las condiciones iniciales para estos experimentos fueron $[NBE]=7.45 \times 10^{-4}$, $[Fe(III)]=3.09 \times 10^{-4}$, $[H_2O_2]=2.58 \times 10^{-3}$ y $t^o=20^\circ C$.

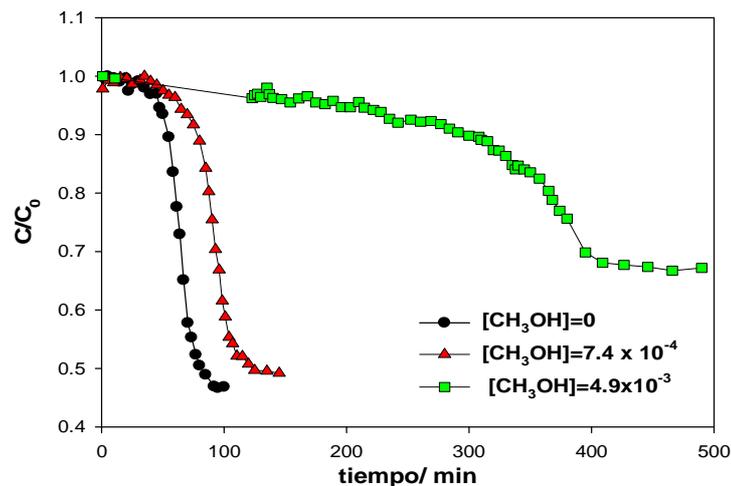


Figura 2.16: Perfiles cinéticos a diferentes $[CH_3OH]$ a $20^\circ C$

Se observa que el metanol no influye demasiado en la cinética cuando la relación de concentraciones $[CH_3OH]/[NBE]$ es cercana a 1. Sin embargo, al aumentar la concentración de metanol a valores $[CH_3OH]/[NBE] \approx 5$, se observa un efecto importante en la degradación de NBE. En este caso, la fase lenta se ve prolongada, la velocidad observada en la fase rápida es sensiblemente menor y finalmente la fracción de NBE degradado en estadios avanzados de la reacción es sustancialmente menor que en ausencia del scavenger. Estos resultados pueden explicarse considerando que, en presencia de metanol, disminuye la fracción de radicales que ataca al NBE. En estas condiciones, para generar los intermediarios quinónicos que aceleran el proceso,

deberá descomponer una cantidad de H_2O_2 mayor y, por lo tanto, el tiempo necesario para llegar a la fase rápida será más grande también. Teniendo en cuenta estas consideraciones, puede explicarse el alargamiento de la fase lenta así como la menor degradación de NBE en la zona final. La presencia de metanol produce un aumento de la relación moles de H_2O_2 consumidos/moles de NBE oxidados. Esto tiene como consecuencia que, en estadios avanzados de la reacción, el H_2O_2 se agota y el NBE no llega a ser degradado completamente

2.5.1.2. NaCl

En la figura 2.17 se muestran los perfiles de degradación de NBE en un proceso tipo Fenton en presencia de distintas concentraciones de NaCl. Las condiciones iniciales para estos experimentos fueron $[NBE]=1.22 \times 10^{-3}$, $[Fe(III)]=3.09 \times 10^{-4}$, $[H_2O_2]=7.75 \times 10^{-3}$ y $t^0=20^\circ C$.

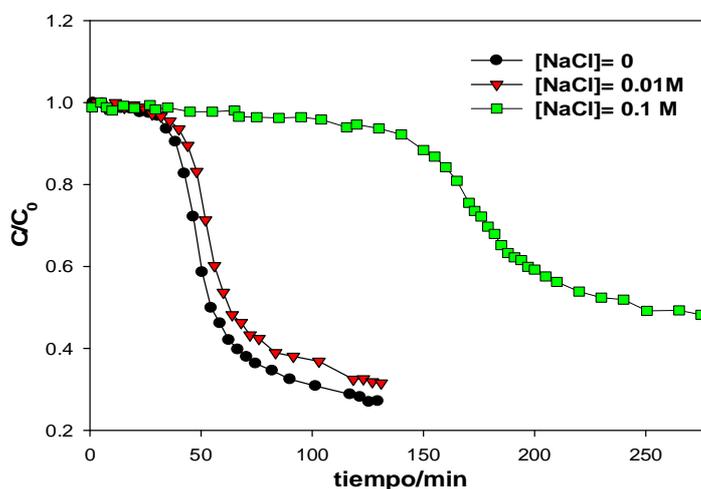


Figura 2.17: Perfiles cinéticos a diferentes $[NaCl]$ a $20^\circ C$

El efecto que provoca el aumento en la concentración de NaCl es comparable al del metanol (se prolonga la fase lenta, la velocidad de degradación en la fase rápida es menor y se llega a una menor fracción de NBE degradado a tiempos largos de la reacción). Cabe destacar que la concentración de metanol necesaria para influenciar de manera notoria el perfil, es mucho menor que la concentración de NaCl y que esta influencia. Tanto la prolongación de la fase lenta como la disminución del grado de degradación son mayores para el metanol que para el NaCl

2.5.2. Comportamiento del hierro en presencia de aditivos en sistemas Fenton

Algunos compuestos, son capaces de reaccionar con el Fe^{3+} reduciéndolo o formando complejos con él. El Fe^{2+} también es susceptible a la complejación u oxidación por ciertas especies. En los procesos Fenton y tipo Fenton la presencia de sustancias capaces de interactuar en cierta

forma con los iones Fe^{3+} y Fe^{2+} pueden afectar la eficiencia y la cinética del proceso. Durante la oxidación del NBE, se forman compuestos alifáticos por apertura del anillo de los intermediarios aromáticos.^[36] Es sabido que el anión oxalato, forma complejos estables con el Fe^{3+} inhibiendo su reacción con el H_2O_2 y, por lo tanto, bloqueando la etapa limitante en los procesos tipo Fenton.

En esta sección, se estudia el rol de compuestos no aromáticos en sistemas Fenton y tipo Fenton, tratando de elucidar si en la fase final de los procesos tipo Fenton existe una influencia de los compuestos presentes en la óxido reducción de las especies de hierro, ya sea reduciendo el Fe(III), como los intermediarios quinónicos, u oxidando el Fe(II). Para ello se realizaron ensayos de estabilidad del Fe(III) y el Fe(II) en presencia de distintos aditivos y se estudió comparativamente la influencia de la presencia estas especies en sistemas Fe(II)/ H_2O_2 /NBE.

2.5.2.1. Estabilidad de Fe(II) y Fe(III) en presencia de aditivos

Con el objeto de determinar si existe alguna reacción entre los iones $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ y distintos compuestos no aromáticos se realizaron ensayos de estabilidad. Para esto se prepararon soluciones de cinco aditivos: formiato, oxalato, maleato, fumarato y metanol en presencia de Fe(II) o Fe(III). Las concentraciones en las mezclas finales fueron $1 \times 10^{-3}\text{M}$, para los aditivos y $1 \times 10^{-4}\text{M}$ para Fe(II) y Fe(III). Se midieron los espectros de absorción a tiempo inicial y a los 30 minutos de efectuada la mezcla. Los espectros observados sugieren que no existe reacciones de óxido reducción entre los cationes y los compuestos estudiados.

2.5.2.2. Efecto de la presencia de aditivos en la cinética de reacción

Una vez definido que los compuestos alifáticos estudiados no son capaces de oxidar el Fe^{2+} ni reducir Fe^{3+} , se realizaron ensayos Fenton en presencia de oxalato y de formiato, para determinar los mismos influyen en la cinética del proceso. Para esto se prepararon tres soluciones con concentraciones de NBE, Fe(II) y H_2O_2 iguales a $2.4 \times 10^{-4}\text{M}$, $1 \times 10^{-4}\text{M}$ y $1 \times 10^{-4}\text{M}$, respectivamente. La primera solución se mantuvo como testigo, a la segunda solución se le agregó oxalato y a la tercera formiato, de modo que las concentraciones finales fueron $[\text{oxalato}] = 4 \times 10^{-4}\text{M}$ y $[\text{formiato}] = 6 \times 10^{-4}\text{M}$. Se midió la evolución de la absorbancia a 330 nm teniendo en cuenta que, si bien las soluciones con oxalato y formiato absorben a esa longitud de onda, el cambio registrado en esa zona se debe fundamentalmente al aumento de especies de Fe(III), debida a la rápida reacción dada entre el Fe^{2+} y H_2O_2 . Los resultados se muestran en la figura 2.18

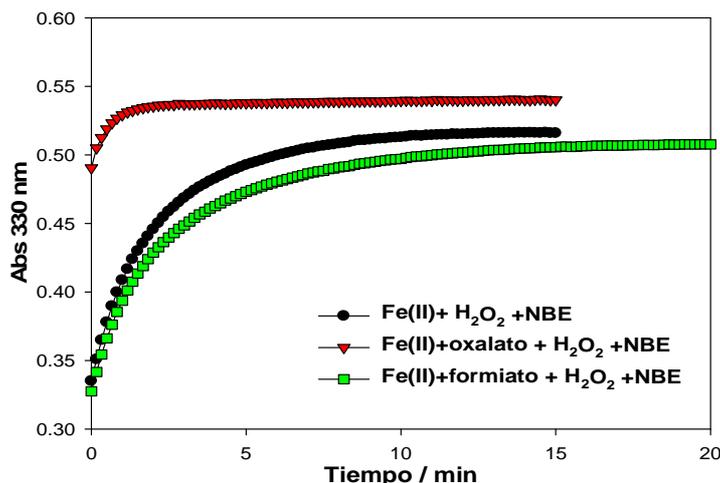


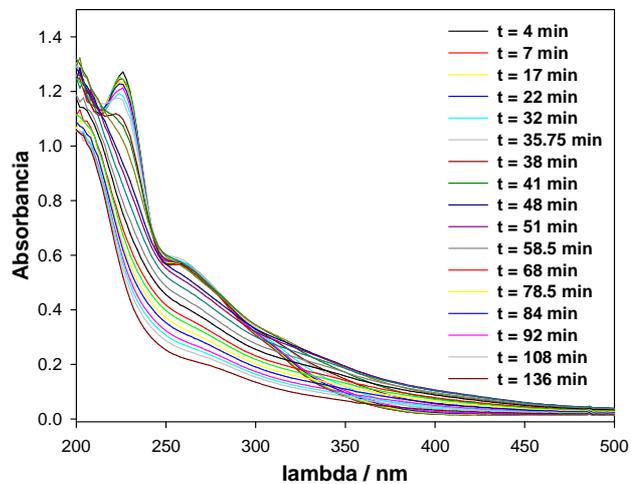
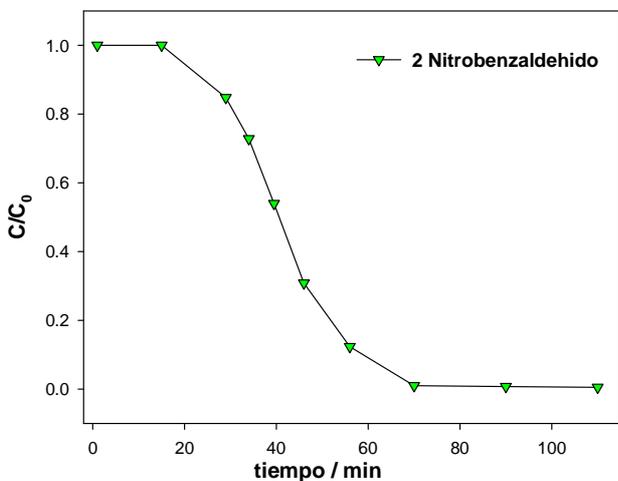
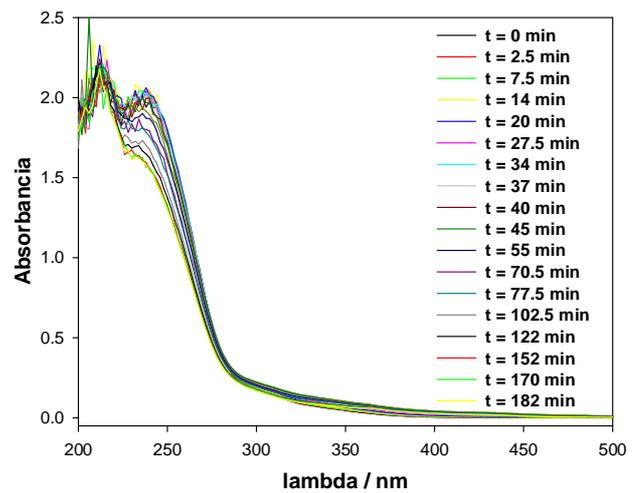
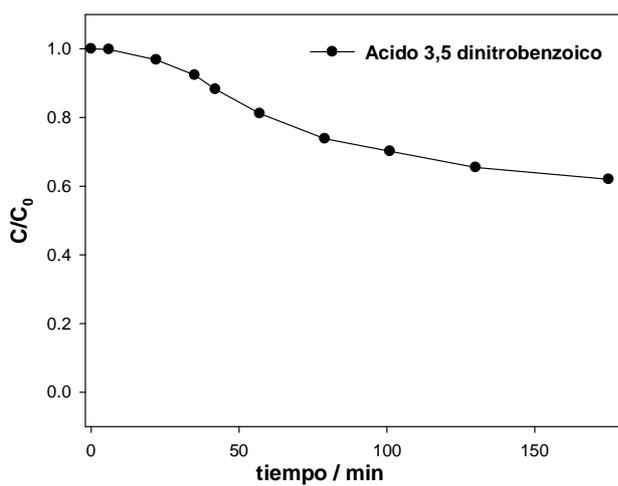
Figura 2.18: Evolución temporal de $[\text{Fe(III)}]$ en un proceso Fenton en presencia y de oxalato y formiato

Se observa que, en las soluciones con oxalato, la absorbancia a 330 nm alcanza valores notablemente superiores a las obtenidas en los otros casos, incluso a tiempo cero. Como se comentó previamente, el anión oxalato en presencia de Fe(III) , forma instantáneamente un complejo muy estable. El coeficiente de absorción de este complejo es superior al de $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$, de modo que aún, para bajas concentraciones de Fe(III) , como las que se dan en el inicio de la reacción, los valores de absorbancia son importantes. En este caso, por lo tanto, el incremento en $A^{330\text{nm}}$ está relacionado a la formación del complejo. El análisis de las curvas $A^{330\text{nm}}$ vs tiempo indica, más allá de la influencia de la formación del complejo en la absorbancia a 330nm, que existe un efecto sobre la cinética en presencia de oxalato, ya que en este caso se llega a un plateau a tiempos mucho menores que en el testigo. En el caso del formiato, se observa a tiempo inicial, un valor de la absorbancia comparable al de la solución testigo. La evolución de $A^{330\text{nm}}$ con el tiempo, sugiere un discreto enlentecimiento de la reacción.

Los estudios realizados sobre la cinética de degradación de NBE en sistemas Fenton, sugieren que en presencia de formiato el ciclo del hierro prácticamente no se ve afectado. Por el contrario, en presencia de oxalato existe una influencia ya que, además del efecto observado en la intensidad de la absorción por la formación del complejo, se ve una modificación apreciable en la escala de tiempo.

2.6 Comparación con degradación de otros compuestos aromáticos mediante técnica tipo Fenton

Se ha estudiado el comportamiento cinético del NBE en presencia de sales de Fe^{3+} y H_2O_2 . Los perfiles auto-catalíticos fueron explicados considerando la formación de intermediarios tipo quinónico capaces de reducir al Fe^{3+} . Con el fin de ampliar el estudio y en la búsqueda de una interpretación más completa del proceso, se realizaron ensayos de degradación de compuestos relacionados estructuralmente al NBE. Los compuestos utilizados fueron 1,3 dinitrobenzeno, o-nitrofenol, m-nitrofenol, p-nitrofenol y fenol. También se emplearon 2,4-dinitrofenol, ácido 3,5-dinitrobenzoico, 2 nitrobenzaldehído y ácido 4-cloro-3,5-dinitrobenzoico. En las figuras 2.19 se muestran los perfiles temporales de concentración y la evolución de los espectros de absorción para algunos casos representativos.



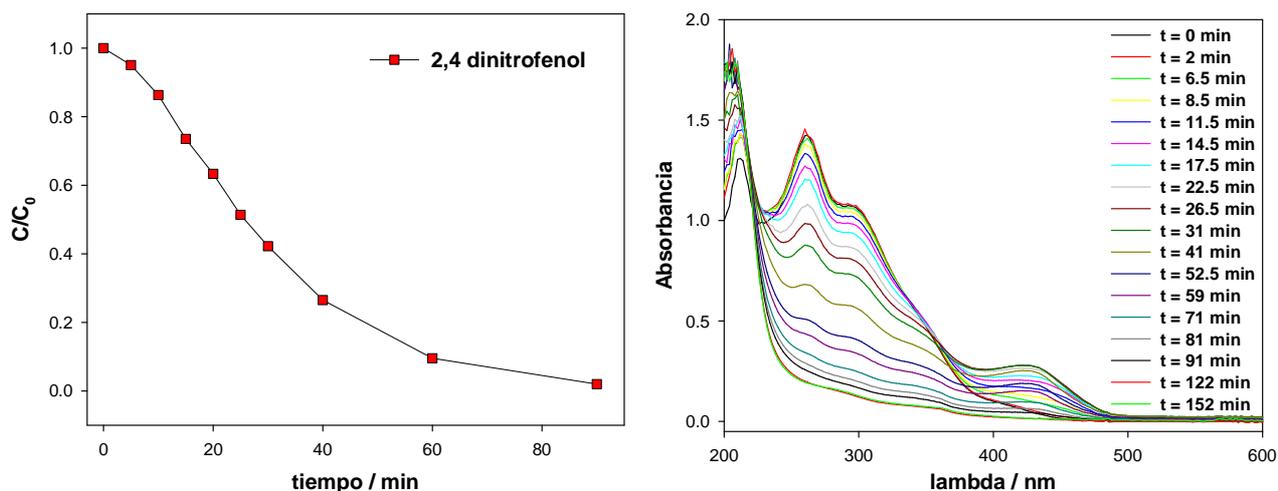


Figura 2.19: Perfiles cinéticos de distintos compuestos aromáticos tratados mediante un proceso tipo-Fenton y evolución temporal de los espectros de absorción de las correspondientes mezclas de reacción

En todos los casos se observa un perfil cinético auto-catalítico más o menos pronunciado. Estas diferencias pueden explicarse teniendo en cuenta la estabilidad de los compuestos al ataque del radical $\cdot\text{OH}$ y considerando que las etapas necesarias para obtener productos de hidroxilación del tipo quinónico dependen de la estructura particular de cada sustrato. En el próximo capítulo se presentará un análisis comparativo de las cinéticas obtenidos para estos compuestos.

2.7 Conclusiones

* Para el nitrobenceno la cinética de oxidación muestra un perfil cinético de tipo autocatalítico. Los parámetros cinéticos empleados para caracterizar los decaimientos (t_{tr} , r_{slow}) dependen de las condiciones iniciales. Un aumento en la $[\text{Fe(III)}]_0$ implica un incremento en r_{slow} y una disminución de t_{tr} . La $[\text{NBE}]_0$ influye de manera opuesta a la descrita para el Fe(III). Para el caso de los perfiles de decaimiento de H_2O_2 , t_{tr} es siempre mayor que el observado para los perfiles de NBE correspondiente al mismo experimento.

* Los valores medidos para E_{slow}^{act} a temperaturas menores que la ambiente sugieren que, en estas condiciones, la etapa que controla la velocidad global de la fase lenta es la [2.2]. Por otro lado el cambio en las energías de activación aparentes para las fases lenta y rápida así como la dependencia con la temperatura de los perfiles cinéticos observados a diferentes concentraciones de O_2 disuelto indican la contribución de otras etapas en el control de la cinética para temperaturas superiores a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

* Los resultados de los ensayos relacionados con el tipo de atmósfera empleada y los perfiles de consumo de oxígeno sugieren que en la fase lenta la contribución de radicales del tipo peroxo-orgánicos no ejerce una influencia apreciable en la cinética y posiblemente tampoco en el mecanismo de la reacción.

* Por otra parte el gran consumo de O_2 durante la fase rápida sugiere una mayor participación de radicales peroxo-orgánicos en las etapas de propagación de la reacción. Cabe señalar que la fracción de radicales $HO\cdot$ que ataca al NBE durante esta fase va disminuyendo con el avance de la reacción debido a la competencia por parte de otras especies orgánicas producidas en las distintas etapas de oxidación. Al mismo tiempo los radicales orgánicos producidos por el ataque de $HO\cdot$ a intermediarios y/o productos de reacción pueden adicionar O_2 para formar radicales de tipo peroxo-orgánicos contribuyendo al notable incremento del consumo de oxígeno.

* En el análisis de productos de reacción, se detectaron los productos primarios de hidroxilación de NBE, ya sea por ataque ipso del radical al grupo nitro como por adición al anillo (2-nitrofenol, 3-nitrofenol, 4-nitrofenol, fenol). Particular importancia reviste la especie producto de la nitración del NBE (1,3-DNB), dada su alta toxicidad. También se observó la generación de dos productos de hidroxilación secundarios (benzoquinona y 4 nitrocatecol). Estos resultados son coherentes con los publicados en literatura para procesos Fenton.

* A partir de los ensayos realizados con scavengers de radical $HO\cdot$ (CH_3OH y $NaCl$) se observó que tanto el CH_3OH como el $NaCl$, en altas concentraciones, afectan apreciablemente las cinéticas de degradación. El efecto sobre la cinética de degradación de NBE es, en ambos casos, la prolongación de la fase inicial, la disminución de la velocidad en la fase rápida y la disminución en el grado de conversión del NBE. Esta influencia es más notoria para el metanol que para $NaCl$.

* Para los aditivos no aromáticos estudiados se ha observado que el formiato no tienen influencia sobre el estado de oxidación de las especies de hierro y que enlentece discretamente la cinética. Por otro lado, el oxalato no solo compleja al Fe(III), sino que afecta a las escalas de tiempo observadas.

* Se estudió la degradación de compuestos químicos relacionados estructuralmente con el NBE por procesos tipo Fenton y se observó en todos los casos, perfiles cinéticos de carácter auto catalítico más o menos marcado. Este comportamiento indica que la oxidación de todos los compuestos estudiados lleva a la formación de productos quinónicos que aceleran el proceso, pero, debido a las diferentes estabilidades relativas frente al radical $\cdot OH$ y a las estructuras de los intermediarios

derivados de los compuestos de partida, las etapas y/o los tiempos necesarios para llegar a la transición hacia la fase rápida, varían notablemente de un compuesto a otro.

2.8 Bibliografía

- [1] O.A. O'Connor, L.Y. Young, *Environmental Toxicology and Chemistry* 8 (1989) 853-862.
- [2] Environmental Protection Agency (EPA), Código de regulaciones federales. Título 40. Protección del ambiente, 2004.
- [3] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades División Toxicología, Nitrobenzeno, in: S.d.S.P. Departamento de salud y servicios humanos de los EE. UU. (Ed.), Atlanta, 1999.
- [4] R.R. Lauwerys, *Toxicología industrial e intoxicaciones profesionales*, Barcelona, 1994.
- [5] R.N. Sylva, *Reviews of pure and applied chemistry* 22 (1972) 115-130.
- [6] H. Gallard, J. De Laat, B. Legube, *Water Research* 33 (1999) 2929–2936.
- [7] W.G. Barb, J.H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave, *Trans. Faraday Soc* 47 (1951) 591 - 616.
- [8] W.G. Barb, J.H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave, *Trans. Faraday Soc* 47 (1951) 462 - 500.
- [9] E. Graf, J. R. Mahoney, R. G. Bryant, J.W. Eaton, *Journal of the Biological Chemistry* 259 (1984) 3620–3624.
- [10] J. De Laat, H. Gallard, *Environmental Science and Technology* 33 (1999) 2726–2732.
- [11] R. Chen, J.J. Pignatello, *Environmental Science and Technology* 31 (1997) 2399–2406.
- [12] F. Chen, W. Ma, J. He, J. Zhao, *Journal of Physical Chemistry A* 106 (2001) 9485–9490.
- [13] Y. Du, M. Zhou, L. Lei, *Journal of Hazardous Materials* 136 (2006) 859-865.
- [14] J.J. Pignatello, *Environmental Science and Technology* 26 (1992) 944-951.
- [15] F.S. García Einschlag, *Fotodegradación de compuestos nitroaromáticos mediante la técnica UV/H₂O₂*, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, La Plata, 2001.
- [16] E.R. Malinowski, *Factor Analysis in Chemistry* 2nd ed., Wiley Interscience, 1991.
- [17] D. Nichela, L. Carlos, F. García Einschlag, *Applied catalysis B: Environmental* 82 (2008) 11-18.
- [18] P.R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, 1st ed., McGraw-Hill Book Company, 1969.

- [19] American-Public-Health-Association-(APHA), American-Water-Works-Association-(AWWA), Water-Pollution-Control-Federation-(WPCF), Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales, Ediciones Díaz de Santos S. A., Madrid, 1992.
- [20] A.I. Vogel, G.H. Jeffrery, J. Basset, J. Mendham, R.C. Denney, Vogel's Textbook of quantitative chemical analysis, Longman Scientific & Technical, Essex, 1989.
- [21] C.C. Allain, L.S. Poon, C.S.G. Chan, W. Richmond, P.C. Fu, *Clinical Chemistry* 20 (1974) 470–475.
- [22] F.S. García Einschlag, A.L. Capparelli, KINESIM: Software for Kinetic and Spectrophotometric Analysis. , Argentina, 2000.
- [23] M.K. Eberhardt, M. Yoshida, *Journal of Physical Chemistry* 77 (1973) 589-597.
- [24] P.C. Ho, *Environmental Science and Technology* 20 (1986) 260-267.
- [25] H. Gallard, J. De Laat, *Water Research* 34 (2000) 3107-3116.
- [26] I. Muñoz, J. Peral, J.A. Ayllón, S. Malato, P. Passarinho, X. Domènech, *Water Research* 40 (2006) 3533-3540.
- [27] M.M. Ballesteros Martín, J.A. Sánchez Pérez, F.G. Ación Fernández, J.L. Casas López, A.M. García-Ripoll, A. Arques, I. Oller, S. Malato Rodríguez, *Chemosphere* 70 (2008) 1476-1483.
- [28] M.J. Farré, M.I. Maldonado, W. Gernjak, I. Oller, S. Malato, X. Domènech, J. Peral, *Chemosphere* 72 (2008) 622-629.
- [29] L. Carlos, D. Fabbri, A.L. Capparelli, A. Bianco Prevot, E. Pramauro, F. García Einschlag, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 201 (2009) 32-38.
- [30] L. Carlos, D. Fabbri, A.L. Capparelli, A. Bianco Prevot, E. Pramauro, F.S. García Einschlag, *Chemosphere* 72 (2008) 952-958.
- [31] M.T. Saçan, M. Özkul, S.S. Erdem, *Chemosphere* 68 (2007) 695-702.
- [32] F.S. García Einschlag, L. Carlos, A.L. Capparelli, *Chemosphere* 53 (2003) 1-7.
- [33] M.A. Oturan, J. Peiroten, P. Chartrin, A.J. Acher, *Environmental Science and Technology* 34 (2000) 3474–3479.
- [34] A. Di Paola, V. Augugliaro, L. Palmisano, G. Pantaleo, E. Savinov, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 155 (2003) 207-214.
- [35] J.-F.P. Admin Alif, Pierre Boule, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 59 (1991) 209-219.
- [36] L. Carlos, Estudio de la eficiencia de degradación de contaminantes empleando tecnologías de oxidación avanzada: Procesos Fenton y foto-Fenton, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, La Plata, 2008.

Capítulo 3. Análisis cinético de los perfiles autocatalíticos

“-Una vez que ha examinado un solo hecho con todas sus facetas-comentó-, el razonador ideal debería deducir a partir de él no sólo toda la cadena de acontecimientos que condujeron al mismo, sino también todos los resultados y consecuencias que puedan derivarse de él. Así como Cuvier describiría correctamente a un animal entero contemplando uno solo de sus huesos, también el observador que ha comprendido debidamente en eslabón en una serie de eventos debería poder exponer con precisión todos los demás”.
Arthur Conan Doyle (La aventura de las cinco semillas de naranja)

3.1 Introducción

En el diseño de tecnologías para descontaminación el desarrollo de modelos capaces de predecir el comportamiento del sistema y la eficiencia de oxidación, es un tema de especial importancia, ya que la comprensión del fenómeno permite ajustar las condiciones operativas a fin de optimizar la eficiencia y minimizar los costos.

El conjunto de reacciones involucradas en los procesos Fenton (sección 2.1.2.2.) ha sido objeto de numerosos estudios ^[1-4]. La gran cantidad de pasos hace que la descripción detallada del mecanismo no sea sencilla. Las reacciones de H_2O_2 con Fe(II) y Fe(III) así como las reacciones entre $\text{HO}\cdot$ y sustratos orgánicos o H_2O_2 son particularmente importantes para las condiciones usualmente utilizadas en sistemas tipo-Fenton. Dada la complejidad cinética de los sistemas $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$, muchas variables, tales como las concentraciones iniciales, las propiedades fisicoquímicas de los contaminantes orgánicos (constantes de reacción, comportamiento ácido base,

etc.) y la temperatura de reacción pueden influir significativamente en la eficiencia y en la competitividad económica de estas técnicas.

En este capítulo se presenta el tratamiento cinético de los resultados mostrados en el capítulo 2. Sobre la consideración de un número reducido de reacciones, se proponen expresiones matemáticas simples que han resultado muy útiles como herramientas para un análisis semicuantitativo de los complejos perfiles cinéticos obtenidos.

3.2 Modelo simplificado para la fase lenta en procesos tipo-Fenton

3.2.1. Parámetros cinéticos para el análisis de los perfiles autocatalíticos

Durante la fase inicial solo el 10% del NBE es consumido, sin embargo más del 50% del tiempo requerido para completar la oxidación del NBE transcurre en esta fase. Por lo tanto, desde un punto de vista tecnológico, es de gran interés realizar un análisis detallado de las velocidades de reacción para la fase lenta.

En el capítulo 2 se realizó un análisis cinético preliminar estudiando cualitativamente la influencia de las condiciones experimentales sobre los parámetros característicos de la cinética (r_{Slow} , r_{Fast} , k_{Fast} y t_{tr} para NBE y H_2O_2). En este capítulo se efectuará un estudio más profundo y, para describir diferentes aspectos de la dinámica del proceso, se empleará un conjunto adicional de parámetros definidos mediante las siguientes ecuaciones:

$$Z_{Slow}^{NBE} \equiv \frac{r_{Slow}^{NBE}}{[NBE]_0} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

$$Q_{Slow} \equiv \frac{r_{Slow}^{HP}}{r_{Slow}^{NBE}} = \left\{ \frac{d[H_2O_2]}{d[NBE]} \right\}_{Slow} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

$$Q_{Fast} \equiv \frac{r_{Fast}^{HP}}{r_{Fast}^{NBE}} = \left\{ \frac{d[H_2O_2]}{d[NBE]} \right\}_{Fast} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

$$F^{NBE} \equiv \frac{r_{Fast}^{NBE}}{r_{Slow}^{NBE}} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

$$F^{H_2O_2} \equiv \frac{r_{Fast}^{H_2O_2}}{r_{Slow}^{H_2O_2}} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

de acuerdo con las definiciones dadas (Eq 3.1 a Eq 3.5), z_{Slow}^{NBE} corresponde a la velocidad relativa de consumo de NBE en la fase inicial, los valores de Q corresponden a los moles de H_2O_2 consumidos por mol de NBE degradado en cada fase y los valores de F caracterizan la magnitud de la aceleración de la fase rápida respecto de la fase lenta.

Los resultados obtenidos en el dominio experimental analizado se presentan en las Tablas 3.1, 3.2 y 3.3, que muestran el efecto de las concentraciones iniciales de Fe(III), NBE, H_2O_2 sobre los parámetros dinámicos definidos previamente. Asimismo, en la tabla 3.5 (pag 59) se muestra el efecto combinado de la temperatura y el oxígeno

Los valores de la Tabla 3.1 muestran que, tanto en la fase lenta como en la rápida, las velocidades consumo de NBE y H_2O_2 se incrementan con el aumento de la concentración inicial de Fe(III). Por otra parte, los tiempos de transición correspondientes decrecen al aumentar la concentración inicial de catalizador.

Tabla 3.1a: Efecto de [Fe(III)] sobre los parámetros cinéticos de la degradación de NBE. a 20°C.

$[H_2O_2]/10^{-3}$	$[NBE]/10^{-3}$	$[Fe^{+3}]/10^{-5}$	$r_{Slow}^{NBE}/10^{-7}$	$z_{Slow}^{NBE}/10^{-3}$	$r_{Fast}^{NBE}/10^{-5}$	$k_{Fast}^{NBE}/10^{-2}$	t_{tr}^{NBE}	F^{NBE}
7.75	1.22	7.64	6.00	4.93	2.11	3.21	112	35.2
7.75	1.24	7.88	6.25	5.04	1.81	2.81	110	28.9
7.75	1.23	12.3	10.1	8.24	3.12	5.00	99.5	25.9
7.75	1.24	15.3	12.8	10.3	3.33	4.72	68.5	26.1
7.75	1.22	20.0	12.8	10.5	4.19	6.42	57.5	26.7
7.75	1.24	23.0	15.6	12.5	4.3	6.23	52.0	27.6
7.75	1.21	30.0	18.5	15.3	5.59	6.58	39.5	30.2
7.75	1.18	30.1	17.4	14.7	5.31	6.83	39.0	30.6
7.75	1.24	31.0	18.4	14.8	5.34	6.77	38.5	29.1
7.75	1.20	41.0	28.3	23.6	6.40	9.00	34.0	22.7

Tabla 3.1b: Efecto de [Fe(III)] sobre los parámetros cinéticos del consumo de H₂O₂. a 20°C.

[H ₂ O ₂]/ 10 ⁻³	[NBE]/ 10 ⁻³	[Fe ⁺³]/ 10 ⁻⁵	r _{Slow} ^{H2O2} / 10 ⁻⁶	r _{Fast} ^{H2O2} / 10 ⁻⁵	k _{Fast} ^{H2O2} / 10 ⁻²	t _{tr} ^{H2O2}	Q _{Slow}	Q _{Fast}	F ^{H2O2}
7.75	1.22	7.64	1.24	6.87	2.09	124	2.07	3.25	55.3
7.75	1.23	12.3	1.90	13.3	5.19	108	1.58	4.24	69.6
7.75	1.22	20.0	2.86	17.6	5.96	62.0	1.83	4.19	61.3
7.75	1.18	30.1	3.73	23.3	7.27	42.0	2.15	4.39	62.5
7.75	1.20	41.0	7.67	28.9	8.01	38.5	2.71	4.51	37.7

Los valores presentados en la Tabla 3.2 indican que el aumento de la concentración inicial de NBE produce aumentos moderados en las velocidades de consumo de NBE para ambas fases e incrementos importantes en los tiempos de transición t_{tr}^{NBE} y t_{tr}^{H2O2} . Las velocidades de consumo de H₂O₂ en cada fase presentan dependencias más complejas con la concentración inicial de NBE.

Tabla 3.2a.: Efecto de [NBE] sobre los parámetros cinéticos de la degradación de NBE a 20°C.

[H ₂ O ₂]/ 10 ⁻³	[NBE]/ 10 ⁻⁴	[Fe ⁺³]/ 10 ⁻⁴	r _{Slow} ^{NBE} / 10 ⁻⁶	z _{Slow} ^{NBE} / 10 ⁻⁴	r _{Fast} ^{NBE} / 10 ⁻⁵	k _{Fast} ^{NBE} / 10 ⁻²	t _{tr} ^{NBE}	F ^{NBE}
7.75	2.43	3.00	1.39	57.0	3.05	44.3	13.5	22.0
7.75	3.64	3.00	1.43	39.2	3.96	21.3	16.5	27.8
7.75	4.91	3.10	1.45	29.6	3.36	16.2	26.0	23.2
7.75	6.29	3.06	1.64	26.1	3.70	10.6	28.0	22.5
7.75	9.41	3.06	1.61	17.1	4.58	7.31	34.0	28.5
7.75	11.8	3.01	1.74	14.7	5.31	6.83	39.0	30.6
7.75	12.1	3.00	1.85	15.3	5.59	6.58	39.5	30.2
7.75	12.4	3.10	1.84	14.8	5.34	6.77	38.5	29.1
7.75	18.2	3.00	1.77	9.73	7.26	8.13	51.0	41.0
7.75	24.3	3.00	1.73	7.10	7.86	6.30	61.5	45.5
7.75	30.7	3.10	1.82	5.91	7.32	6.61	92.0	40.3

Tabla 3.2b.: Efecto de [NBE] sobre los parámetros cinéticos del consumo de H₂O₂. a 20°C

$[\text{H}_2\text{O}_2]/10^{-3}$	$[\text{NBE}]/10^{-4}$	$[\text{Fe}^{+3}]/10^{-4}$	$r_{\text{Slow}}^{\text{H}_2\text{O}_2}/10^{-6}$	$r_{\text{Fast}}^{\text{H}_2\text{O}_2}/10^{-4}$	$k_{\text{Fast}}^{\text{H}_2\text{O}_2}/10^{-2}$	$t_{\text{tr}}^{\text{H}_2\text{O}_2}$	Q_{Slow}	Q_{Fast}	$F^{\text{H}_2\text{O}_2}$
7.75	4.91	3.10	4.74	1.62	4.87	27.5	3.27	4.82	34.2
7.75	11.8	3.01	4.17	2.33	6.07	42.0	2.40	4.39	55.9
7.75	30.7	3.10	3.24	1.94	5.45	102	1.79	2.65	59.8

El análisis de los resultados de la Tabla 3.3 muestra que, tanto en la fase lenta como en la rápida, las velocidades consumo de NBE y H₂O₂ inicialmente crecen con la concentración de aditivo pero para concentraciones de H₂O₂ cercanas a 0.05M alcanzan un máximo y luego decrecen gradualmente. Por otra parte, los tiempos de transición presentan un comportamiento opuesto ya que muestran valores mínimos para concentraciones de H₂O₂ cercanas 0.05M.

Tabla 3.3a: Efecto de [H₂O₂] sobre los parámetros cinéticos de la degradación de NBE t° a 20°C.

$[\text{H}_2\text{O}_2]/10^{-3}$	$[\text{NBE}]/10^{-4}$	$[\text{Fe}^{+3}]/10^{-4}$	$r_{\text{Slow}}^{\text{NBE}}/10^{-7}$	$z_{\text{Slow}}^{\text{NBE}}/10^{-4}$	$r_{\text{Fast}}^{\text{NBE}}/10^{-6}$	$k_{\text{Fast}}^{\text{NBE}}/10^{-2}$	$t_{\text{tr}}^{\text{NBE}}$	F^{NBE}
1.24	2.43	1.54	2.21	9.11	5.99	7.80	88.0	27.0
12.4	2.43	1.54	9.35	38.5	13.1	14.6	31.5	14.0
28.9	2.43	1.56	14.7	60.4	10.8	11.5	29.5	7.38
54.2	2.43	1.56	19.6	79.2	11.9	10.6	18.0	6.16
93.0	2.44	1.55	15.5	63.4	5.98	4.20	22.5	3.86

Tabla 3.3b: Efecto de $[H_2O_2]$ sobre los parámetros cinéticos en el consumo de H_2O_2 . t° a $20^\circ C$.

$[H_2O_2]/10^{-3}$	$[NBE]/10^{-4}$	$[Fe^{+3}]/10^{-4}$	$r_{Slow}^{H2O2}/10^{-6}$	$r_{Fast}^{H2O2}/10^{-5}$	$k_{Fast}^{H2O2}/10^{-2}$	t_{tr}^{H2O2}	Q_{Slow}	Q_{Fast}	F^{H2O2}
1.24	2.43	1.54	1.85	2.28	4.56	98.0	8.35	3.81	12.4
12.4	2.43	1.54	8.18	5.41	7.31	35.0	8.75	4.14	6.61
18.0	2.43	1.54	9.25	8.85	6.44	32.0	-----	-----	9.56
28.9	2.43	1.56	16.5	10.2	7.74	34.5	11.3	9.45	6.19
36.0	2.43	1.54	19.6	12.2	8.15	25.0	-----	-----	6.21
54.2	2.43	1.56	25.0	23.3	6.38	22.0	13.0	19.6	9.31
72.6	2.43	1.54	24.0	20.5	7.86	28.0	-----	-----	8.52
93.0	2.44	1.55	22.3	19.8	6.22	30.0	14.4	33.2	8.92

A continuación se presenta una discusión detallada de las tendencias observadas para cada parámetro.

Z_{Slow}^{NBE}

El análisis de los valores de las Tablas 3.1 a 3.3 muestra que Z_{Slow}^{NBE} crece con la concentración inicial de Fe(III) y decrece con la concentración inicial de NBE. La dependencia con la concentración de H_2O_2 es más compleja ya que crece hasta valores de $[H_2O_2]$ cercanos a 0.05 M y luego decrece suavemente. Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta que Z_{Slow}^{NBE} es una medida de la concentración de radicales $HO\cdot$ en estado estacionario. En efecto, el aumento en las concentraciones de Fe(III) y H_2O_2 produce un incremento en la velocidad de producción de radicales $HO\cdot$,^[1, 5] por otra parte el aumento de las concentraciones de NBE y H_2O_2 causa una disminución de la vida media de $HO\cdot$ por efecto de scavenging.^[6, 7]

t_{Tr}^{NBE} y t_{Tr}^{H2O2} .

La observación detallada de los valores de las Tablas 3.1 a 3.3 muestra que existe una muy buena correlación entre los t_{Tr}^{NBE} y la inversa de Z_{Slow}^{NBE} . Esto implica que a medida que aumenta la velocidad de la fase lenta, los tiempos de transición hacia la fase rápida disminuyen. Si se calculan los productos entre t_{Tr}^{NBE} y k_{Slow}^{NBE} para todo el dominio experimental ensayado, los valores obtenidos no presentan diferencias estadísticamente significativas. El valor constante de 0.07 ± 0.01 obtenido para $t_{Tr}^{NBE} \times k_{Slow}^{NBE}$ muestra que la extensión temporal de la fase lenta está gobernada por la fracción de NBE consumido. En efecto, cuando el grado de avance de la reacción supera el 7% la velocidad de degradación de NBE deja de ser constante y la cinética comienza a acelerarse.

Por otra parte la comparación entre los valores de t_{Tr}^{NBE} y t_{Tr}^{H2O2} muestra que ambos parámetros están interrelacionados. Para todos los ensayos observados, t_{Tr}^{H2O2} es cerca de un 11% mayor a t_{Tr}^{NBE} indicando que los perfiles de H_2O_2 entran en la fase catalítica con un ligero retardo respecto de los perfiles de NBE (ver Figura 2.6). La correlación lineal entre t_{Tr}^{NBE} y t_{Tr}^{H2O2} es excelente y el cociente $t_{Tr}^{H2O2}/t_{Tr}^{NBE}$ arroja un valor constante dentro del error experimental igual a 1.11 ± 0.05 .

k_{Fast}^{NBE} :

El análisis de los resultados presentados para k_{Fast}^{NBE} en las Tablas 3.1 a 3.3 muestra que, en forma similar a lo observado para z_{Slow}^{NBE} , la constante aparente de decaimiento de NBE crece con la concentración inicial de Fe(III) y decrece con la concentración inicial de NBE. La dependencia con la concentración de H_2O_2 es más suave que en el caso de z_{Slow}^{NBE} y en este caso también se observa un máximo pero para valores de $[H_2O_2]$ cercanos a 0.01 M. Dado que k_{Fast}^{NBE} es también una medida de $[HO\cdot]$ en la fase rápida, su variación con las condiciones es un reflejo de los mecanismos de producción y consumo de radicales $HO\cdot$. El comportamiento observado muestra que la $[HO\cdot]$ durante la fase rápida crece en forma apreciable con la concentración inicial de Fe(III), decrece marcadamente con el aumento de concentración de NBE y presenta una dependencia más compleja con la concentración inicial de H_2O_2 .

k_{Fast}^{H2O2} :

Los valores de k_{Fast}^{H2O2} presentados en las Tablas 3.1, 3.2 y 3.3 muestran que la constante aparente de decaimiento del H_2O_2 prácticamente se cuadruplica con el aumento de concentración inicial de Fe(III) pero su dependencia con las concentraciones iniciales de NBE y H_2O_2 es menos evidente.

El H_2O_2 puede descomponerse tanto por reacción con Fe(II) como por ataque de radicales $HO\cdot$, por lo tanto la constante de decaimiento de pseudo-primer orden para el peróxido de hidrógeno durante la fase rápida está dada por: $k_{Fast}^{H2O2} = k_{Fe(II)} \cdot [Fe(II)]_{Fast} + k_{HP} \cdot [HO\cdot]_{Fast}$. Se emplearon los valores de k_{Fast}^{NBE} para calcular la $[HO\cdot]$ durante la fase rápida y estimar la contribución de los radicales $HO\cdot$ al valor de k_{Fast}^{H2O2} . Los cálculos muestran que la contribución de los radicales $HO\cdot$ al valor de k_{Fast}^{H2O2} es siempre menor al 5%, excepto para los ensayos realizados con concentraciones de H_2O_2 mayores que 0.05 M en donde dicha contribución alcanza el 10%. Por lo tanto si se asume que durante la fase rápida la vía mayoritaria de consumo de H_2O_2 es la reacción con Fe(II), entonces las variaciones de k_{Fast}^{H2O2} en distintas condiciones experimentales están relacionadas con las concentraciones estacionarias de Fe(II).

Q_{Slow} y Q_{Fast} :

La inspección de los valores de Q para las fases lenta y rápida muestra que el consumo de H_2O_2 es siempre mayor que el consumo de NBE (i.e., $Q > 1$). Por otra parte generalmente se observa que los consumos de H_2O_2 relativos a NBE son mayores en la fase rápida que en la fase lenta. Los valores de Q obtenidos no muestran una dependencia significativa con la concentración de $Fe(III)$, disminuyen alrededor de un 50% con el aumento de NBE y muestran un incremento considerable con el aumento de concentración de H_2O_2 . Vale la pena mencionar que las diferencias entre Q_{Slow} y Q_{Fast} así como sus variaciones con las concentraciones iniciales de NBE y H_2O_2 reflejan los cambios en la estequiometría global de reacción para diferentes condiciones experimentales. Estos resultados pueden explicarse considerando por un lado, diferencias en el peso relativo de las vías degradación del NBE debidas a las diferencias en las condiciones de reacción^[8], y , por otro que los radicales $HO\cdot$ generados a partir de la descomposición del H_2O_2 pueden atacar tanto al NBE como a otras especies presentes en la mezcla de reacción, entre las que se encuentra el H_2O_2 . Durante la fase rápida hay un mayor efecto de scavenging de radicales $HO\cdot$ como consecuencia de la acumulación de intermediarios de reacción respecto de la fase lenta.

F^{NBE} y $F^{H_2O_2}$:

El análisis de los valores de F de las Tablas 3.1 y 3.2 muestra una aceleración promedio de alrededor de 30 veces para el consumo de NBE y de 60 veces para el consumo de H_2O_2 en la fase rápida respecto de la fase lenta. Mientras que los valores de F^{NBE} y $F^{H_2O_2}$ de la Tabla 3.1 no muestran una dependencia significativa con la concentración de inicial $Fe(III)$, en la Tabla 3.2 se observa que la aceleración de la fase rápida respecto de la fase lenta crece de forma apreciable con la carga inicial de sustrato orgánico ya que los valores de F^{NBE} y $F^{H_2O_2}$ prácticamente se duplican en el rango de concentraciones de NBE ensayado. Por otra parte los valores de de la Tabla 3.3 muestran que F^{NBE} decrece considerablemente mientras que $F^{H_2O_2}$ no exhibe una tendencia definida.

Los cambios en los F^{NBE} están asociados a la mayor influencia que ejercen las concentraciones de NBE y H_2O_2 sobre el consumo de NBE en fase lenta respecto de la rápida. Por otro lado los cambios en $F^{H_2O_2}$ son comparativamente menores ya que las velocidades de consumo de H_2O_2 generalmente muestran una menor dependencia respecto de las condiciones experimentales. Vale la pena mencionar que los mayores valores de F se observan para sistemas con alta relación carga orgánica/reactivo tipo-Fenton.

3.2.2. Análisis cinético estándar

Con el fin de encontrar una expresión cuantitativa que describa las tendencias observadas experimentalmente, se ha realizado un análisis cinético estándar de las velocidades de consumo de NBE y H_2O_2 para cada fase del proceso, empleando ecuaciones cinéticas globales del tipo^[9, 10]

$$r = k_{app} [NBE]^{\alpha} \cdot [Fe(III)]^{\beta} \cdot [H_2O_2]^{\gamma} \text{ (M.min}^{-1}\text{)} \quad \text{(Eq. 3.6)}$$

Los órdenes parciales de reacción y las constantes correspondientes fueron calculados empleando análisis de regresión no lineal con los valores presentados en las Tablas 3.1 a 3.3. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4: Ordenes aparentes para NBE, Fe(III) y H₂O₂ en ambas fases.

r (M.min ⁻¹)	k _{app}	α	β	γ
r _{Slow} ^{NBE}	1.0 x 10 ⁻²	0.13	0.78	0.31
r _{Slow} ^{H2O2}	2.2 x 10 ⁻⁴	-0.70	0.77	0.51
r _{Fast} ^{NBE}	3.6 x 10 ⁻¹	0.46	0.75	-0.07
r _{Fast} ^{H2O2}	8.2 x 10 ⁰	0.19	0.91	0.39

Considerando la complejidad cinética del sistema estudiado, los órdenes parciales calculados son sólo indicadores del efecto promedio de las concentraciones de cada especie sobre las velocidades de reacción. En este sentido, el análisis que puede hacerse de los valores de la Tabla 3.4 es de carácter cualitativo. La inspección de los valores de α indica que el aumento de concentración de NBE tiene un efecto positivo sobre r_{Fast}^{NBE}, produce ligeros incrementos en r_{Slow}^{NBE} y r_{Fast}^{H2O2} y tiene un notable efecto inhibitorio sobre r_{Slow}^{H2O2}. Los valores de β muestran que, en todos los casos, un aumento de [Fe(III)] produce aumentos en las velocidades de consumo de NBE y H₂O₂ de cada fase. Finalmente el análisis de los valores de γ muestra que el peróxido de hidrógeno produce incrementos moderados en las velocidades de reacción asociadas a la etapa lenta y también sobre r_{Fast}^{H2O2} pero prácticamente no tiene efecto sobre el consumo de NBE durante la fase rápida.

En la Figura 3.1 se muestra la concordancia entre las velocidades de reacción experimentales y las velocidades de reacción calculadas empleando la ecuación 3.6 para NBE y H₂O₂ en las fases lenta y rápida del proceso.

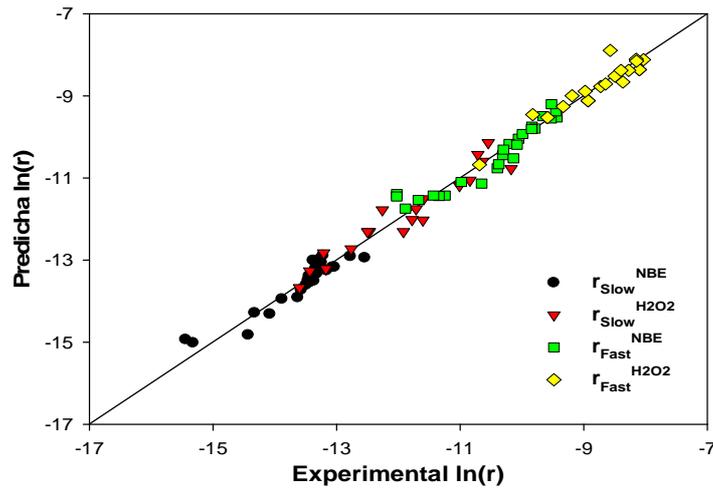


Figura 3.1: Análisis cinético para r_{Slow}^{NBE} , r_{Slow}^{H2O2} , r_{Fast}^{NBE} y r_{Fast}^{H2O2}

Es importante señalar que pese a que aportan una descripción acertada del comportamiento dinámico del sistema en cada una de las fases por separado, los órdenes parciales de la Tabla 3.4 no permiten extraer conclusiones categóricas desde un punto de vista mecanístico. En este sentido el modelo empírico representado por la ecuación 3.6 tiene sólo un valor limitado ya puede que aplicarse únicamente al sustrato empleado y en el dominio experimental estudiado. Una comprensión racional del comportamiento autocatalítico observado implica necesariamente la consideración de las diferentes etapas involucradas en la producción y el consumo de especies claves en el proceso de degradación tales como $Fe(II)$ y $HO\cdot$.

Con el objeto de estudiar el efecto combinado de la temperatura y el oxígeno sobre la dinámica de la oxidación se han realizado ensayos comparativos de los perfiles cinéticos de NBE medidos en soluciones saturadas con oxígeno o saturadas con argón a temperaturas de 15, 21 y 27 °C. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5: Efecto combinado del O₂ y la temperatura

Temp./°C	Gas.	[H ₂ O ₂]/ 10 ⁻³	[NBE]/ 10 ⁻⁴	[Fe ⁺³]/ 10 ⁻⁴	z _{Slow} ^{NBE} / 10 ⁻³	k _{Fast} ^{NBE}	t _{tr} ^{NBE}	F ^{NBE}
15.0	Oxígeno	2.67	7.5	3.08	1.28	0.037	92.0	16.4
15.0	Argón	2.67	7.5	3.08	1.01	0.034	179.5	12.5
21.0	Oxígeno	2.67	7.5	3.08	3.78	0.087	28.5	11.7
21.0	Argón	2.67	7.5	3.08	2.27	0.079	60.0	12.5
27.0	Oxígeno	2.67	7.5	3.08	6.86	0.120	24.9	7.03
27.0	Argón	2.67	7.5	3.08	6.64	0.112	27.1	7.46

El análisis de los valores de la Tabla 3.5 revela que las diferencias observadas en presencia y en ausencia de O₂ para los valores de t_{tr}^{NBE}, z_{Slow}^{NBE} y k_{Fast}^{NBE} disminuyen con el incremento de la temperatura. Vale la pena mencionar que a 27°C prácticamente no se observan diferencias entre los perfiles cinéticos obtenidos en presencia y ausencia de O₂

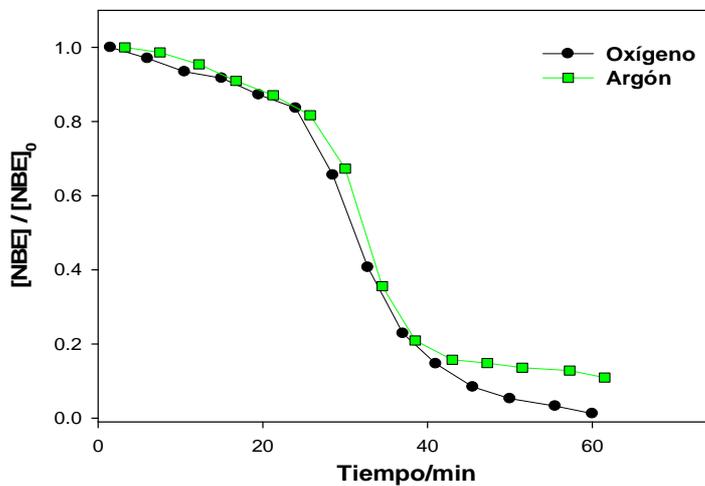
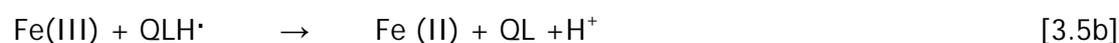
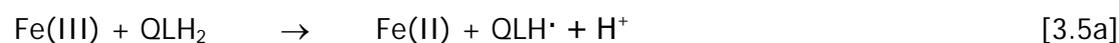
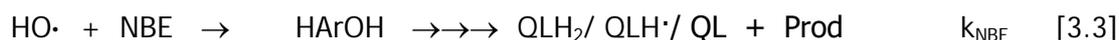
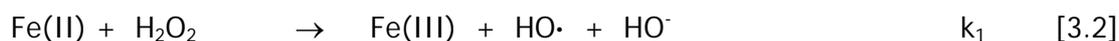
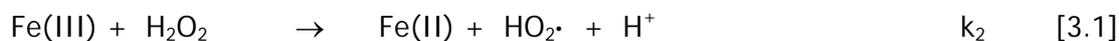


Figura 3.2: Perfiles cinéticos para diferentes [O₂] a 27°C

Asimismo se observa que a, todas las temperaturas, el porcentaje de degradación de NBE (i.e. el grado de avance de la oxidación) es menor en ausencia de O₂ que en presencia del mismo. En estos experimentos también se observa una disminución de los valores de F^{NBE} con el aumento de temperatura. t_{Ar}/t_{O₂}: 1.95 (15°C), 2.10 (21°C), 1.0 (27°C)

3.2.3. Modelo cinético asociado a la fase lenta

Si bien el proceso Fenton involucra un mecanismo de reacción muy complejo, el siguiente esquema simplificado ^[11-14] representa las reacciones más relevantes en las condiciones experimentales estudiadas:



El consumo del sustrato NBE y de sus productos intermedios de degradación está mediado por la producción de radicales $\text{HO}\cdot$ a través de la reacción de Fenton [3.2]. Por lo tanto en un sistema tipo-Fenton, la velocidad de oxidación de la materia orgánica está controlada por la velocidad de reducción de Fe(III) a Fe(II) . Dado que el Fe(III) puede presentar diferentes vías de reducción, el comportamiento cinético del sistema es complejo y depende fuertemente de las condiciones de reacción.

El proceso autocatalítico observado puede explicarse considerando que en los primeros estadios de la reacción la etapa limitante del proceso es la formación de Fe(II) a través de [3.1]. En este sentido cabe señalar que el valor de 27.2 Kcal/mol observado para la energía de activación aparente de la oxidación de NBE durante la fase lenta, a temperaturas menores o iguales a 25 °C, es muy similar al valor de 30Kcal/mol reportado por Walling para la reacción [3.1]. A medida que la reacción avanza, se generan intermediarios aromáticos tales como la hidroquinona (HQ), semiquinona ($\text{SQ}\cdot$) y benzoquinona (BQ) que participan del ciclo catalítico [3.5] y proporcionan una vía alternativa para la reducción del Fe(III) , aumentando así la concentración estacionaria Fe(II) y provocando la aceleración global del proceso.

El aumento de la velocidad inicial de degradación de NBE ($z_{\text{slow}}^{\text{NBE}}$) observado cuando se aumentan las concentraciones de H_2O_2 y Fe(III) se debe a un incremento en la producción de radicales $\text{OH}\cdot$ por las reacciones [3.1] y [3.2]. Por otro lado un aumento de concentración de NBE disminuye la concentración estacionaria de $\text{OH}\cdot$ por efecto de scavenging y retarda las reacciones de formación de productos de tipo quinónico, justamente aquellas que proporcionan una vía alternativa para la generación de Fe(II) .

Si se consideran las primeras etapas del proceso, las concentraciones de intermediarios y productos orgánicos pueden despreciarse en el análisis cinético. Por lo tanto las reacciones [3.1], [3.2], [3.3] y [3.4] pueden considerarse como las etapas clave del mecanismo asociado a la fase lenta. Cabe destacar que en estas condiciones la concentración de Fe(II) es tan baja que la contribución del Fe(II) al decaimiento del radical $\cdot\text{OH}$ (reacción [2.7]) puede ser despreciada, a diferencia de lo que ocurre en los sistemas Fenton y en la fase rápida de los procesos tipo-Fenton. En este contexto los balances de materia para NBE, H_2O_2 , Fe(II) y $\text{HO}\cdot$ válidos para la fase lenta resultan:

$$r_{\text{Slow}}^{\text{NBE}} = -\frac{d[\text{NBE}]}{dt} = k_{\text{NBE}} \cdot [\text{HO}\cdot] \cdot [\text{NBE}] \quad (\text{Eq 3.7})$$

$$r_{\text{Slow}}^{\text{H}_2\text{O}_2} = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1 \cdot [\text{Fe(III)}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] + k_2 \cdot [\text{Fe(II)}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] + k_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot [\text{HO}\cdot] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (\text{Eq 3.8})$$

$$\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{Fe(III)}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] - k_2 \cdot [\text{Fe(II)}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (\text{Eq 3.9})$$

$$\frac{d[\text{HO}\cdot]}{dt} = k_2 \cdot [\text{Fe(II)}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] - k_{\text{NBE}} \cdot [\text{HO}\cdot] \cdot [\text{NBE}] - k_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot [\text{HO}\cdot] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (\text{Eq 3.10})$$

Asumiendo estado estacionario para las especies Fe(II) y $\text{HO}\cdot$ se obtiene:

$$[\text{Fe(II)}]_{\text{slow}} \cong \frac{k_1}{k_2} \cdot [\text{Fe(III)}] \cong \frac{k_1}{k_2} \cdot [\text{Fe(III)}]_0 \quad (\text{Eq 3.11})$$

$$[\text{HO}\cdot]_{\text{slow}} \cong \frac{k_2 \cdot [\text{Fe(II)}]_{\text{ss}} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]}{k_{\text{NBE}} \cdot [\text{NBE}] + k_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (\text{Eq 3.12})$$

El análisis de los valores relativos de k_1 y k_2 indica, de acuerdo con la ecuación 3.11, que durante la fase lenta la concentración estacionaria de Fe(II) representa una fracción despreciable del Fe total y por lo tanto $[\text{Fe(III)}]_{\text{slow}} \cong [\text{Fe(III)}]_{\text{ini}}$. Asimismo vale la pena destacar que, tal como se expresa en el capítulo 2, estudios previos realizados sobre sistemas tipo-Fenton mostraron que la reacción R_1 no corresponde a una etapa elemental y que su constante aparente de velocidad se modifica para altas concentraciones de H_2O_2 , por lo tanto el presente modelo no puede emplearse en esas condiciones.

Combinando las ecuaciones 3.11 y 3.12 con las expresiones 3.7 y 3.8 se obtienen las ecuaciones que describen las velocidades iniciales de consumo de NBE y H_2O_2 :

$$r_{\text{Slow}}^{\text{NBE}} = k_1 \cdot [\text{Fe(III)}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \left\{ \frac{k_{\text{NBE}} \cdot [\text{NBE}]}{k_{\text{NBE}} [\text{NBE}] + k_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2]} \right\} \quad (\text{M} \cdot \text{min}^{-1}) \quad (\text{Eq. 3.13})$$

$$r_{\text{Slow}}^{\text{H}_2\text{O}_2} = k_1 \cdot [\text{Fe(III)}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \left\{ 2 + \frac{k_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]}{k_{\text{NBE}} [\text{NBE}] + k_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2]} \right\} \quad (\text{M} \cdot \text{min}^{-1}) \quad (\text{Eq. 3.14})$$

Las expresiones 3.13 y 3.14 muestran que las velocidades iniciales de consumo de NBE y H_2O_2 están gobernadas por un lado por la velocidad de la reacción [3.1] (i.e. paso lento del mecanismo) y por otro lado por las fracciones de "scavenging" de NBE y H_2O_2 para radicales $\text{HO}\cdot$. Estas tendencias concuerdan con los resultados de las Tablas 3.1 a 3.3 discutidos anteriormente.

De acuerdo con la ecuación 3.13, deberían esperarse dependencias lineales para: $z_{\text{Slow}}^{\text{NBE}}$ vs. $[\text{Fe(III)}]_0$, $1/z_{\text{Slow}}^{\text{NBE}}$ vs. $[\text{NBE}]_0$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]/z_{\text{Slow}}^{\text{NBE}}$ vs. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$. Las Figuras 3.3, 3.4 y 3.5, confirman estas predicciones. Por otra parte, según la ecuación 3.14, deberían esperarse dependencias lineales para: $r_{\text{Slow}}^{\text{H}_2\text{O}_2}$ vs. $[\text{Fe(III)}]_0$ y $1/r_{\text{Slow}}^{\text{H}_2\text{O}_2}$ vs. $[\text{NBE}]_0$. Además, excepto para altas concentraciones de H_2O_2 el segundo término entre corchetes de la ecuación 3.14 es pequeño comparado con la unidad y por lo tanto también debería esperarse una dependencia lineal entre $r_{\text{Slow}}^{\text{H}_2\text{O}_2}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$. Las tendencias observadas coinciden con las predicciones de la Eq 3.14, tal como se muestra en las Figuras 3.6, 3.7 y 3.8, respectivamente.

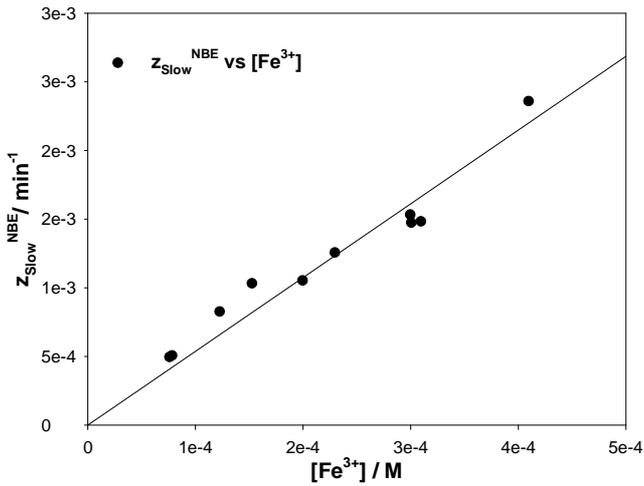


Figura 3.3. $z_{\text{Slow}}^{\text{NBE}}$ vs. $[\text{Fe(III)}]_0$

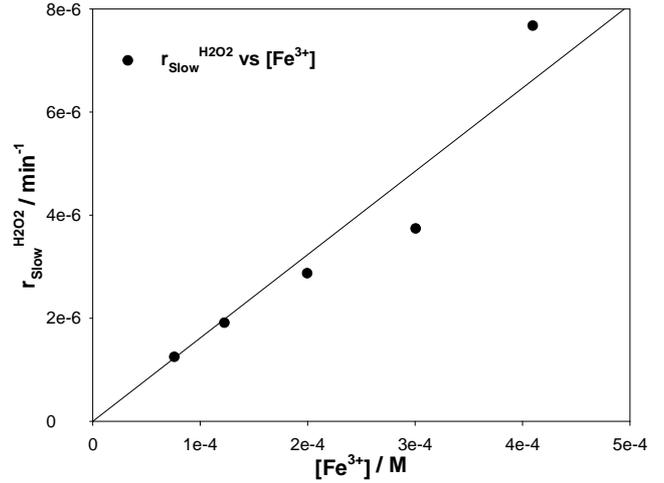


Figura 3.6 $r_{\text{Slow}}^{\text{H}_2\text{O}_2}$ vs. $[\text{Fe(III)}]_0$

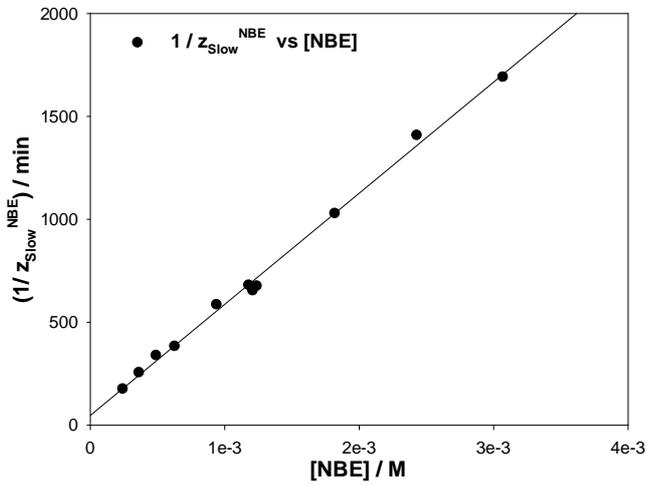


Figura 3.4. $1/z_{\text{Slow}}^{\text{NBE}}$ vs. $[\text{NBE.}]_0$

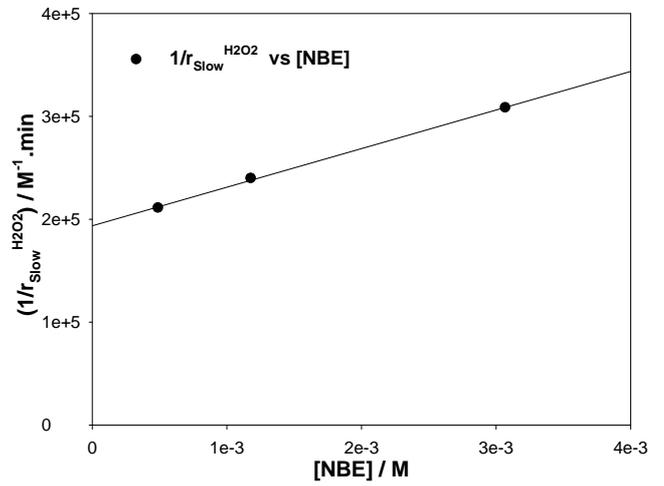


Figura 3.7. $1/r_{\text{Slow}}^{\text{H}_2\text{O}_2}$ vs. $[\text{NBE.}]_0$

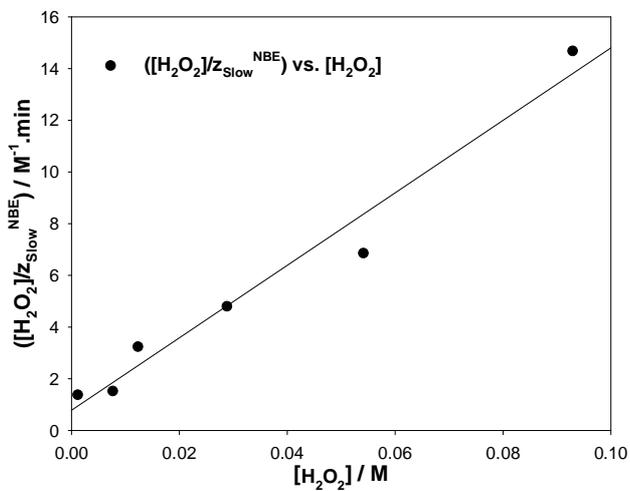


Figura 3.5. $[\text{H}_2\text{O}_2]/z_{\text{Slow}}^{\text{NBE}}$ vs. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$

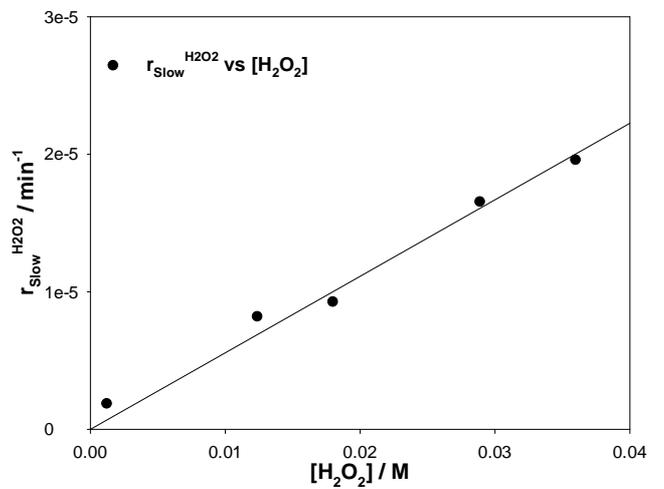
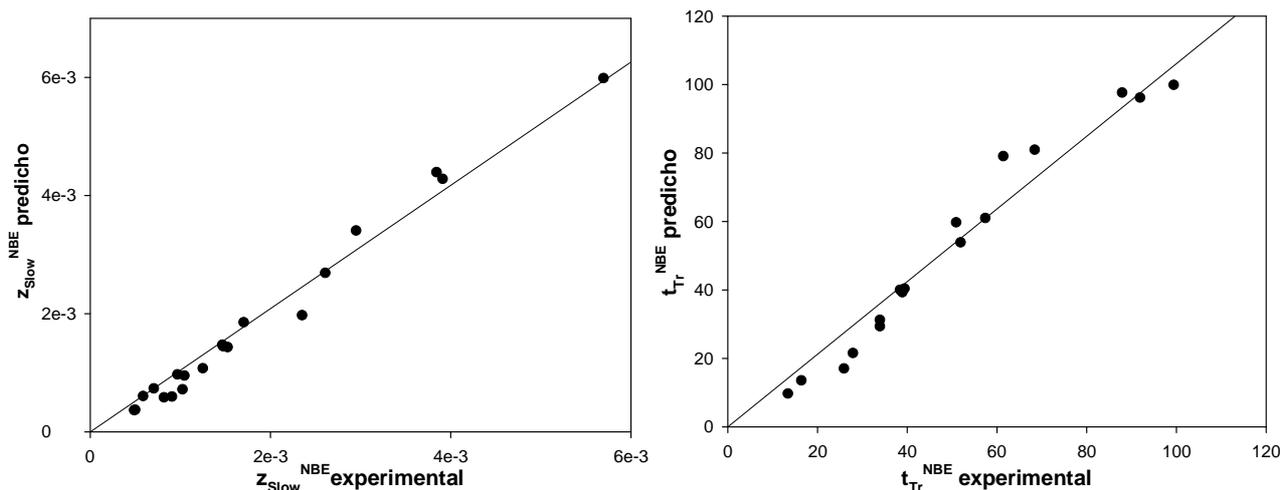


Figura 3.8. $r_{\text{Slow}}^{\text{H}_2\text{O}_2}$ vs. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$

Como puede apreciarse, las ecuaciones permiten representar en forma adecuada el comportamiento cinético observado durante las etapas iniciales de la oxidación en todo el dominio experimental estudiado. Nótese que el modelo propuesto para la fase lenta no considera la participación del O_2 en el mecanismo. Esta hipótesis es apoyada por el bajo valor para el orden parcial de reacción respecto del O_2 calculado a partir de los experimentos de la Figura 2.13. Por otro lado cabe señalar que si bien en los experimentos de las Tablas 3.1 a 3.3 no se controló la fase gaseosa en contacto con las soluciones, los resultados de la Figura 2.13 muestran que durante la fase lenta la concentración de oxígeno disuelto es prácticamente constante.

Considerando que el modelo propuesto es capaz de describir las dependencias de z_{Slow}^{NBE} y r_{Slow}^{H2O2} con las concentraciones iniciales de Fe(III), NBE y H_2O_2 , se ha empleado el análisis de regresión con los valores experimentales de r_{Slow}^{NBE} y r_{Slow}^{H2O2} para realizar estimaciones del valor de k_1 con las ecuaciones 3.13 y 3.14, respectivamente. Los valores de k_1 que mejor representan las velocidades de consumo de NBE y H_2O_2 en el dominio experimental analizado son $1,3 \times 10^{-2} M^{-1}s^{-1}$ y $2,3 \times 10^{-2} M^{-1}s^{-1}$, respectivamente. Estos valores son de orden de magnitud similar a los publicados por otros autores^[15].

Con el objeto de poner a prueba la utilidad desde un punto de vista práctico-tecnológico de las ecuaciones deducidas se ha empleado la correlación entre z_{Slow}^{NBE} y t_{Tr}^{NBE} , discutida en secciones anteriores, para estimar los tiempos de transición (t_{Tr}^{NBE}) a partir de los valores de z_{Slow}^{NBE} predichos por las ecuaciones 3.1 y 3.13. Las comparaciones entre valores experimentales y calculados para z_{Slow}^{NBE} y t_{Tr}^{NBE} se muestran en las Figuras 3.9a y 3.9b, respectivamente.



Figuras 3.9a y 3.9b: Correlaciones calculado vs experimental para z_{Slow}^{NBE} y t_{Tr}^{NBE}

Vale la pena destacar la simplicidad del modelo propuesto ya que, a pesar de la complejidad del mecanismo de reacción, se obtiene una muy buena descripción de las características principales del comportamiento cinético asociado a la fase lenta del proceso. Asimismo la posibilidad de realizar estimaciones de los valores de t_{Tr}^{NBE} representa una valiosa herramienta desde un punto de vista práctico-tecnológico ya que puede emplearse para el diseño racional de procesos eficientes.

3.3 Análisis semi-cuantitativo de los perfiles auto catalíticos

Varios autores han reportado el comportamiento autocatalítico en la cinética de degradación de distintos compuestos aromáticos utilizando sistemas tipo-Fenton^[16-21]. Debido a la complejidad de este tipo de procesos, los perfiles no pueden describirse en base a ecuaciones cinéticas sencillas. Por lo tanto, para su análisis generalmente se han postulado modelos cinéticos complejos con varios pasos de reacción. En estos casos los sistemas de ecuaciones diferenciales acopladas asociados al mecanismo deben ser resueltos por técnicas numéricas y las simulaciones sólo pueden explicar cualitativamente las tendencias observadas^[11, 13, 22]. En consecuencia, disponer de un modelo sencillo que permita caracterizar cuantitativamente la cinética de estos sistemas utilizando un número reducido de parámetros representa una herramienta poderosa desde el punto de vista del diseño de procesos eficientes.

La descripción cuantitativa de las trazas cinéticas con forma de "S" invertida" es complicada y, hasta donde sabemos, no se han propuesto modelos para perfiles de concentración de este tipo, frecuentemente encontrados en estudios de degradación de relevancia ambiental. Como una herramienta para examinar las curvas cinéticas hemos propuesto^[23] la modificación de la "logistic curve" del programa OriginLab 7.5 (OriginLab Corporation, Northampton, MA 01060, USA) para ajustar los perfiles de decaimiento normalizados^[23]. La ecuación propuesta tiene la siguiente forma

$$f \equiv \frac{(1 - a \times t - d)}{1 + (t/b)^c} + d \quad (\text{Eq. 3.15})$$

En esta ecuación, los parámetros a, b, c y d, pueden ser empleados para caracterizar distintos rasgos de la cinética:

a) Este parámetro está asociado a la velocidad de oxidación promedio durante la fase lenta (velocidad inicial normalizada). Mientras mayor sea el valor de "a", más elevado es el valor de la pendiente a la curva en la fase lenta. Para compuestos de degradación lenta el decaimiento hasta un 10% del consumo del sustrato parece ser una cinética de orden cero.

b) Representa el tiempo necesario para alcanzar la mitad de la concentración inicial (vida media aparente). Este parámetro está relacionado con la duración de la cinética ya que, si la curva

autocatalítica es más o menos simétrica, el parámetro "b" no se encuentra muy alejado del tiempo medio.

c) Es la Pendiente promedio durante la fase rápida. Este parámetro da una idea de la velocidad de degradación en la fase catalítica, la cual está asociada a la concentración estacionaria de Fe(II) en ese estadio de la cinética y, por lo tanto, se relaciona con velocidad de producción de intermediarios quinónicos con actividad reductora.

d) Corresponde al valor residual final. El parámetro "d" da cuenta de la fracción de sustrato que queda sin degradar en los estadios finales del proceso

Esta ecuación tiene una importante ventaja desde el punto de vista práctico: requiere sólo unos pocos puntos experimentales para graficar curvas con forma de S que describen fielmente los perfiles autocatalíticos complejos frecuentemente observados en sistemas tipo-Fenton. Cabe destacar, sin embargo, que esta expresión no tiene significado cinético preciso. Existe cierto acoplamiento entre los parámetros "b" y "c" que dificulta la asignación de significado físico. Además, dado que las unidades de "a" (que caracteriza la velocidad en la fase lenta) son diferentes a las de "c" (que caracteriza la velocidad en la fase rápida), no puede hacerse una comparación directa entre estos dos parámetros.

En la Figura 3.10, se muestran los perfiles cinéticos presentados en el capítulo 2, ajustados con la ecuación 3.15. En la tabla 3.6 se muestran los valores de los parámetros a, b, c y d para las cinéticas ilustradas en estas figuras.

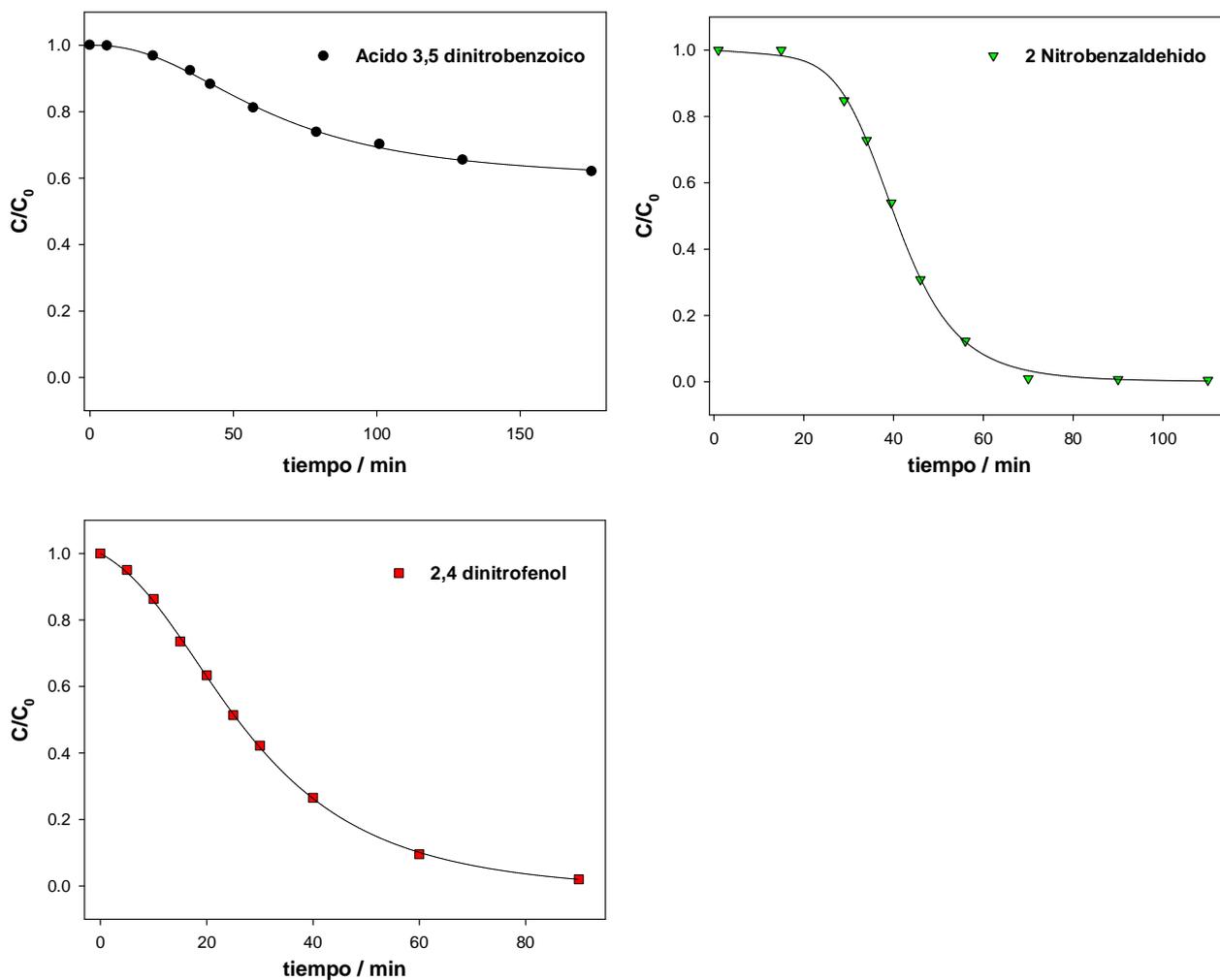


Figura 3.10: Perfiles cinéticos de distintos compuestos aromáticos tratados mediante un proceso Fenton- like y ajuste mediante la ecuación 3.15

Tabla 3.6. Valores de los parámetros a, b, c y d para las cinéticas presentadas en las figuras 3.10

Compuesto	a	B	c	d
Ac.3,5 DNB	$<10^{-8}$	62.8	2.32	0.590
2 NBenz	9.96×10^{-4}	40.8	6.0913	7.63×10^{-11}
2,4 DNPh	8.91×10^{-3}	33.9	2.25	1.79×10^{-10}

Como puede observarse, el ajuste obtenido para los distintos compuestos bajo condiciones experimentales diferentes es muy bueno. Más allá del hecho de que los parámetros no posean un significado físico preciso, la ecuación 3.15 demuestra ser una herramienta de gran utilidad ya que

representa fielmente los puntos experimentales y refleja el comportamiento de los perfiles cinéticos. El valor de "b" decrece al bajar en la tabla, lo que se correlaciona con las escalas temporales observadas en la figura 3.10. Los valores de "d" dan una idea del valor residual en la concentración del producto de partida al final de la cinética. Puede verse que para los dos últimos compuestos (2NBenz y 2,4 DNPh) este valor es prácticamente igual a cero indicando una degradación completa de los sustratos. Por otro lado, al ácido 3,5 dinitrobenzoico presenta un valor de "d" de 0.59, que es comparable a la fracción del compuesto que queda en solución en los estadios finales del proceso.

3.4 Conclusiones

* La cinética de oxidación muestra un comportamiento auto-catalítico debido al aumento de la velocidad de producción de Fe(II), asociada a la formación de productos de tipo quinónico. Durante la fase lenta la reacción [3.1] controla la velocidad de producción de Fe(II), mientras que los procesos representados por [3.5] son responsables de la reducción del Fe(III) durante la en la fase rápida.

* Las ecuaciones derivadas para el proceso lento permiten representar en forma adecuada el comportamiento cinético del sistema en todo el dominio experimental estudiado. En la deducción de las ecuaciones propuestas para describir el comportamiento del sistema en esta primera fase de la cinética, no se consideró la participación del O₂ o de radicales orgánicos en las etapas de propagación de la cadena. Esto está de acuerdo con los resultados de los ensayos relacionados con tipo de atmósfera empleada presentados en el capítulo 2. La calidad de las predicciones realizadas apoya las hipótesis simplificadoras asumidas al plantear el modelo.

* Se obtuvo una ecuación para la descripción de perfiles autocatalíticos que tiene gran utilidad desde el punto de vista práctico ya que representa fielmente el trazo de los puntos experimentales y, a pesar de que los parámetros calculados no tienen una interpretación cinética directa, permite la comparación cuantitativa de este tipo de perfiles.

3.5 Bibliografía

- [1] J. De Laat, H. Gallard, Environ. Sci. Technol. 33 (1999) 2726-2732.
- [2] J. De Laat, T.G. Le, Applied Catalysis B: Environmental 66 (2006) 137-146.
- [3] C. Walling, Accounts of Chemical Research 8 (1975) 125-131.
- [4] C.K. Duysterberg, W.J. Cooper, T.D. Waite, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 5052-5058.
- [5] W.G. Barb, J.H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave, Nature 163 (1949) 692-694.

- [6] F.S. García Einschlag, J. Lopez, L. Carlos, A.L. Caparelli, A.M. Braun, E. Oliveros, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 3936-3944.
- [7] P. Onstein, M.I. Stefan, J.R. Bolton, *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 4 (1999) 231-236.
- [8] L. Carlos, D. Fabbri, A.L. Capparelli, A. Bianco Prevot, E. Pramauro, F.S. García Einschlag, *Chemosphere* 72 (2008) 952-958.
- [9] I.N. Levine, *Fisicoquímica*, quinta ed., Mc Graw Hill, 2004.
- [10] M.L. Rodriguez, V.I. Timokhin, S. Contreras, E. Chamarro, S. Esplugas, *Advances in Environmental Research* 7 (2003) 583-595.
- [11] N. Kang, D.S. Lee, J. Yoon, *Chemosphere* 47 (2002) 915-924.
- [12] F. Chen, W. Ma, J. He, J. Zhao, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 9485-9490.
- [13] R. Chen, J.J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2399-2406.
- [14] J. De Laat, T.G. Le, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 1811-1818.
- [15] C. Walling, A. Goosen, *Journal of the American Chemical Society* 95 (1973) 2987-2991.
- [16] L. Carlos, D. Fabbri, A.L. Caparelli, A. Bianco Prevot, E. Pramauro, F.S. García Einschlag, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 201 (2009) 32-38.
- [17] H.-y. Xu, M. Prasad, Y. Liu, *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 1186-1192.
- [18] G.P. Anipsitakis, D.D. Dionisiou, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004).
- [19] A. Goi, Y. Veressinina, M. Trapido, *Chemical Engineering Journal* 143 (2008) 1-9.
- [20] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36 (2006) 1-84.
- [21] G.P. Anipsitakis, D.D. Dionisiou, *Applied Catalysis B: Environmental* 54 (2004) 155-163.
- [22] F.J. Rivas, F.J. Beltrán, J. Frades, P. Buxeda, *Water Research* 35 (2001) 387-396.
- [23] D. Nichela, M. Haddou, F. Benoit-Marquiè, M.T. Maurette, E. Oliveros, F.S. García Einschlag, *Applied Catalysis B: Environmental* 98 (2010) 171-179.

Capítulo 4. Procesos tipo Fenton con Cu (II) como catalizador

"...pero en aquellos tiempos antiguos preferían trabajar el hierro y el cobre antes que la plata y el oro".

J.R.R. Tolkien (El Silmarillion).

4.1 Introducción

4.1.1 Cobre (II) como catalizador

El Cobre es un elemento traza esencial que está ampliamente distribuido en aguas dulces y mares. La mayor parte del cobre presente en el ambiente está complejado con sustancias orgánicas de origen biológico.

Los compuestos de cobre disueltos son importantes en reacciones de transformación de materia orgánica en medio acuoso, ya que reaccionan mucho más rápidamente con radicales hidropéroxido ($\text{HO}_2\cdot$) y superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$) que otras especies en solución. Los niveles de cobre en aguas no contaminadas generalmente se encuentran en el rango de 0.5 a 1.0 $\mu\text{g/L}$ aumentando a valores $>2 \mu\text{g/L}$ en zonas urbanas^[1], sin embargo el código alimentario argentino tolera en agua potable concentraciones de hasta 1,00 mg/l ^[2]. La especiación del Cu(II) controla su biodisponibilidad y su toxicidad. Generalmente sólo una pequeña fracción de cobre se encuentra en la forma inorgánica como Cu(II) libre en solución y la especiación depende de varios factores tales como la materia orgánica, el pH, potencial redox, etc. En baños de agua el cobre se encuentra

generalmente como acuocomplejos de Cu(II). Las principales especies inorgánicas de cobre presentes en sistemas con agua limpia varían con el pH. Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, y $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ constituyen el 98% del cobre inorgánico disuelto, el 2% restante está coordinado principalmente con cloruros y fosfatos. En el agua de mar, sin embargo, los complejos de cobre con ligandos orgánicos naturales son predominantes. Los complejos orgánicos de cobre incluyen aquellos con aminoácidos, ácidos carboxílicos y ácidos húmicos. La complejación de cobre puede ocurrir incluso con contenidos bajos de materia orgánica. Más aún, la capacidad de complejación del cobre aumenta con la disminución del pH y el incremento de la salinidad. Los perfiles de Cu(I) en las capas superiores del Océano Atlántico son consistentes con una fotorreducción de Cu(II) a Cu(I). Esta reducción junto con la oxidación del Cu(I) contribuyen a un ciclo redox dinámico.

Uno de los constituyentes de los ríos urbanos en niveles variables es el Cu(I). Los compuestos de Cu(I) son moderadamente solubles^[3] y, en ambientes aireados, son fácilmente oxidables a especies de Cu(II). En aguas marinas, la reducción de Cu(II) está aumentada por las concentraciones de cloruro y está probablemente controlada por quelantes orgánicos^[4]. La proporción de Cu(I) relativa a Cu(II) aumenta con un incremento en la concentración de bicarbonato y del pH. No obstante, Cu(I) no sobrepasa el 0.5% del Cu(II). El cloruro puede unirse fuertemente al Cu(I) y esto explica la presencia de Cu(I) en aguas marinas^[1, 5].

La química del ciclo Cu(I)-Cu(II) ha sido muy estudiada en sistemas biológicos y hay evidencia de que reacciones similares ocurren en aguas naturales. Se ha demostrado^[4] que la oxidación del Cu(I) y Fe(II) por H_2O_2 son por lo menos tan importantes como la fotólisis de nitrito como fuente de radical oxhidrilo en el océano.

Muchos organismos tienen sistemas enzimáticos encargados de desproporcionar el radical superóxido generado como intermediario o producto de reducción incompleta de oxígeno a agua. En condiciones fisiológicas y en ausencia de estos sistemas, el radical puede reaccionar con trazas de metales, como Cu(II) y Fe(III) presentes en la célula^[6]. El mecanismo aceptado es



en el que el ión reducido generado en la primera etapa puede reaccionar con peróxido de hidrógeno originando un anión oxhidrilo y el radical.

El hierro y el cobre son elementos abundantes en el ambiente y coexisten en aguas naturales^[1]. Ambos poseen un comportamiento foto redox similar, altamente dependiente de las condiciones del medio. Debido a la complejidad y labilidad de los ciclos en los que se ven

involucrados, es de esperar que exista una influencia de la presencia de especies de Cu en los equilibrios en los que participa el Fe y viceversa.

Teniendo en cuenta el papel que tiene el cobre en muchos procesos biológicos que se dan a valores de pH cercanos a la neutralidad, en este capítulo se estudiará su aplicación como catalizador en la degradación de NBE mediante procesos tipo Fenton, buscando eficiencias comparables a las que ofrece el Fe(III) pero con un rango de pH de trabajo más amplio.

4.2 *Materiales y métodos*

4.2.1. *Reactivos*

Los compuestos empleados en los experimentos fueron nitrobenzeno (NBE) (99.5%, Fluka), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%, Fluka), FeCl_3 (>97%, Sigma), peróxido de hidrógeno (30%, Merck), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99%, Merck), H_2SO_4 (98%, Merck), 1,3 dinitrobenzeno (99%, Merck), o-nitrofenol (99%, Riedel de Haën), m-nitrofenol (99%, Riedel de Haën), p-nitrofenol (97%, Aldrich). En todos los casos los compuestos fueron usados sin previa purificación y las soluciones fueron preparadas en el día, utilizándose agua de calidad milli-Q.

Para la preparación de las distintas fases móviles utilizadas en las corridas cromatográficas se empleó Acetonitrilo CH_3CN Merck Calidad HPLC, Trietilamina (TEA) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ J.T. Baker 100% y H_3PO_4 (85% en H_2O , Aldrich).

4.2.2. *Determinaciones Analíticas*

Se utilizaron como técnicas espectrofotometría UV/Vis y HPLC. Las medidas de absorbancia, cromatográficas así como la determinación de pH, se realizaron con la metodología y el equipamiento detallado en el capítulo 2

4.3 *Estudios cinéticos. Análisis comparativo con Fe(III)*

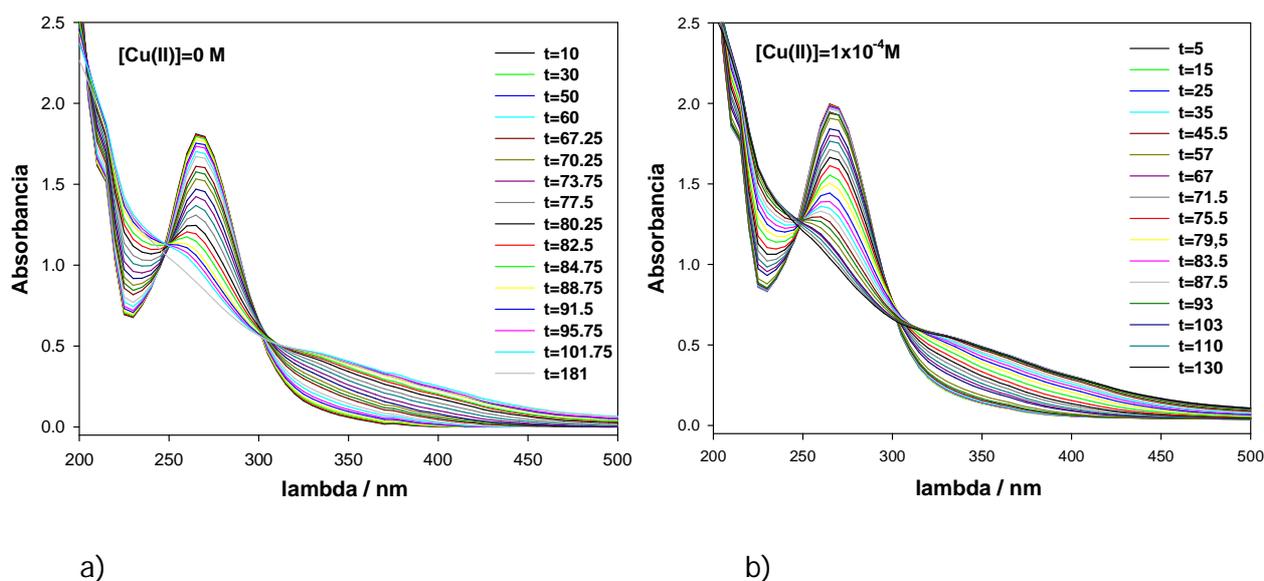
4.3.1. *Condiciones experimentales*

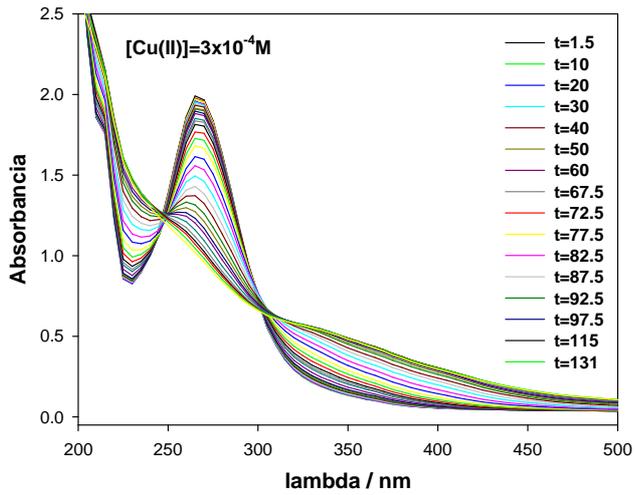
Se realizaron experimentos tipo batch en un reactor de 200 ml termostatizado (± 0.2 °C) en oscuridad y con agitación continua. El pH de las soluciones se ajustó a un valor de 3.0 o 5.0 empleando H_2SO_4 . Las temperaturas de trabajo estuvieron comprendidas entre 5 y 45 °C (Termostato MGW Lauda). Las concentraciones de Fe(III), Cu(II), H_2O_2 y NBE se variaron los rangos 3.2×10^{-5} – 4.1×10^{-4} , 1×10^{-4} – 1×10^{-2} , 1.2×10^{-3} – 9.3×10^{-2} y 2.4×10^{-4} – 2.4×10^{-3} M respectivamente. A tiempos preestablecidos se tomaron alícuotas de la mezcla de reacción para realizar las determinaciones analíticas correspondientes.

4.3.2. Resultados

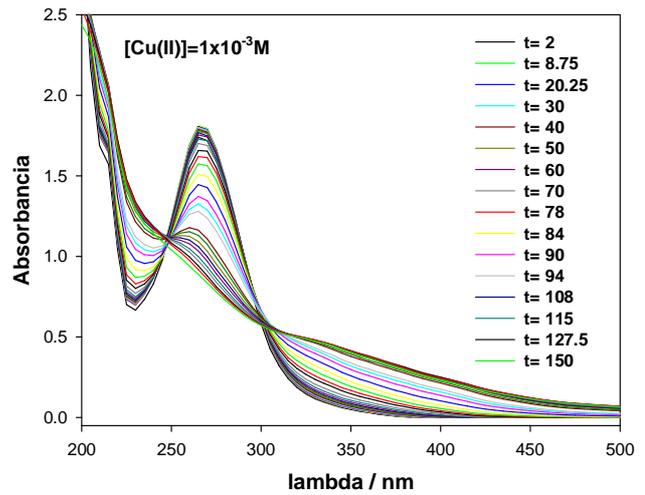
4.3.2.1. Efecto del Cu(II) sobre la cinética catalizada por Fe(III)

Dado que algunos autores propusieron efectos sinérgicos entre el hierro y el cobre en la degradación de contaminantes utilizando procesos electrofenton [7, 8], se llevó a cabo un conjunto de ensayos con el fin de evaluar la contribución de este fenómeno en procesos tipo-Fenton y determinar si su naturaleza es de tipo térmica. Para ello se realizó un set de ensayos con $[\text{Fe(III)}]$ constante y $[\text{Cu(II)}]$ variables en los que se analizó el efecto del Cu(II) sobre la velocidad de degradación de NBE. En la figura 4.1 se muestra la evolución de los espectros de las mezclas de reacción en estos ensayos. Las condiciones iniciales utilizadas fueron $[\text{NBE}] = 2.4 \times 10^{-3}$, $[\text{Fe(III)}] = 3.1 \times 10^{-4}$ M y $[\text{H}_2\text{O}_2] = 8.0 \times 10^{-3}$ M $[\text{Cu(II)}]$ variable a 20°C . En la figura 4.2 se presenta la influencia del Cu(II) en las cinéticas catalizadas por Fe(III). Se observa que a concentraciones constantes de Fe(III) el t_{tr} aumenta con la concentración de Cu(II), sugiriendo algún tipo de inhibición.

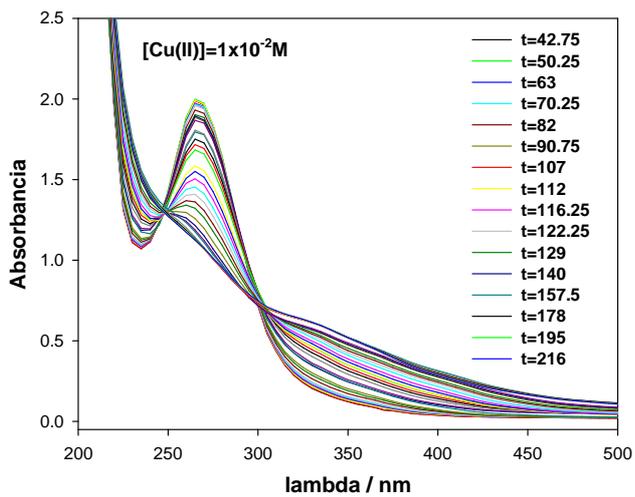




c)



d)



e)

Figura 4.1: Efecto de la concentración de Cu en la cinética de degradación de NBE en sistemas tipo Fenton, empleando $[Fe(III)]$ constante y $[Cu(II)]$ variable.

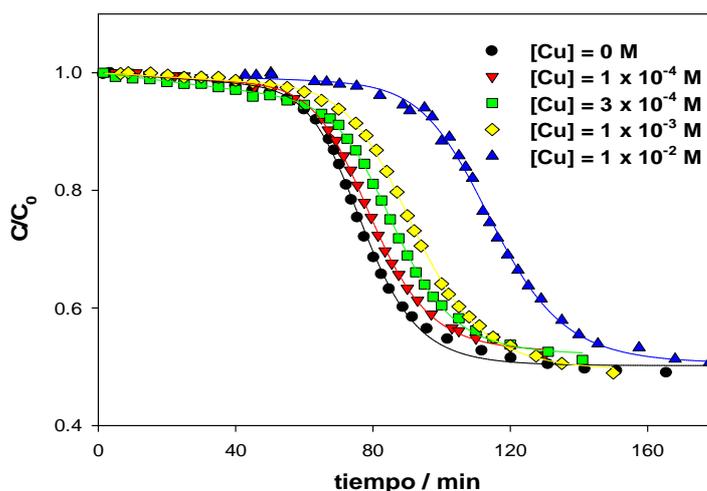


Figura 4.2: Perfiles cinéticos a diferentes [Cu(II)] a 20°C

El análisis de la figura 4.2, indica que la sinergia reportada por otros autores no es de naturaleza térmica, y probablemente se deba al aporte de procesos fotoquímica o electroquímicamente inducidos.

4.3.2.2. Comparación entre perfiles cinéticos utilizando Fe(III) y Cu(II)

Con el fin de comparar el efecto de ambos catalizadores en los procesos tipo Fenton se llevó a cabo una serie de ensayos oxidando el NBE en presencia de exceso de H_2O_2 y cantidades catalíticas de Fe y/o Cu. En estos estudios hemos analizado la influencia de cada catalizador sobre la cinéticas de degradación de NBE a distintas condiciones de reacción (temperatura y [catalizador]₀). Los perfiles temporales de NBE se obtuvieron por HPLC y mediante el análisis de los espectros de absorción UV/Vis en función del tiempo.

En la figura 4.3, se muestra la evolución de los espectros de absorción a distintos tiempos para dos soluciones de NBE de concentración $1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ tratadas con Fe(III)/ H_2O_2 (Fig 4.3.a) y con Cu(II)/ H_2O_2 (Fig 4.3.b). Las condiciones iniciales utilizadas para el caso de la figura 4.3.a fueron $[\text{H}_2\text{O}_2] = 7.8 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Fe(III)}] = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$ y 20°C. El ensayo correspondiente a la figura 4.3.b se realizó en las siguientes condiciones: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5.3 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{Cu(II)}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ y 35°C.

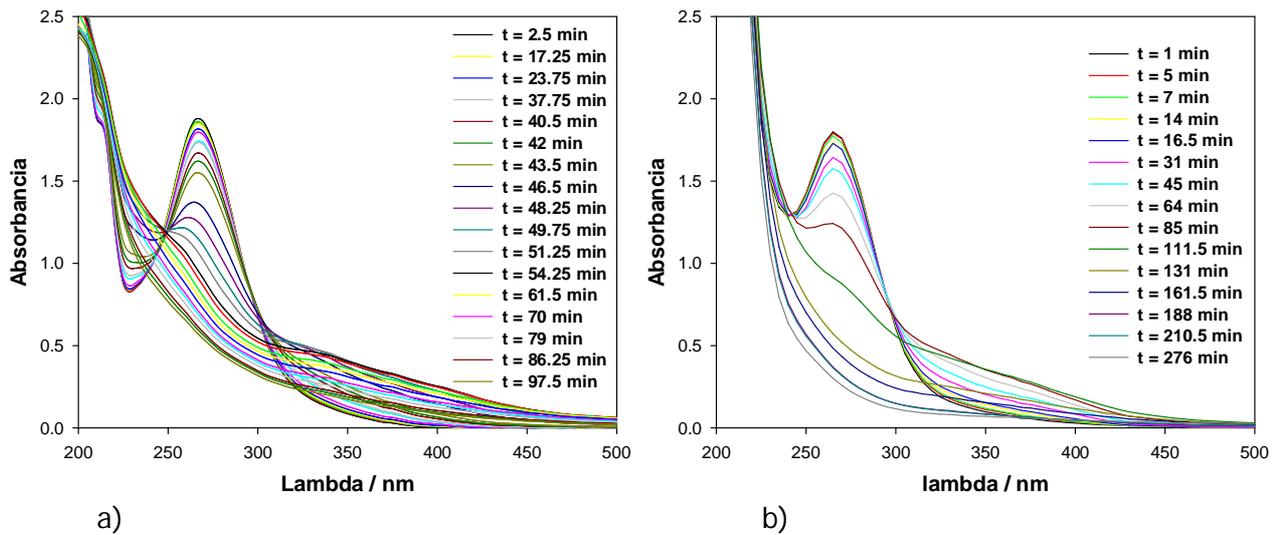


Figura 4.3. Evolución temporal de los espectros de soluciones de NBE tratadas mediante procesos tipo Fenton utilizando distinto catalizador. a) Fe(III) b) Cu(II)

En ambos casos se observa una marcada disminución de la absorbancia en la zona del máximo de absorción del NBE, indicando una efectiva degradación del compuesto en los procesos mediados por los dos catalizadores. El tiempo necesario para llegar a un valor de la absorbancia igual a la mitad del valor inicial, es aproximadamente el doble para el Cu(II) que para el Fe(III). Asimismo, cuando se emplea cobre como catalizador se necesitan condiciones más severas (mayor temperatura y concentraciones de catalizador y oxidante).

La comparación entre los resultados obtenidos con Fe(III) y Cu(II) muestra que en presencia de Cu(II) los valores finales de absorbancia a 265 nm son considerablemente menores, esto sugiere un mayor grado de mineralización de la materia orgánica. Esta diferencia de comportamiento podría explicarse teniendo en cuenta las propiedades de los complejos que forma cada uno de los iones en solución acuosa. Es sabido que, como productos de degradación de compuestos orgánicos en sistemas Fenton y tipo-Fenton, se obtienen ácidos de bajo peso molecular. En particular, el oxalato, forma complejos muy estables con el Fe(III)^[9, 10], impidiendo la mineralización total. El Fe(III) en solución acuosa tiende a formar complejos octaédricos y, en presencia de oxalato (un ligando bidentado), se genera la especie $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, en la cual las seis posiciones de la esfera de coordinación del metal están ocupadas. La simetría del complejo, y la gran afinidad del Fe(III) por el ligando^[11] implican un secuestro del catión, haciéndolo inaccesible para el H_2O_2 y, por lo tanto, bloqueando la reacción [2.2], paso determinante para los procesos tipo-Fenton. En el caso del Cu(II), su configuración electrónica hace que, cuando está hexacoordinado, tienda a formar complejos octaédricos severamente distorsionados, con dos enlaces elongados y cuatro cortos ubicados en un plano. Esto hace que los enlaces entre el metal y

los ligandos ubicados en la quinta y la sexta posición sean débiles, facilitando el desplazamiento de estos grupos^[11]. Esta labilidad, implicaría la posibilidad de acceso del H₂O₂ al metal, por lo que el proceso no sería bloqueado.

En la figura 4.4 se comparan las trazas de absorbancia a 265nm en función del tiempo para los experimentos presentados en la figura 4.3

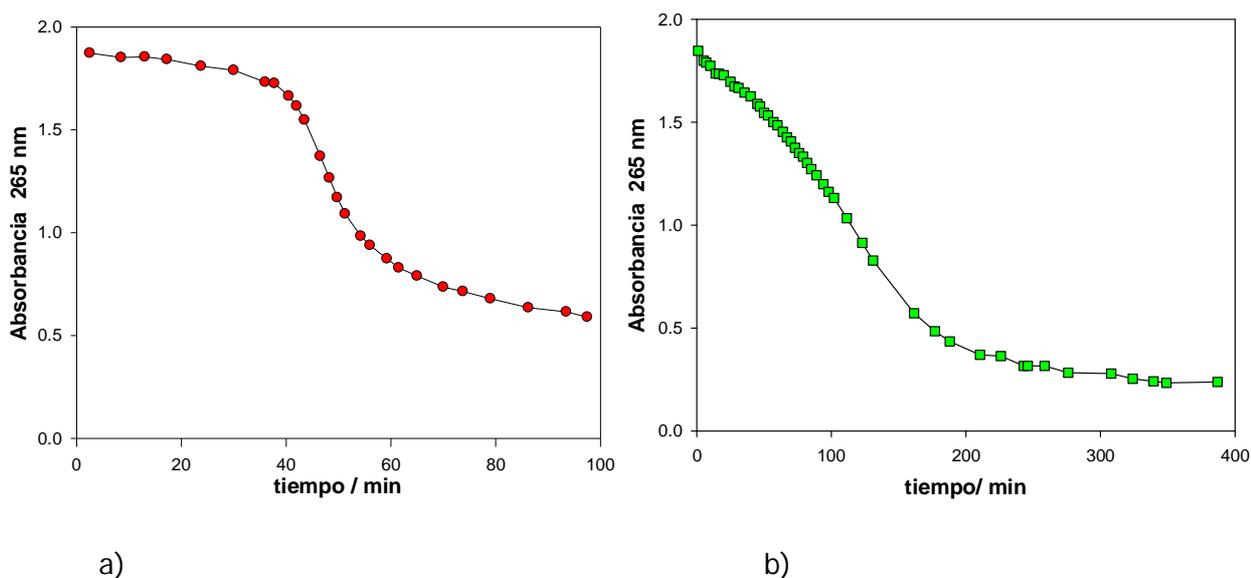


Figura 4.4. Evolución temporal de la absorbancia a 265 nm en soluciones de NBE tratadas mediante procesos tipo Fenton utilizando distinto catalizador. a) Fe(III) b) Cu(II)

En ambos casos el perfil de degradación de NBE presenta un comportamiento autocatalítico. En el experimento realizado utilizando Fe(III) la transición entre la fase lenta inicial y la fase rápida es más evidente que cuando se usa Cu(II). El valor de t_{tr} es notablemente menor para el proceso catalizado con hierro. Las dos trazas normalizadas son fielmente representadas por la ecuación 3.15. En la oxidación de NBE con Fe(III) la cinética alcanza una fase final muy lenta como consecuencia de la formación de complejos estables entre los productos de oxidación y el catalizador. Esta tendencia no es tan evidente en los ensayos realizados con Cu(II), llegándose en estos casos a valores finales de absorbancia cercanos 0.2, lo que sugiere una mayor degradación de la materia orgánica, como fue comentado anteriormente.

Estos resultados indican que, si bien el tratamiento con Fe(III) puede resultar más conveniente desde el punto de vista del tiempo y de las condiciones requeridos, la utilización de Cu(II) como catalizador posee la ventaja de mejorar notablemente el grado de mineralización.

4.3.2.3. Efecto del pH sobre la cinética de degradación de NBE

Se sabe que el pH óptimo para los procesos tipo-Fenton que emplean Fe(III) como catalizador, es de alrededor de 3^[12]. A pHs mayores el Fe(III) precipita como hidróxidos férricos^[13] y el proceso pierde efectividad. Con el Cu(II) no sucede lo mismo, ya que, dependiendo de las condiciones, los sistemas catalizados por cobre, pueden usarse a pHs mayores que 4 e incluso alcalinos^[14, 15]. Con el fin de determinar el pH óptimo de degradación de NBE, utilizando Cu(II) acuoso como catalizador de la descomposición de H₂O₂, se realizó un conjunto de experimentos utilizando concentraciones constantes del compuesto orgánico, el oxidante y el catalizador a pH variable. Es importante mencionar que, dentro del rango de pH utilizado y en las condiciones de concentración empleadas, las soluciones no mostraron turbidez ni sólido indicativo de la precipitación de óxidos de Cu(II).

En la figura 4.5 se representa la fase inicial de las cinéticas de degradación de NBE obtenidas en estos ensayos. Las condiciones iniciales empleadas fueron [NBE] = 1.02 x 10⁻³ M, [H₂O₂] = 0.1 M, [Cu(II)] = 5 x 10⁻³ M y t^o=20°C.

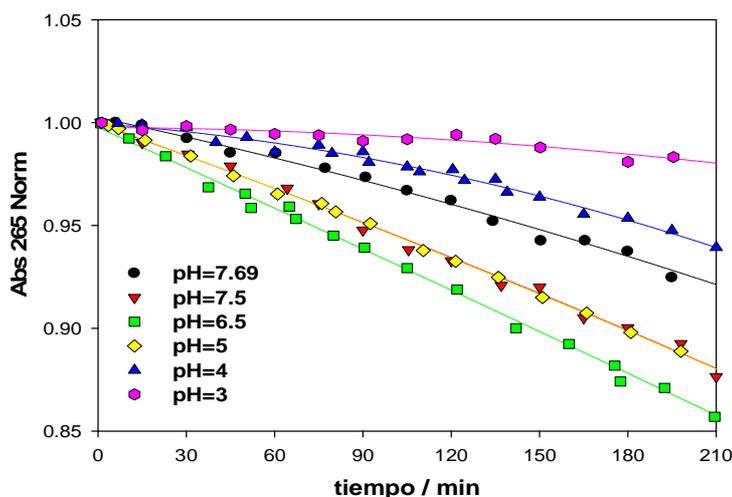


Figura 4.5. Fase inicial de la cinética de degradación NBE utilizando Cu(II) como catalizador a distintos valores de pH.

Las pendientes a tiempo tendiendo a cero, están relacionadas con las velocidades iniciales de degradación del NBE. La figura 4.6 ilustra las velocidades iniciales en función del pH para los experimentos representados en la figura 4.5.

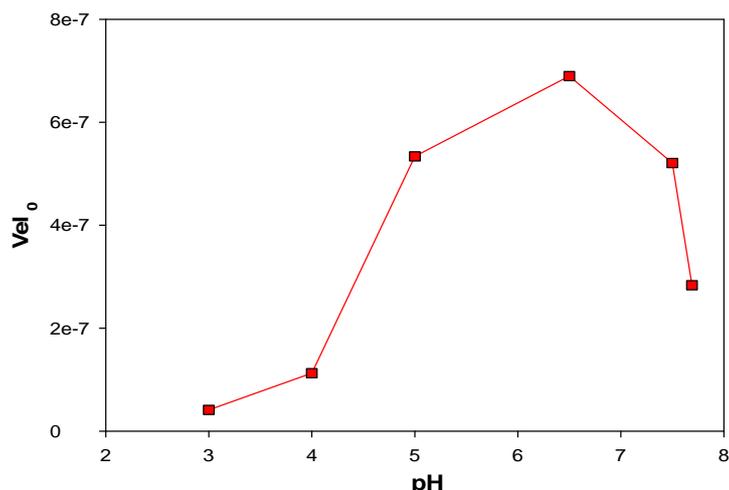


Figura 4.6. Dependencia de las velocidades iniciales en la degradación de NBE con el pH

El análisis de la figura 4.6 revela que el Cu(II), a diferencia de Fe(III), es activo en un amplio rango que abarca aproximadamente desde pH 3 hasta pH 8, alcanzando la máxima efectividad a valores de pH cercanos a la neutralidad (alrededor de 6.5). Este es un resultado interesante, dado que muchos de los efluentes industriales, dependiendo de la naturaleza de los desechos eliminados y los procesos de los que provienen, presentan valores de pH cercanos a la neutralidad, precisamente donde el Cu(II) muestra su máximo de actividad. Un tratamiento de estos efluentes con Fe(III) como catalizador, implicaría un paso previo de acidificación, para llegar al pH óptimo de la reacción con el ion férrico, y uno posterior de neutralización, para evitar volcar al medio ambiente aguas con alto contenido de ácido. Este aumento en el número de pasos en el procedimiento está asociado indudablemente a un incremento en los costos operativos.

En base a estos resultados se realizó la selección del pH para posteriores experimentos utilizando Cu (II). Con el fin de efectuar estudios comparativos se buscaron las condiciones más semejantes a las empleadas con Fe(III). Con este criterio se eligió como pH de trabajo un valor cercano a 5.0, ya que se trata del más cercano al empleado con Fe(III) en el que se observa una velocidad apreciable.

4.3.2.4. Efecto de la temperatura inicial sobre la cinética de degradación de NBE. Comparación con Fe(III)

Con el fin de realizar un estudio de la influencia de la temperatura en la velocidad de reacción del proceso para sistemas tipo Fenton utilizando Cu(II), análogo al efectuado para el Fe(III) en la sección 2.3.2.5 del capítulo 2, se realizaron ensayos de degradación de NBE empleando H₂O₂ y Cu(II) como catalizador a distintas temperaturas. Las condiciones empleadas

fueron $[NBE] = 1.22 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[H_2O_2] = 0.05 \text{ M}$, $[Cu(II)] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $pH = 5.0$. Los perfiles de concentración obtenidos se muestran en la figura.4.7 a

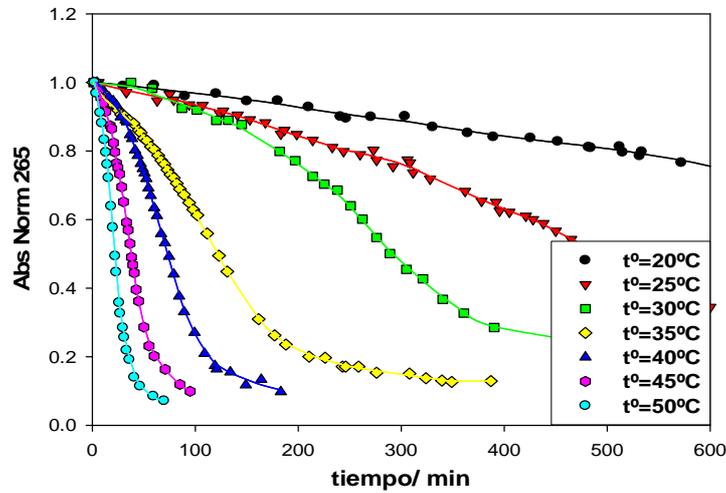


Figura 4.7a. Perfiles cinéticos de degradación de NBE a distintas temperaturas empleando Cu(II) como catalizador.

Con fines comparativos se presentan en la figura 4.7 b los perfiles cinéticos de los experimentos presentados en la sección 2.3.2.5. en los cuales soluciones de NBE fueron tratados con Fe(III) y H_2O_2 a distintas temperaturas. Las condiciones iniciales empleadas en estos casos fueron $[NBE] = 1.22 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[H_2O_2] = 7.75 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[Fe(III)] = 4 \times 10^{-4} \text{ M}$, $pH = 3.0$

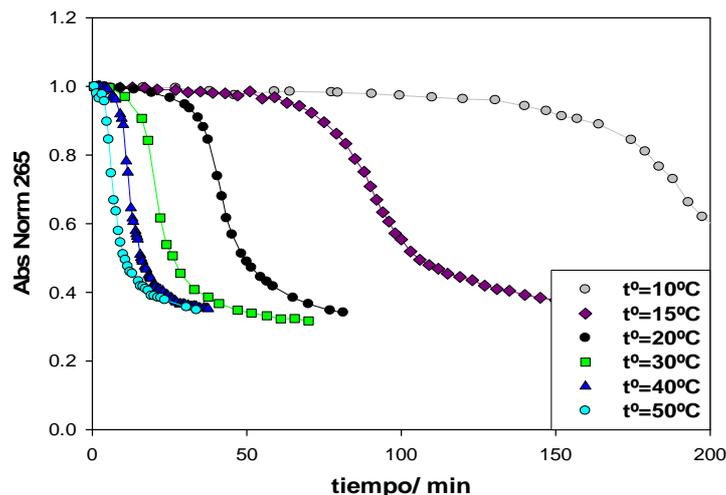


Figura 4.7 b. Perfiles cinéticos de degradación de NBE a distintas temperaturas empleando Fe(III) como catalizador.

En ambos casos puede apreciarse que, al aumentar la temperatura, disminuye el tiempo de transición hacia la fase autocatalítica. Para una misma temperatura, t_{tr} es siempre menor con Fe(III) que con Cu(II), pero a medida que aumenta la temperatura, la disminución de t_{tr} es más marcada para el caso del Cu(II), lo que sugiere una energía de activación mayor para la reacción catalizada por este ion. Las pendientes calculadas para la fase lenta muestran una dependencia más marcada con la temperatura en los sistemas catalizados con Cu(II) que los catalizados con Fe(III). A partir de estos resultados se eligió 30°C como temperatura de trabajo para los experimentos en presencia de Cu (II).

La figura 4.8. muestra gráficos de tipo Arrhenius para r_{Slow}^{NBE} y r_{Fast}^{NBE} en el sistema catalizado con Cu(II). Puede apreciarse un cambio en las energías de activación aparentes del proceso global, asociado al cambio de pendiente que se verifica tanto para la fase lenta como para la fase rápida. De modo similar a los sistemas catalizados con Fe(III), este comportamiento sugiere un mecanismo que involucra varias etapas cuya contribución relativa a la energía de activación aparente depende del rango de temperaturas considerado. Sin embargo, a diferencia de lo que sucede en los sistemas catalizados con hierro, la energía de activación aparente por encima de 30°C es considerablemente mayor que la E_a aparente del proceso para temperaturas menores a 30°C. Esta diferencia de comportamiento implica que para valores de temperatura superiores a 30°C los sistemas con cobre comienzan rápidamente a aumentar su efectividad, de modo que, probablemente, alrededor de los 45°C-50°C la reacción catalizada con cobre muestre velocidades comparables a las que se observan con Fe(III) como catalizador. Las energías de activación aparentes observadas para el proceso catalizado con cobre por debajo de la temperatura ambiente expresadas en kcal/mol valen: $E_{a_{Slow}} = 10.0$ y $E_{a_{Fast}} = 6.49$. Por otra parte las energías de activación aparentes por encima de la temperatura ambiente expresadas en kcal/mol valen: $E_{a_{Slow}} = 24.9$ y $E_{a_{Fast}} = 24.6$. Las energías de activación son mayores a temperaturas más altas, sugiriendo un proceso fuertemente dependiente de la temperatura cuando se trabaja por encima de 30°C.

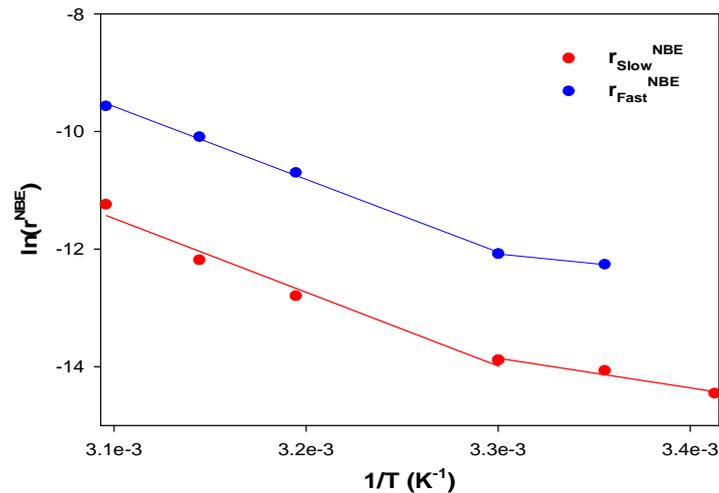


Figura 4.8: Gráficos de Arrhenius para las fases lenta y rápida.

4.3.2.5. Efecto de las concentraciones de reactivos sobre los perfiles cinéticos

Con el objetivo de elucidar la influencia de las condiciones iniciales sobre la cinética de degradación de NBE, se efectuaron ensayos a pH 5 y t° 30°C, variando alternativamente las concentraciones iniciales de los reactivos. Teniendo en cuenta los valores óptimos de pH y temperatura derivados de los resultados de las secciones 4.3.2.3 y 4.3.2.4, un posible juego de condiciones a utilizar hubiera sido pH=6.0 y t° = 45°C. Sin embargo, la elección de la temperatura de trabajo se efectuó utilizando el mismo criterio que se aplicó para elegir el pH. Con fines comparativos se buscó realizar los ensayos en condiciones lo más similares posible a aquellas empleadas con Fe(III). Por esta razón se seleccionó la menor temperatura a la cual el proceso no utiliza una escala temporal mayor a 10 horas.

La figura 4.9 presenta los resultados obtenidos en el estudio de la influencia de las concentraciones iniciales sobre la cinética. Los puntos corresponden a los valores experimentales y las líneas continuas corresponden a las curvas obtenidas aplicando la ecuación 3.15. En todos los casos se ve un ajuste muy bueno de las medidas.

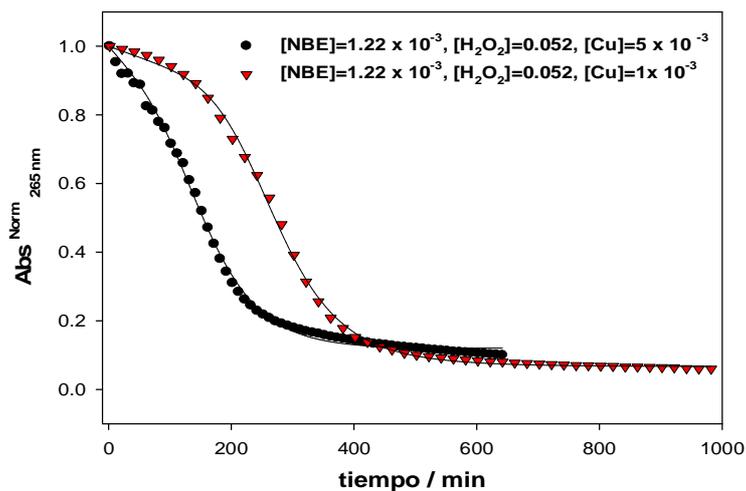


Figura 4.9 a) Efecto de la variación de la concentración de Cu(II) en la cinética de degradación de NBE en un proceso tipo-Fenton catalizado por Cu(II)

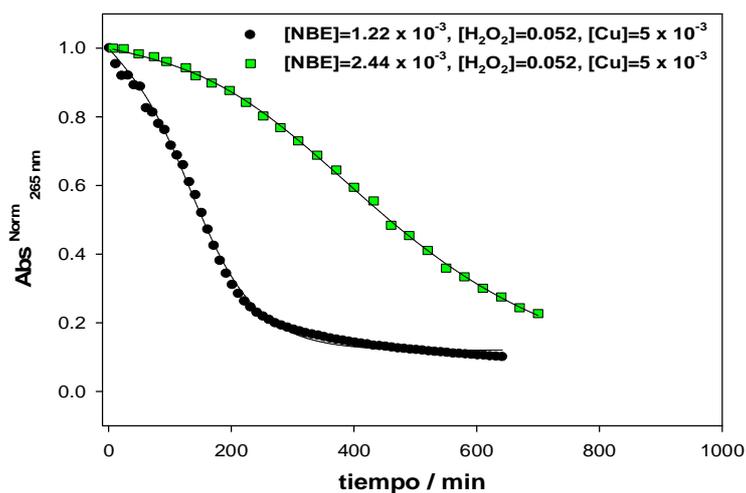


Figura 4.9 b) Efecto de la variación de la concentración de NBE en la cinética de degradación de NBE en un proceso tipo-Fenton catalizado por Cu(II)

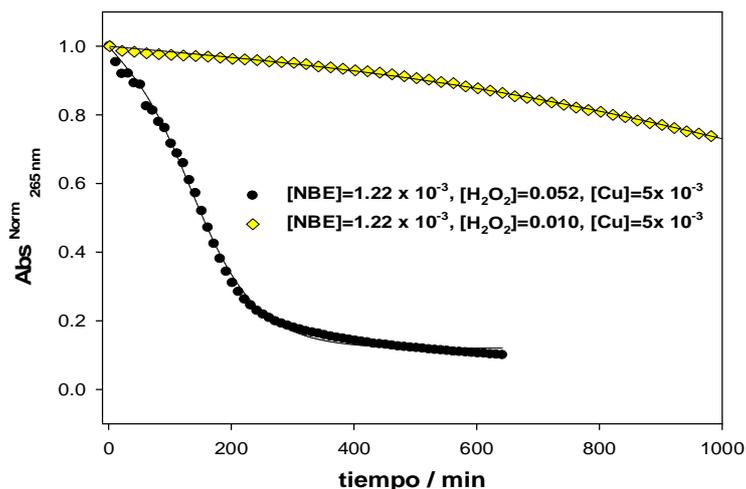


Figura 4.9 c) Efecto de la variación la concentración de H₂O₂ en la cinética de degradación de NBE en un proceso tipo-Fenton catalizado por Cu(II)

Los resultados presentados indican que, dentro del dominio experimental analizado, el tiempo de transición hacia la fase rápida disminuye con el aumento de la concentración de Cu(II) y H₂O₂, mientras que aumenta con la concentración inicial de NBE. Las velocidades iniciales de degradación de NBE presentan un comportamiento opuesto al de t_{tr} (aumenta al incrementar las concentraciones iniciales de Cu(II) y H₂O₂, mientras que disminuye con la concentración iniciales de NBE).

A modo comparativo, en la Figura 4.10 se representan las cinéticas de degradación de NBE en procesos catalizados con Fe(III) modificando las condiciones en la misma medida en la que se varió para los experimentos en los que se usó Cu(II). Esto es: para H₂O₂ variable, en un ensayo se utilizó 10 veces más del oxidante que para el otro; para NBE variable, en un ensayo se empleó el doble de compuesto orgánico que en el otro y para catalizador variable, en un ensayo se utilizó 5 veces más del catión que en el otro. Como criterio de comparación se empleó la variación del parámetro b en el ajuste de los puntos experimentales a partir de la ecuación 3.15 en respuesta a la perturbación de las distintas concentraciones iniciales.

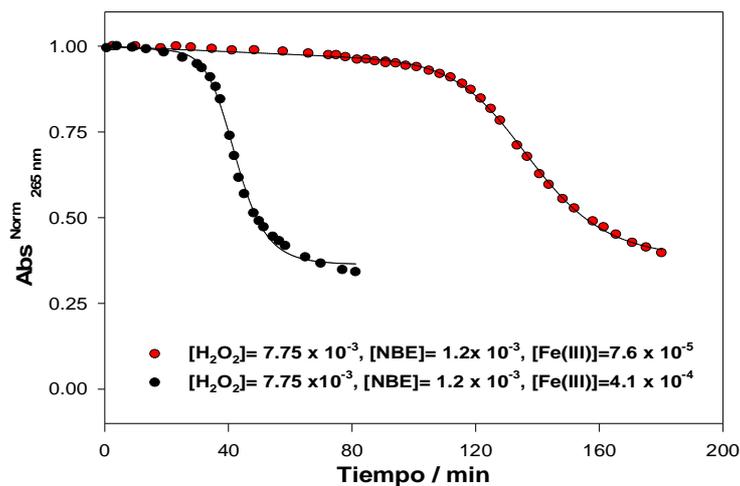


Figura 4.10 a) Efecto de la variación de la concentración de Fe(III) en la cinética de degradación de NBE en un proceso tipo-Fenton catalizado por Fe(III)

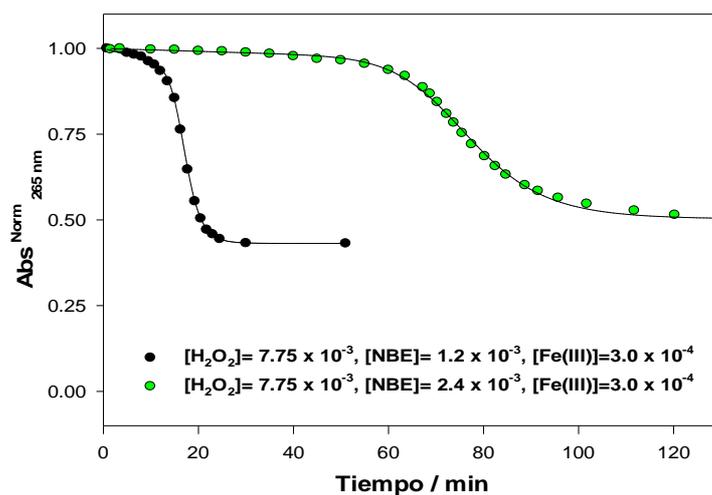


Figura 4.10 b) Efecto de la variación de la concentración de NBE en la cinética de degradación de NBE en un proceso tipo-Fenton catalizado por Fe(III)

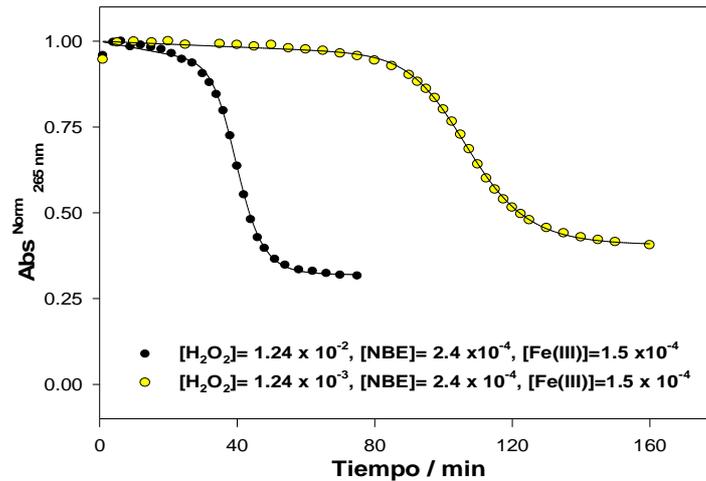


Figura 4.10 c) Efecto de la variación de la concentración de H₂O₂ en la cinética de degradación de NBE en un proceso tipo-Fenton catalizado por Fe(III)

Cabe destacar que las herramientas de análisis presentadas en el capítulo 3, si bien fueron deducidas a partir de ecuaciones asociadas a reacciones con hierro, son también aplicables a los sistemas con cobre. Esta observación es confirmada tanto por las dependencias de los parámetros cinéticos como por la fidelidad en la representación de las trazas experimentales obtenidas a partir de la ecuación 3.15 para las cinéticas presentadas en las figuras 4.9.

Los valores de los parámetros calculados con la ecuación 3.15 para las cinéticas observadas en las figuras 4.9 y 4.10 se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Parámetros cinéticos de los perfiles presentados en las figuras 4.9 y 4.10. Efecto de la variación en las concentraciones iniciales sobre "b"

i	[Fe(III)]/ M	[Cu(II)]/ M	[H ₂ O ₂]/ M	[NBE]/ M	a/ min ⁻¹	b/ min	c ^a	d ^a	b _i /b _{ii}
1	-	5x10 ⁻³	0.052	1.22x10 ⁻³	2.08x10 ⁻³	190.1	3.45	0.127	
2	-	1x10 ⁻³	0.052	1.22x10 ⁻³	6.42x10 ⁻⁴	285.7	5.21	0.067	b ₂ /b ₁ =1.5
3	-	5x10 ⁻³	0.052	2.44x10 ⁻³	4.05x10 ⁻⁴	534.3	2.99	2.6x10 ⁻¹⁰	b ₃ /b ₁ =2.8
4	-	5x10 ⁻³	0.010	1.22x10 ⁻³	1.58x10 ⁻⁴	1727	3.12	0.119	b ₄ /b ₁ =9.1
5	4.1x10 ⁻⁴	-	7.75x10 ⁻³	1.22x10 ⁻³	5.58x10 ⁻⁴	42.6	8.66	0.363	b ₆ /b ₅ =3.2
6	7.6x10 ⁻⁵	-	7.75x10 ⁻³	1.22x10 ⁻³	4.00x10 ⁻⁴	138.3	11.23	0.380	
7	3.0x10 ⁻⁴	-	7.75x10 ⁻³	1.22x10 ⁻³	3.80x10 ⁻³	17.3	10.29	0.431	b ₈ /b ₇ =4.5
8	3.0x10 ⁻⁴	-	7.75x10 ⁻³	2.44x10 ⁻³	4.27x10 ⁻⁴	77.3	9.67	0.502	
9	1.5x10 ⁻⁴	-	1.24x10 ⁻²	2.43x10 ⁻⁴	1.90x10 ⁻³	40.3	10.71	0.319	b ₁₀ /b ₉ =2.7
10	1.5x10 ⁻⁴	-	1.24x10 ⁻³	2.43x10 ⁻⁴	4.23x10 ⁻⁴	107.6	12.33	0.406	

^a=adimensional

La última columna de la tabla presenta el cociente b_i/b_{ii} que da cuenta de la proporción en que varía el coeficiente b , asociado a la duración del proceso, entre dos cinéticas realizadas con el mismo catalizador y manteniendo todas las condiciones constantes excepto una. Dicho de otro modo, b_i/b_{ii} representa, en forma semicuantitativa, el efecto que produce la variación de la concentración de un reactivo en particular sobre la escala temporal de la cinética. Con color se ha indicado la condición que se cambia: en naranja la concentración de catalizador, en amarillo la concentración de NBE y en verde la concentración de H₂O₂. Las proporciones en las que se varían las concentraciones de cada reactivo son las mismas para ambos catalizadores (por ejemplo, las celdas amarillas, representan la comparación de dos experimentos, uno con el doble de NBE que en el otro). Por este motivo, pueden compararse los cocientes b_i/b_{ii} entre las celdas del mismo color para los dos catalizadores.

Analizando los resultados obtenidos se ve que en los sistemas catalizados por Fe(III) un aumento en la concentración del catalizador provoca una disminución más marcada en "b" (en un factor ≈ 3) que para el caso del Cu(II) (en un factor ≈ 1.5) (última columna, celdas naranjas).

Con el incremento de la concentración inicial de NBE, "b" aumenta cerca de 4.5 veces para el proceso catalizado por Fe(III), mientras que, en presencia de Cu(II), la misma variación del sustrato provoca que el parámetro "b" de la cinética sea alrededor de 3 veces mayor (última columna, celdas amarillas).

La disminución del H₂O₂, origina un aumento de "b" en un factor ≈ 3 para los sistemas catalizados por Fe(III), mientras que para el caso de Cu(II), el parámetro se incrementa en nueve

veces. En este último caso, puede apreciarse un efecto tan importante que el perfil no alcanza nunca la fase rápida en los rangos de tiempo estudiados.

Cabe mencionar que, en los sistemas en los que se utiliza Fe(III), la forma de "S" invertida típica de la autocatálisis es siempre bien definida en los perfiles (fig 4.10), mientras que en cuando se emplea Cu(II) un aumento en "b" implica perfiles con menor carácter autocatalítico (fig 4.9). A partir de los resultados presentados en la tabla 4.1 se observa que, para todos los casos, el valor asociado a la concentración residual final de sustrato (representado por el parámetro "d") es siempre mayor cuando se utiliza Fe(III) como catalizador. Más aún, en presencia de Cu(II), el parámetro alcanza valores cercanos a cero. Este resultado también es apreciable en los valores de absorbancia alcanzados en los estadios finales de las cinéticas presentadas en las figuras 4.9 y 4.10.

El análisis de los resultados obtenidos, muestra que en los sistemas Cu-tipo-Fenton las tendencias observadas como respuesta a la variación de las condiciones, son similares que las observadas para sistemas Fe-tipo-Fenton, aunque con diferencias en la magnitud. En el rango experimental estudiado, el parámetro asociado a la escala temporal disminuye con el aumento de la concentración inicial del catalizador y H_2O_2 , mientras que aumenta con la concentración inicial de NBE. El parámetro asociado a las velocidades iniciales del proceso presenta un comportamiento inverso.

4.4 Intermediarios y productos

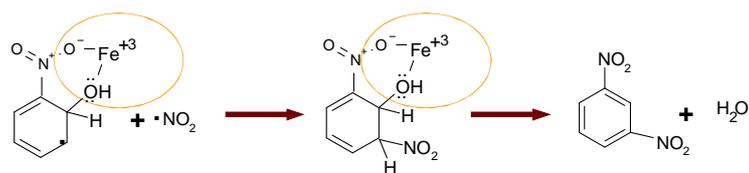
En el capítulo 2 se discutió la formación de productos de reacción más tóxicos que el compuesto de partida en el tratamiento de contaminantes orgánicos con PAOs. Particularmente, en el caso del NBE, la formación de 1,3-DNB representa un aumento en la toxicidad de la solución. En presencia de Fe(III), uno de los productos de reacción en la oxidación de NBE es, precisamente, el 1,3-DNB. Se ha reportado que la concentración de oxígeno disuelto es un factor que influye de manera significativa en la distribución de productos durante la degradación de NBE en sistemas Fenton^[16]. Con el fin de realizar un estudio comparativo, se realizaron ensayos para elucidar la influencia de cada catalizador en la distribución de productos en presencia y en ausencia de O_2 . Para la determinación de productos se utilizó cromatografía líquida en fase reversa. En la tabla 4.2, se comparan las concentraciones máximas de los intermediarios para los ensayos con Fe(III) y Cu(II), en ausencia y en presencia de O_2 . Las condiciones iniciales utilizadas para los ensayos representados en la tabla 4.2 fueron las siguientes: en los sistemas catalizados con Fe(III): $[NBE]=7.5 \times 10^{-4}$ M, $[Fe(III)]=3.1 \times 10^{-4}$ M, $[H_2O_2]=2.67 \times 10^{-3}$ M, pH=3.0 y 21°C. En los sistemas catalizados por Cu(II) se emplearon las condiciones: $[NBE]=1.21 \times 10^{-3}$ M, $[Cu(II)]=5.08 \times 10^{-3}$ M, $[H_2O_2]=0.053$ M, pH=5.0 y 35°C.

Tabla 4.2. Concentraciones máximas de intermediarios. Comparación entre ambos catalizadores

Producto	Fe(III)/O ₂	Fe(III) /N ₂	Cu(II)/O ₂	Cu(II)/N ₂
o-nitrofenol	6.55x10 ⁻⁵ M	4.97 x10 ⁻⁵ M	7.50 x10 ⁻⁵ M	8.66 x10 ⁻⁵ M
m-nitrofenol	3.36 x10 ⁻⁵ M	6.40 x10 ⁻⁶ M	4.73 x10 ⁻⁵ M	5.11 x10 ⁻⁵ M
p-nitrofenol	2.83 x10 ⁻⁵ M	2.23 x10 ⁻⁵ M	5.71 x10 ⁻⁵ M	6.23 x10 ⁻⁵ M
4-nitrocatecol	5.48 x10 ⁻⁵ M	3.17 x10 ⁻⁵ M	6.94 x10 ⁻⁵ M	8.36 x10 ⁻⁵ M
1,3-dinitrobenzeno	1.94 x10 ⁻⁵ M	2.64 x10 ⁻⁵ M	0	0

Error en medidas de concentración <15%

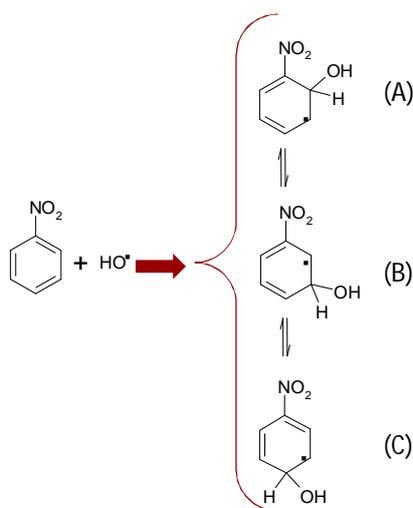
El análisis de los resultados muestra que en los ensayos con Cu(II), a diferencia de lo que sucede en presencia de Fe(III), no se producen cantidades detectables de 1,3-dinitrobenzeno (DNB), esto tiene gran relevancia desde el punto de vista ambiental, ya que el DNB es 50 veces más tóxico que el NBE^[17]. Se sabe que el NO₂⁻ proveniente de la descomposición del NBE genera, al ser atacado por el OH·, radical ·NO₂ como agente nitrante. En efecto, se ha demostrado que, en presencia del radical ·NO₂, el fenol genera nitrofenol^[18], sin embargo en el anillo de NBE está desactivado y no reacciona con el ·NO₂. Esta desactivación no es suficiente para impedir el ataque del radical ·OH, que reacciona con el NBE generando el radical nitrohidroxiclohexadienilo. Esto está de acuerdo con la literatura especializada, en la que se ha reportado que la primera etapa de la oxidación de los compuestos aromáticos es la adición del radical ·OH al anillo, formando el radical hidroxiclohexadienilo^[19-21]. El radical nitrohidroxiclohexadienilo puede tener el grupo HO en posición "orto", "meta" o "para" respecto del grupo nitro, dependiendo de la dirección del ataque inicial. El anillo también puede sufrir ataque en posición ipso respecto del NO₂, pero esta dirección resulta mucho menos favorecida que las otras tres^[22]. Para la formación del 1,3 DNB a partir del NBE en presencia de Fe(III), hemos postulado que el radical nitrohidroxiclohexadienilo sustituido en posición "orto" es estabilizado por el Fe(III) al formar un complejo tal como se muestra en el esquema 4.1^[22]. Esta configuración proporciona una estabilización que no se da con los radicales "para" y "meta" sustituidos. La especie formada es ahora rica en electrones y por lo tanto susceptible a ser atacada por el ·NO₂ que se adicionará en posición meta, donde está el electrón desapareado. Con pérdida de H₂O y recuperación de la aromaticidad se forma el 1,3-DNB (esquema 4.1)



(esquema 4.1)

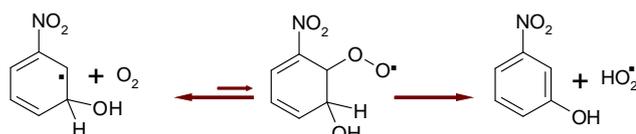
Es probable que el Cu(II) no forme este tipo de complejos, de modo que no habría estabilización selectiva de ninguna especie. De esta manera se explicaría porqué se forma DNB en presencia de Fe(III), mientras que no se produce cuando se utiliza como catalizador una sal de Cu(II).

A partir de los resultados presentados en la tabla 4.2, se desprende que el rendimiento relativo de m-nitrofenol depende fuertemente de la concentración de O_2 en los experimentos con Fe(III), mientras que no presenta variaciones significativas con la concentración de O_2 en presencia de Cu(II). Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta que el NBE es atacado por el radical $OH\cdot$ para generar el radical nitrohidroxiciclohexadienilo con el grupo OH en las posiciones 2 (radical A), 3 (radical B) y 4 (radical C). Es sabido que estos isómeros responden a los equilibrios del esquema 4.2^[23].



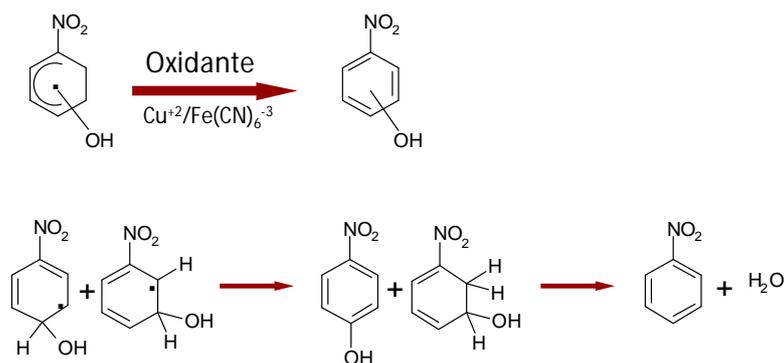
(esquema 4.2)

Se ha postulado que, en presencia de O_2 , una de las vías que siguen estos radicales involucra la adición de la molécula de O_2 en la posición donde el e^- se encuentra desapareado^[24]. Este equilibrio está muy desplazado hacia la izquierda, por lo que la fracción de radicales peroxilo es muy pequeña (esquema 4.3). Luego, por pérdida de un radical hidropéroxido, se forma el nitrofenol correspondiente. En el esquema se presenta para el radical sustituido en meta, pero se da igualmente para los tres isómeros.



(esquema 4.3)

En esta vía no hay formación preferencial de ningún isómero, lo que explica que el rendimiento de los tres nitrofenoles sea similar a concentraciones apreciables de O_2 disuelto. Por otro lado, en ausencia de O_2 , las vías 4.3 se encuentran inhibidas. El radical nitrohidrociclohexadienilo, en presencia de un oxidante apropiado como el $Cu(II)$ y hexaciano ferrato, puede ser oxidado rápida y directamente al nitrofenol correspondiente ^[25-27]. Este comportamiento permite explicar el hecho de que no se forme ningún isómero preferencialmente al usar $Cu(II)$ como catalizador (esquema 4.4). El $Fe(III)_{aq}$, no es un oxidante capaz de llevar a cabo esta reacción. En ausencia de $Cu(II)$, aumenta la vida media del radical nitrohidrociclohexadienilo, esta condición incrementa la probabilidad de encuentro entre dos radicales y la producción de nitrofenol y NBE, de acuerdo con la desproporción, previamente reportada por otros autores ^[24, 25, 28]. En la reacción dada entre un radical (A) o (C) y un radical (B), éste último tiende a actuar como oxidante. La especie a oxidar sufre una ruptura homolítica en el enlace del hidrógeno ubicado en posición "ipso" al OH adicionado. El radical $H\cdot$ que se genera en esta ruptura ataca a la otra especie en la posición en la que se encuentra el e^- desapareado, formándose NBE por posterior deshidratación (esquema 4.4). Se produce entonces "orto" o "para" nitrofenol por un lado y NBE a expensas del radical "meta" sustituido por otro.



(esquema 4.4)

Este mecanismo permite explicar porqué en ausencia de O_2 , la reacción catalizada por $Fe(III)$, tiene mayores rendimientos de 2-nitrofenol y 4-nitrofenol respecto al 3-nitrofenol.

4.5 Conclusiones

*Cuando se utilizan simultáneamente Fe(III) y Cu(II), este último interfiere en la reacción retardando la transición hacia la fase autocatalítica.

*Tanto el Cu(II) como el Fe(III) son efectivos como catalizadores de la degradación del NBE mediante un proceso tipo Fenton .

*Para ambos catalizadores, el perfil cinético de degradación de NBE presenta un comportamiento autocatalítico. En el caso del Fe(III) la transición entre la fase lenta inicial y la fase rápida es más evidente que para el Cu(II). En todos los casos, los valores experimentales se ajustan fielmente con la ecuación 3.15.

*En la oxidación de NBE con Fe(III) se llega a un punto en el que la cinética se hace muy lenta como consecuencia de la formación de complejos estables entre los productos de oxidación y el catalizador, refractarios a la acción del OH \cdot . En cambio, los experimentos con Cu(II) muestran una mayor degradación de la materia orgánica. Esto puede explicarse a partir de las características geométricas de los complejos que forman ambos catalizadores con los productos finales de degradación (específicamente el oxalato) y a las diferencias de estabilidad resultantes.

*Para ambos catalizadores, un incremento en la temperatura implica una disminución en el tiempo de transición hacia la etapa catalítica. En las condiciones estudiadas, las transiciones se dan a tiempos mucho mayores cuando se emplea Cu(II). Las cinéticas catalizadas por Cu(II) exhiben mayor dependencia con la temperatura por encima de 30°C, como lo muestra la comparación de las energías de activación aparentes calculadas para ambas fases en los procesos catalizados por los dos cationes.

*Analizando la variación en "b" con las condiciones iniciales de reacción, se observa que una disminución en la concentración inicial de catalizador implica un incremento en el parámetro, siendo éste menos notorio en los experimentos en los que se empleó Cu(II) respecto a aquellos en los que se utilizó Fe(III). Un aumento en [NBE], provoca una disminución en el valor de "b", también menos notoria para los ensayos catalizados con Cu(II) que en los realizados en presencia de Fe(III). Finalmente, un incremento en la concentración inicial de H₂O₂, implica una disminución en el parámetro "b", pero, en este caso, más importante para los procesos tipo-Fenton con Cu(II). Con el aumento de la velocidad global, el carácter autocatalítico de los perfiles pierde nitidez en los experimentos catalizados con Cu(II), a diferencia de aquellos en los que se emplea Fe(III), en los cuales la forma de "S" característica es siempre bien marcada.

* El análisis de las distribuciones de productos obtenidas en diferentes condiciones muestra que, a diferencia de los ensayos realizados en presencia de Fe(III), en los experimentos con Cu(II) no se produce DNB, siendo este un resultado de relevancia ambiental. Por otra parte, la formación de 3-nitrofenol en presencia de Cu(II) es independiente de la concentración de O₂, mientras que presenta diferencias considerables entre los experimentos Fe(III)/O₂ y Fe(III)/N₂. Estos resultados sugieren que el Fe(III) y el Cu(II), además de catalizar la descomposición de H₂O₂ intervienen en el mecanismo de degradación del NBE, y lo hacen de manera diferente.

4.6 Bibliografía

- [1] P. Ciésła, P. Kocot, P. Mytych, Z. Stasicka, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 224 (2004) 17–33.
- [2] Código alimentario Argentino (CAA). Capítulo XII. Bebidas analcohólicas. Bebidas hídricas, agua y agua gasificada. Art 982.
- [3] J.K. McCrady, G.A. Chapman, *Water Research* 13 (1979) 143-150.
- [4] J.W. Moffett, R.G. Zika, *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987) 804–810.
- [5] M.J. Stiff, *Water Research* 5 (1971) 171-176.
- [6] E.J. Baran, *Química Bioinorgánica*, McGraw-Hill, Madrid, 1995.
- [7] E. Brillas, M.A. Baños, S. Camps, C. Arias, Pere-Lluís Cabot, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, *New. J. Chem* 28 (2004) 314-322.
- [8] C. Flox, S. Ammar, C. Arias, E. Brillas, A. Viridiana, Vargas-Zavala, R. Abdelhedi, *Applied Catalysis B: Environmental* 67 (2006) 93–104.
- [9] C.A. Martínez-Huitle, E. Brillas, *Applied Catalysis B: Environmental* 87 (2009) 105-145.
- [10] G. Zhang, F. Yang, L. Liu, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 632 (2009) 154-161.
- [11] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, Editorial Limusa, S.A. de C.V. Grupo Noriega Editores, Balderas, 1996.
- [12] J.J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 944-951.
- [13] H. Gallard, J. De Laat, B. Legube, *Water Research* 33 (1999) 2929-2936.
- [14] J. Gabriel, P. Baldrian, P. Verma, T.C.V. Merhautová, I. Eichlerová, I. Stoytchev, T. Trnka, P. Stopka, F. Nerud, *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 159-164.
- [15] M.H. Robbins, R.S. Drago, *Journal of Catalysis* 170 (1997) 295-303.
- [16] L. Carlos, D. Fabbri, A.L. Capparelli, A. Bianco Prevot, E. Pramauro, F.S. García Einschlag, *Chemosphere* 72 (2008) 952-958.
- [17] L. Carlos, D. Nichela, J.M. Triszcz, J.I. Felice, F.S.G. Einschlag, *Chemosphere* 80 (2010) 340-345.

- [18] D. Vione, V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, *Environmental Science and Technology* 36 (2001) 669-676.
- [19] M.A. Oturan, J. Pinson, *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 13948-13954.
- [20] X.M. Pan, S.M. N., C. Von Sonntag, *Journal of Chemical Society* 2 (1993) 289-297.
- [21] K. Bhatia, R.H. Schuler, *Journal of Physical Chemistry* 78 (1974) 2335-2338.
- [22] L. Carlos, Estudio de la eficiencia de degradación de contaminantes empleando tecnologías de oxidación avanzada: Procesos Fenton y foto-Fenton, Departamento de Química, Iniversidad Nacional de La Plata, La Plata, 2008.
- [23] M.K. Eberhardt, M. Yoshida, *Journal of Physical Chemistry* 77 (1973) 589-597.
- [24] M.G. Gonzalez, E. Oliveros, M. Wörner, A.M. Braun, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 5 (2004) 225-246.
- [25] G.V. Buxton, J.R. Langan, J.R. Lindsay Smith, *Journal of Physical Chemistry* 90 (1986) 6309-6313.
- [26] M.K. Eberhardt, *Journal of Physical Chemistry* 79 (1975) 1913-1916.
- [27] S. Steenken, N.V. Raghavan, *Journal of Physical Chemistry* 83 (1979) 3101-3107.
- [28] M.K. Eberhardt, *Journal of Physical Chemistry* 78 (1974) 1795-1797.

Capítulo 5. Procesos electroquímicos

“...con enorme interés le pregunté a mi padre acerca del origen y naturaleza de los truenos y los relámpagos.

Es la electricidad me contestó, a la vez que me describía los diversos efectos de esa energía. Construyó una pequeña máquina eléctrica y realizó algunos experimentos”

Mary Shelley (Frankenstein)

5.1 Introducción

Los procesos tipo-Fenton, han demostrado ser efectivos para el tratamiento de compuestos orgánicos, sin embargo para alcanzar niveles aceptables de detoxificación pueden ser necesarios largos tiempos de reacción y cantidades importantes de reactivos. Como una alternativa para mejorar la performance de estas técnicas se presentan las PAOs con aporte externo de energía. Un ejemplo de estos procesos son los métodos electroquímicos, los cuales pueden conducir a una destrucción efectiva de compuestos refractarios a tratamientos convencionales ^[1-4]. Entre ellos, la electro-oxidación indirecta basada en la generación catódica de peróxido de hidrógeno ^[5, 6], los procesos electro-Fenton ^[7] y los procesos foto-electro-Fenton ^[8] se han aplicado para la destrucción de contaminantes en aguas de desecho ácidas. Estos métodos electroquímicos son ambientalmente limpios y han sido aplicados utilizando distintos diseños experimentales que van desde simples celdas sin compartimentalización ^[9, 10] hasta dispositivos más sofisticados con sistemas de flujo y/o

membrana [4, 6, 11]. En la generación catódica de peróxido de hidrógeno, el H₂O₂ es continuamente producido en la solución contaminada por la reducción bielectrónica de O₂ (reacción [5.1]) en cátodos de pool de mercurio [12], de carbono vítreo reticulado [6], felpa de carbón [2, 9], fibra de carbón activado [13] o de carbono teflonado (carbon-polytetrafluoroethylene-PTFE-) con difusión de O₂. [14]



Los métodos electro-Fenton involucran la adición de pequeñas cantidades de Fe(II) como catalizador a la solución ácida para aumentar la actividad oxidante del H₂O₂ a partir de la producción del agente oxidante ·OH mediante la reacción de Fenton ([2.3]). A partir de distintos procesos reductivos, tales como la reacción de Fe(III) con H₂O₂ ([2.2]) y la reducción catódica directa de Fe(III) ([5.2]), el Fe(II) consumido en la reacción [2.3] puede regenerarse permitiendo la propagación de la reacción de Fenton.



De este modo, se aporta una vía de reciclaje de Fe (II) alternativa a la propuesta para los sistemas tipo- Fenton, por lo que la reducción de Fe(III) ya no está limitada por la reacción [2.2] en los estadios tempranos del proceso. Esta contribución, implica una mayor cantidad de Fe(II) disponible para reaccionar con el peróxido de hidrógeno, que resulta en un aumento de la concentración de radicales ·OH y, por lo tanto, influye positivamente en el proceso de degradación. La regeneración de Fe(II) reviste, por lo tanto, especial importancia en los procesos de oxidación de compuestos orgánicos. Se han estudiado distintos sistemas en los que se regenera electroquímicamente este ion a partir de la reducción de Fe(III) [15].

Entre los métodos mencionados se encuentran los denominados EF-H₂O₂-FeRe y EF-FeRe. El método EF-H₂O₂-FeRe, consiste en una electro oxidación indirecta, basada en la generación catódica de H₂O₂ y Fe(II) por reducción continua de oxígeno y Fe(III) (reacciones [5.1] y [5.2]). Los métodos EF-FeRe se basan en la reducción electroquímica de cationes de un metal de transición con el fin de incrementar la descomposición catalítica del peróxido de hidrogeno que, a diferencia de los sistemas EF-H₂O₂-FeRe, es agregado al sistema. Los métodos EF-FeRe tienen, por lo tanto, varios rasgos en común con los procesos tipo-Fenton, en los cuales trazas de sales de metales de transición (Fe²⁺/Fe³⁺; Cu⁺/Cu²⁺) se utilizan para catalizar la descomposición térmica de H₂O₂. En ambos casos los ·OH son producidos a partir reacciones del tipo [4.2] (capítulo 4, sección 4.1), en las cuales M⁽ⁿ⁻¹⁾ representa a Cu⁺ o Fe²⁺, según sea el catión utilizado.

Dado que, estas reacciones son muy rápidas en exceso de H₂O₂, las etapas limitantes de todo el proceso de oxidación son las que conducen a la regeneración de Fe(II)/Cu(I) por reducción

de Fe(III)/Cu(II). Por lo tanto, en los métodos EF-FeRe, los procesos catalíticos son acelerados a través de la reducción catódica de los iones cúpricos y férricos (reacciones [5.2] y [5.3])



Este capítulo se enfoca en la degradación de NBE utilizando métodos de electro oxidación indirecta en solución acuosa con el fin de determinar la factibilidad de los procesos electroestimulados para reducir los tiempos de tratamiento y minimizar el agregado de aditivos. Se evaluará tanto el ahorro de reactivos mediante el análisis de la eficiencia de producción de H₂O₂ in situ como la optimización de los tiempos de tratamiento mediante la modificación de la cinética de degradación.

5.2 Materiales y métodos

El estudio realizado se centró en dos enfoques. (a) Producción electroquímica de H₂O₂ por reducción de O₂ usando dos electrodos de carbono diferentes. (b) Degradación de NBE en procesos Electro-Fenton utilizando cátodo de Pt en soluciones con exceso de peróxido de hidrógeno y concentraciones catalíticas de Fe(III) o Cu(II).

5.2.1. Reactivos

Los experimentos realizados mediante la técnica EF-H₂O₂- FeRe se llevaron a cabo utilizando: solución Na₂SO₄ 0.1 M (Anedra, 99%), y burbujeo de O₂ (AGA, 5.1). El agua destilada empleada fue procesada por un sistema Millipore MilliQ system, y el pH de las soluciones ajustado a un valor de 3,0 con H₂SO₄ (98%, Merck). Para los ensayos realizados por el método EF- FeRe, se empleó Na₂SO₄ (99%, Anedra), Nitrobencono (99.5%, Fluka), H₂O₂ (Perhydrol 30%, Merck), FeCl₃ (anhidro 99%, Sigma), CuSO₄·5H₂O (99%, Merck). En los experimentos realizados con Fe(III), el pH inicial se ajustó a 3,0 con H₂SO₄ (98%, Merck), mientras que en aquellos en los que se empleó Cu(II) como catalizador, no se realizó ajuste de pH, quedando las soluciones a valores iniciales de pH 5.0.

5.2.2. Determinaciones analíticas

5.2.2.1 Equipamiento y sistema electrolítico

En ambos casos se utilizó un celda electrolítica con tres electrodos y un potenciostato (LyP Electrónica). Como electrodo de referencia se empleó un electrodo de calomel saturado (SCE). En los experimentos EF-H₂O₂-FeRe se ensayaron dos electrodos de carbono como electrodos de trabajo: (EI): Grafito comercial, (EII): Barra de carbono SAO3 CDELG. Como contra electrodo se empleó una hoja de platino de 0.5 cm x 1 cm de área. En los experimentos EF-FeRe se utilizó como

electrodo de trabajo una hoja de Pt de 0.5 x 1 cm de área. En estos ensayos se empleó como contra electrodo un alambre de Pt. En las figura 5.1 se presentan esquemas de los dispositivos experimentales utilizados. En la figura 5.2 se muestra una imagen del potenciostato empleado en los ensayos.

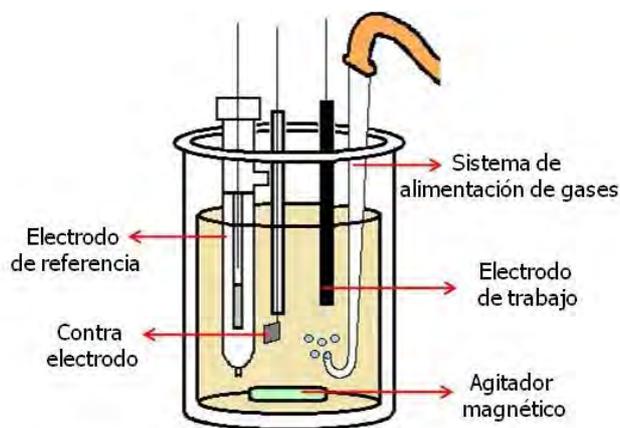


Figura 5.1a. Dispositivo experimental utilizado en los experimentos EF-H₂O₂-FeRe

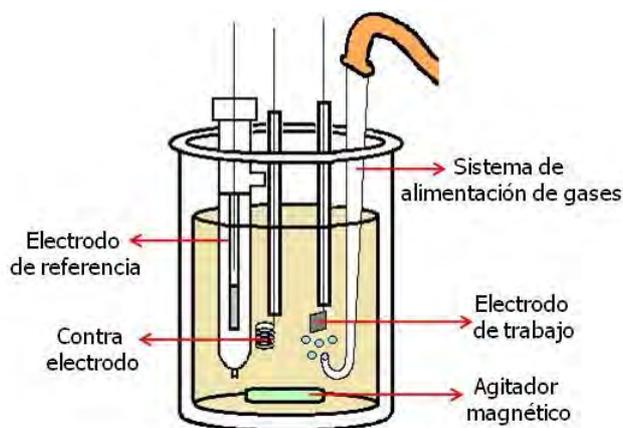


Figura 5.1b. Dispositivo experimental utilizado en los experimentos EF-FeRe y EF-CuRe



Figura 5.2. Potenciostato utilizado en los experimentos electroquímicos

5.2.2.2. Espectrofotometría UV/Vis y métodos colorimétricos

Las mediciones espectrofotométricas se realizaron con el equipo descrito en el capítulo 2. Las determinaciones de H_2O_2 fueron efectuadas colorimétricamente de acuerdo con la técnica descrita en la sección 2.2.2.4 del capítulo 2.

5.3 Condiciones experimentales

Los experimentos se realizaron en una celda cilíndrica de 400 mL con agitación continua. En los sistemas EF- H_2O_2 -FeRe, se comenzó el burbujeo de las soluciones con O_2 10 minutos antes del inicio de la electrólisis. Las muestras fueron tomadas a distintos tiempos y analizadas espectrofotométricamente. Los ensayos EF-FeRe se llevaron a cabo electrolizando las soluciones a potencial constante: -0.75V vs SCE. Las determinaciones se realizaron del mismo modo que en el anterior grupo de experimentos. Las concentraciones de reactivos y electrolito soporte utilizadas serán detalladas en cada sección. A modo comparativo se realizaron ensayos térmicos con las mismas condiciones iniciales que los electroquímicos, pero sin aplicar potencial.

5.4 Resultados

5.4.1. Estudios de electrogeneración de H_2O_2 por métodos electroquímicos

5.4.1.1. Efecto del tipo de electrodo, electrolito soporte y suministro de O_2 en la corriente generada

La eficiencia de producción de H_2O_2 en el cátodo está relacionada con el flujo de electrones generado al aplicar un potencial. Mientras mayor sea la corriente, más cantidad de peróxido se espera que se produzca en la superficie del electrodo. Esta afirmación es válida dentro de ciertas condiciones, si el potencial disminuye por debajo de cierto valor, comienza a cobrar importancia la reducción de O_2 a H_2O . Con el fin de comparar las eficiencias en la producción de H_2O_2 de los electrodos utilizados se midió la corriente generada como respuesta a la variación de potencial aplicado (curvas polarográficas) empleando el sistema electrolítico montado ilustrado en la figura 5.1a. También se evaluó la influencia de la concentración de electrolito soporte y la alimentación de O_2 . Las curvas de polarización bajo distintas condiciones se muestran en la Figura 5.3.

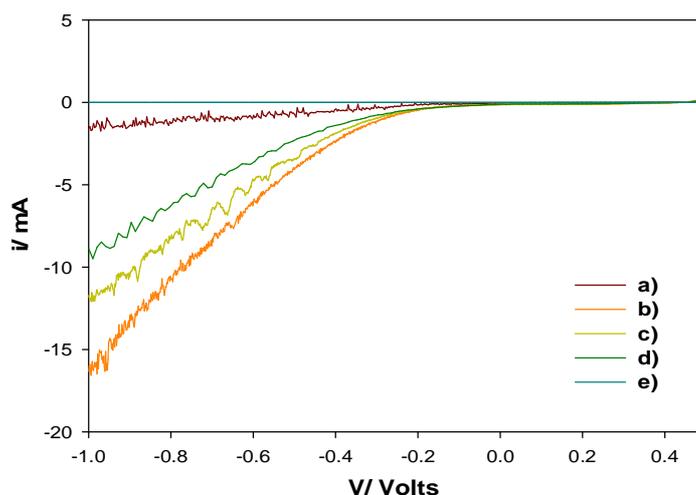


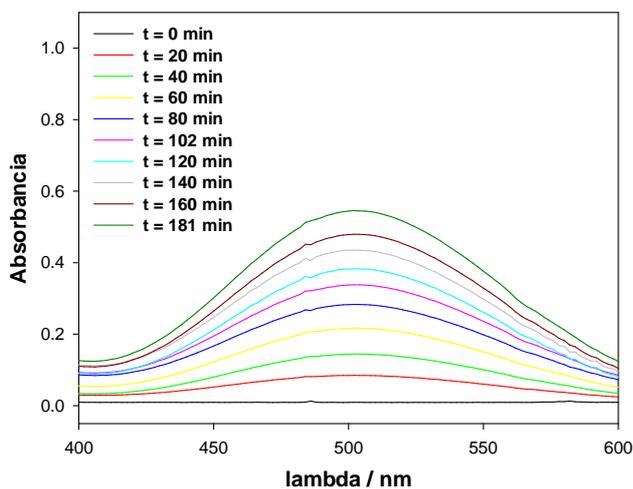
Figura 5.3. Curvas de polarización: (a) Na_2SO_4 0.1M, cátodo EI alimentado O_2 , (b) Na_2SO_4 0.1M, cátodo EII alimentado O_2 , (c) Na_2SO_4 0.05M, cátodo EII alimentado con O_2 , (d) Na_2SO_4 0.01M, cátodo EII alimentado con O_2 , (e) Na_2SO_4 0.1M, cátodo EII en ausencia de O_2 .

La comparación entre las curvas obtenidas en soluciones oxigenadas con ambos electrodos (curvas a y b) muestra que el electrodo EI es menos eficiente que el electrodo EII. Puede observarse que, por ejemplo, a -0.75 V la corriente obtenida usando EI es un orden de magnitud menor que la observada para EII (i.e., 0.94 mA vs 9.4 mA). Por esto, el electrodo EII fue elegido para analizar los efectos del electrolito soporte y la concentración de oxígeno disuelto. La influencia de la concentración de electrolito se presenta en las curvas b, c y d de la figura 5.3. Puede

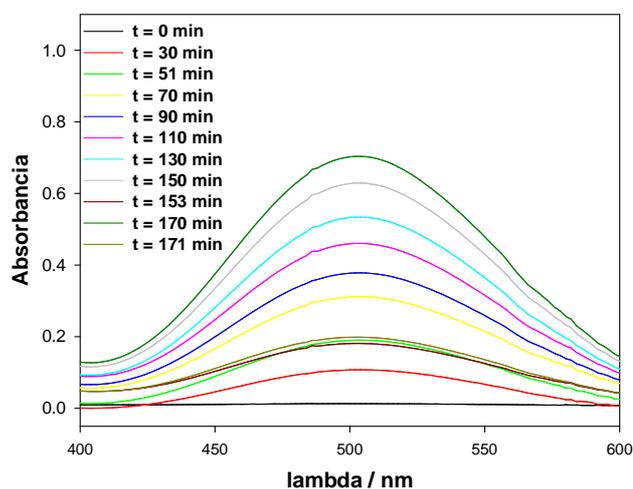
observarse que el aumento en la conductividad de la solución incrementa la corriente catódica. La curva e muestra que para soluciones libres de oxígeno prácticamente no existe pasaje de corriente ni siquiera para sobrepotenciales muy negativos. En base a estos resultados las soluciones de reacción para los ensayos a realizar se prepararon con una concentración de $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.1 \text{ M}$, con alimentación continua de O_2 .

5.4.1.2. Efecto del potencial aplicado en la velocidad inicial de electrogeneración de H_2O_2

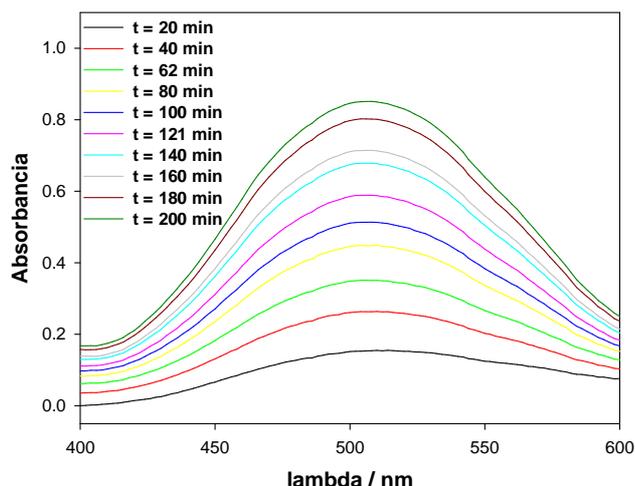
Con el fin de identificar el valor óptimo de potencial para la reacción [5.1], se estudió la evolución temporal de H_2O_2 a distintos potenciales. La figura 5.4 muestra los espectros de absorción obtenidos para las determinaciones de peróxido de hidrógeno, a distintos tiempos para los siguientes valores de potencial: -0.5 V , -0.75 V y -0.9 V .



a)



b)



c)

Fig 5.4. Espectros de absorción en la determinación de H_2O_2 . Electrodo de trabajo: EII, contraelectrodo de Pt, electrodo de referencia SCE, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.1\text{M}$, con burbujeo continuo de O_2 . Potencial aplicado: a) -0.5 V , b) -0.75 V c) -0.9 V

A partir de los espectros presentados en la figura 5.4 se pueden obtener los perfiles de concentración de H_2O_2 a diferentes valores de sobrepotencial. Los resultados se ilustran en la Figura 5.5.

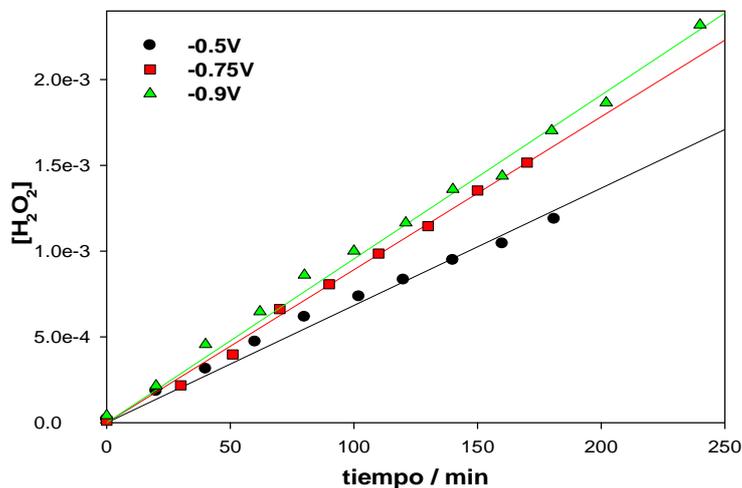


Figura 5.5. Perfiles de producción de peróxido de hidrógeno obtenidos a diferentes valores de potencial en las condiciones detalladas en la figura 5.4.

La figura 5.5 muestra que la velocidad de producción de peróxido de hidrógeno aumenta hasta -0.75 V (vs ECS). Valores de potencial menores a -0.75 V no aumentan significativamente la producción de H_2O_2 , sugiriendo que reacciones paralelas contribuyen a la corriente total. Se ha

propuesto que, a potenciales muy negativos, la reacción [5.4] empieza a competir con la formación de H_2O_2 .^[9]



5.4.1.3. Efecto de la concentración de electrolito soporte en la velocidad de degradación de NBE en procesos EF- H_2O_2 -FeRe

La aplicabilidad de los métodos EF- H_2O_2 -FeRe en la degradación de NBE fue estudiada utilizando dos concentraciones diferentes de electrolito soporte. El electrodo de trabajo (EII) fue fijado a un potencial de -0.75V, i.e. condición de máxima velocidad de producción de H_2O_2 . La mezcla de reacción se preparó con NBE y Fe(III) en concentraciones $1.2 \times 10^{-3}\text{M}$ y $3.0 \times 10^{-4}\text{M}$, respectivamente. En estos ensayos, la concentración de H_2O_2 se mantuvo siempre debajo del límite de detección del método. Esto no implica ausencia de electrogeneración del peróxido de hidrógeno, ya que, debido a la presencia de hierro en la solución, el H_2O_2 se descompone rápidamente. En efecto, dado que la generación de H_2O_2 se realiza in situ, el oxidante se encuentra en defecto con respecto al hierro total. El peróxido de hidrógeno, una vez formado, está disponible para reaccionar con el Fe(III) presente en solución a partir de la reacción [2.2] o con el Fe(II), generado en el cátodo por reducción directa del Fe(III) soluble, mediante la reacción de Fenton. Es de esperar, por lo tanto, que el peróxido generado electroquímicamente reaccione de inmediato, sin poder detectarse directamente. El Fe(II) reacciona con H_2O_2 para generar $\cdot\text{OH}$, mientras que la reacción entre H_2O_2 y Fe(III) da como producto Fe(II) que rápidamente ataca al peróxido formado en el cátodo generando $\text{HO}\cdot$ adicionales. Por lo tanto, en última instancia, la velocidad de electrogeneración de H_2O_2 está directamente relacionada con la velocidad de producción de $\cdot\text{OH}$. En presencia de sustancias orgánicas, el radical hidroxilo reacciona rápidamente, de modo que en estos sistemas la velocidad de degradación de las moléculas orgánicas puede considerarse una medida indirecta de la velocidad de formación de peróxido de hidrógeno sobre el cátodo.

En la figura 5.6 se muestra la evolución temporal de NBE en los experimentos realizados en presencia de Fe(II) y dos concentraciones diferentes de electrolito soporte. La condiciones iniciales utilizadas fueron $[\text{NBE}] = 1,2 \times 10^{-3}\text{M}$, $[\text{Fe(II)}] = 3 \times 10^{-4}\text{M}$, potencial aplicado = -0,75 V vs SCE.

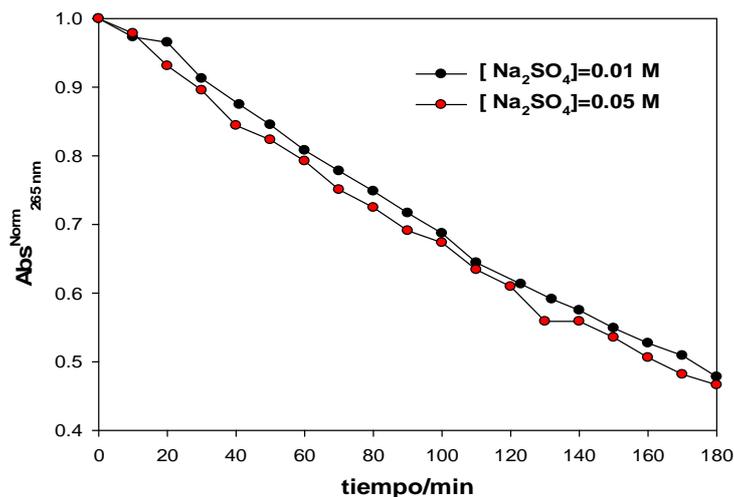


Figura 5.6 . Degradación de NBE utilizando diferentes concentraciones de Na_2SO_4 . NBE 1.2×10^{-3} M

El análisis de los perfiles cinéticos presentados en la figura 5.6 sugiere, para ambos experimentos, una ley cinética de orden cero para la oxidación de NBE. Este comportamiento es previsible ya que, para las condiciones ensayadas, las velocidades globales de reacción están controladas por la reducción electroquímica de oxígeno. Los resultados muestran que la concentración de electrolito soporte no influye significativamente en el rango experimental estudiado.

5.4.1.4. Efecto de la concentración de O_2 en la velocidad inicial de electrogeneración de H_2O_2

El objetivo de esta sección es evaluar la importancia del suministro de O_2 a la solución para la generación electroquímica de H_2O_2 . Para esto, se prepararon soluciones acuosas con concentración de NaSO_4 0.1M y se estudió la evolución temporal de la concentración de H_2O_2 durante la electrólisis con burbujeo continuo de oxígeno o de argón. Los ensayos se realizaron a dos potenciales diferentes, -0.75V y -0.9V. En la figura 5.7 se comparan los resultados obtenidos en estos experimentos.

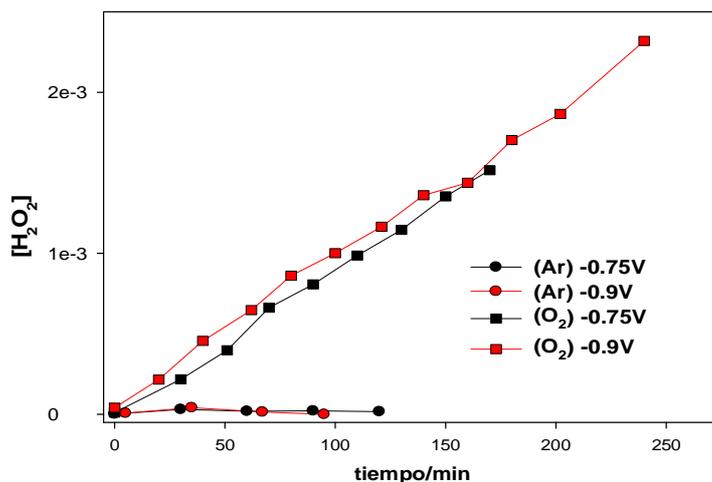


Figura 5.7. Perfiles de producción de peróxido de hidrógeno obtenidos a diferentes valores de potencial en presencia y en ausencia de O_2 . Electrodo de trabajo: EII, contraelectrodo de Pt, electrodo de referencia SCE, $[Na_2SO_4] = 0.1M$

La figura 5.7 muestra que, independientemente del potencial aplicado, la producción de H_2O_2 en las soluciones sin oxígeno es prácticamente despreciable. Este resultado es coherente con el obtenido en la figura 5.3, el cual indica que, en ausencia de O_2 , la corriente generada es prácticamente nula en el rango de potenciales estudiados.

5.4.2. Procesos electrofenton (EF-FeRe y EF-CuRe)

5.4.2.1 Degradación de NBE por procesos electro Fenton usando Fe(III) como catalizador

En esta sección se presenta el estudio de la degradación de NBE con agregado externo de H_2O_2 en presencia de catalizador (Fe(III) o Cu(II)) y se comparan los procesos electroquímicamente estimulados con los respectivos procesos térmicos (sistemas tipo-Fenton). En la figura 5.8 se muestran los perfiles cinéticos de NBE y H_2O_2 obtenidos en la oxidación del sustrato mediante dos procesos diferentes, tipo-Fenton y electro-Fenton y bajo las siguientes condiciones experimentales iniciales: $[NBE] = 9,3 \times 10^{-4}M$, $[Fe(III)] = 3,1 \times 10^{-4}M$, $[H_2O_2] = 9,0 \times 10^{-3}M$, $t^\circ = 20^\circ C$, potencial aplicado = $-0.75 V$.

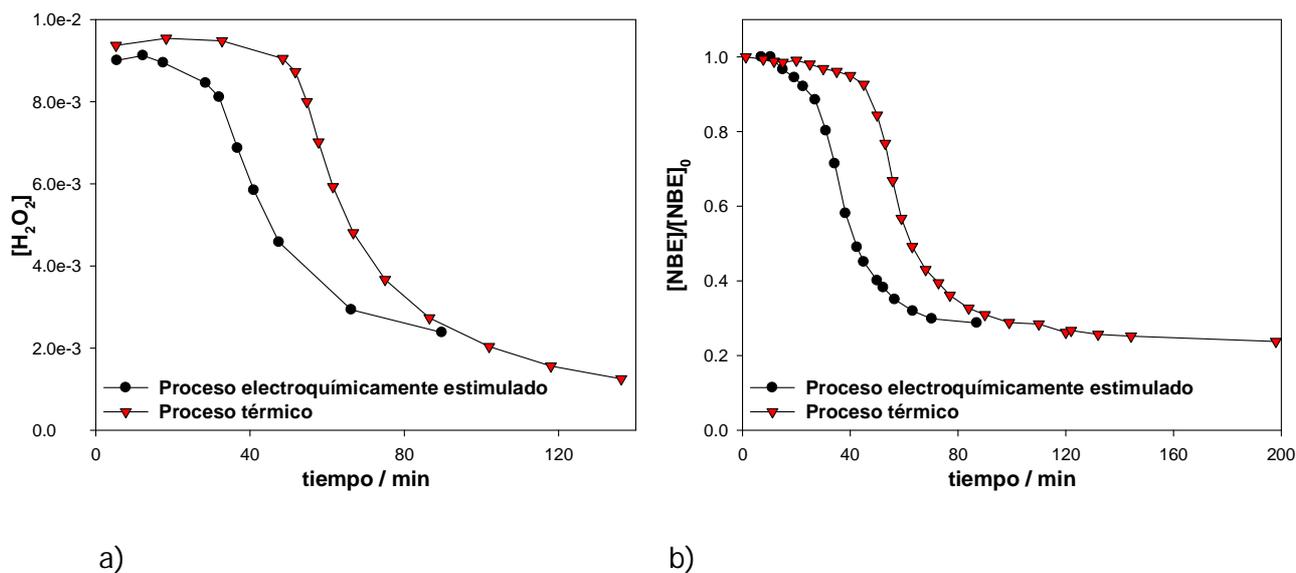
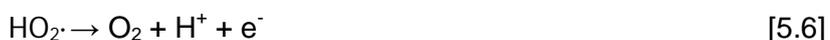


Figura 5.8 Comparación entre tratamiento EF-FeRe (a) Consumo de H_2O_2 . (b) Disminución de nitrobeneno.

La figura 5.8.a muestra que en la degradación de NBE catalizada por Fe(III), tanto para los procesos térmicos como para los electroquímicos, los perfiles de consumo de H_2O_2 presentan la forma de "S" invertida característica de las cinéticas autocatalíticas. El proceso estimulado electroquímicamente muestra una fase lenta mucho más corta con un tiempo de transición hacia la fase rápida sustancialmente menor. Los perfiles de concentración de NBE (figura 5.8.b) exhiben un comportamiento similar. La disminución en la extensión de la fase lenta es coherente con contribución a la reducción de Fe(III) de procesos electroquímicos. En estos sistemas, debido a la mayor producción de Fe(II), la formación de radicales $\cdot OH$ se ve también incrementada, lo que implica un aumento en la concentración de las especies que atacan al compuesto orgánico. Esta situación permite alcanzar la concentración de intermediarios quinónicos necesaria para la aceleración del proceso a tiempos más cortos. En este aspecto, el método electroquímico resulta favorable, ya que acorta los tiempos globales de reacción utilizando las mismas cantidades iniciales de reactivo.

Si bien el proceso electroquímico resulta más conveniente respecto al térmico debido a que acorta el tiempo necesario para la transición a la fase rápida, la actividad anódica podría representar una desventaja ya que puede proporcionar una alternativa para la oxidación del H_2O_2 , según las reacciones [5.5] y [5.6] ^[9]



Esta descomposición, puede disminuir la cantidad de oxidante efectiva para las reacciones degradativas e influir en los costos operativos. Con el fin de comparar la eficiencia en la utilización de peróxido de hidrógeno, se analizó la dependencia de la concentración de H_2O_2 con la concentración de NBE para los procesos térmico y electroquímico presentados en la figura 5.8. Los resultados se muestran en la figura 5.9.

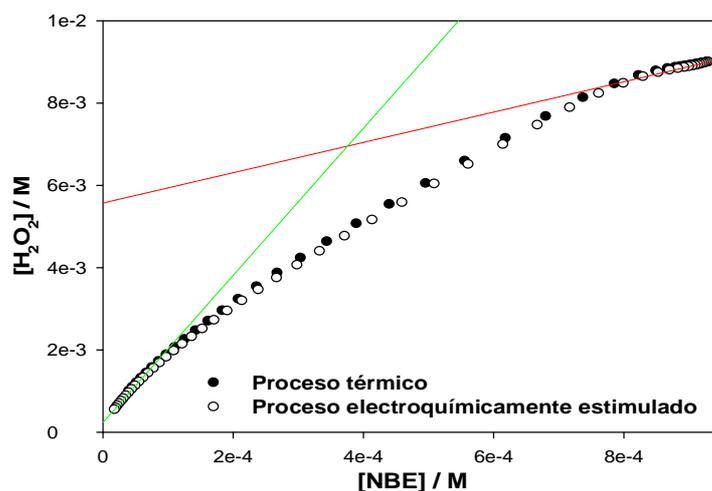


Figura. 5.9 Dependencia de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ con $[\text{NBE}]$ para las reacciones térmica y electroquímica. Las rectas representan las pendientes para los estadios inicial y final ($d[\text{H}_2\text{O}_2]/d[\text{NBE}]$).

La figura 5.9 claramente muestra que la fracción de peróxido de hidrógeno consumido por vía electroquímica es despreciable, ya que ambas curvas coinciden dentro del error experimental. El análisis de las pendientes iniciales ($d[\text{H}_2\text{O}_2]/d[\text{NBE}]$, recta roja) muestra que, para ambos procesos, 4 moles de H_2O_2 se consumen por mol de NBE oxidado durante estadios tempranos de la reacción. Por otra parte, las pendientes calculadas a tiempos finales de la reacción (recta verde) muestran una relación de consumo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NBE}$ mucho mayor (~ 18) indicando que los intermediarios de reacción contribuyen al consumo de H_2O_2 por vías de oxidación paralelas.

Cabe destacar que las pendientes de la curva ilustrada en la figura 5.9, coinciden con la definición de los parámetros Q_{slow} y Q_{fast} presentados en el capítulo 3. El comportamiento de las pendientes discutido en el párrafo anterior concuerda con las tendencias observadas en las tablas 3.1.b y 3.2.b (páginas 52 y 53), en las cuales los valores de Q_{slow} son siempre menores que los de Q_{fast} , para un mismo experimento.

5.4.2.1.i. Efecto de las condiciones iniciales ($[\text{Fe(III)}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{NBE}]$, $[\text{O}_2]$)

Con el objetivo de elucidar la influencia de las concentraciones iniciales sobre la cinética de degradación de NBE en sistemas electroquímicos se efectuaron ensayos, con la disposición

experimental ilustrada en la figura 5.2, a potencial constante de $-0.75V$ y variando alternativamente las concentraciones iniciales de los reactivos. Los resultados se muestran en las Figuras 5.10. Los puntos corresponden a los valores experimentales y las líneas continuas a las curvas obtenidas aplicando la ecuación 3.15. En todos los casos se ve un ajuste muy bueno de las medidas.

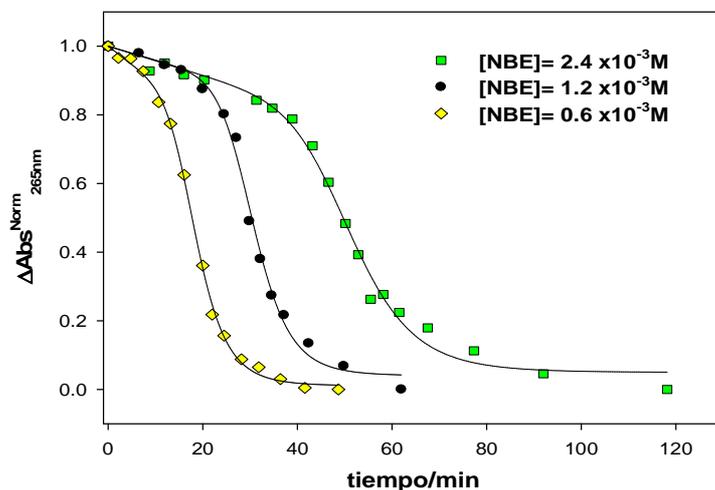


Fig 5.10 a) Efecto de la concentración inicial de NBE en la cinética de degradación de NBE electroquímicamente estimulada $[Fe(III)] = 3 \times 10^{-4} M$, $[H_2O_2] = 7.5 \times 10^{-3}$, $E = -0.75V$, burbujeo con O_2

Los resultados presentados en la figura 5.10.a indican que un aumento de la concentración de NBE conduce a un incremento en el tiempo de transición hacia la fase rápida, resultado que es esperado debido al efecto secuestrante de la materia orgánica (existe más sustrato para la misma velocidad de producción de radicales $\cdot OH$, por lo que para alcanzar la concentración crítica de intermediarios quinónicos necesaria para entrar en la fase rápida, se requiere más tiempo). En estos procesos se observa, al incrementar la concentración de NBE de $1.2 \times 10^{-3} M$ a $2.4 \times 10^{-3} M$, un aumento en el valor de b de 1.7 veces. En los sistemas tipo-Fenton la misma variación en la concentración de NBE, produce un incremento en b en un factor de 4.5 veces. Este resultado indica claramente que, los procesos electroquímicos son menos sensibles al incremento de la carga orgánica, y pueden resultar apropiados para tratar grandes concentraciones de contaminante en tiempos relativamente cortos. Esto reviste particular importancia para los efluentes con altas concentraciones de materia orgánica en los que la estimulación de los procesos por vía fotoquímica es muy ineficiente debido a los efectos de filtro interno.

El efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno se ilustra en la figura 5.10 b).

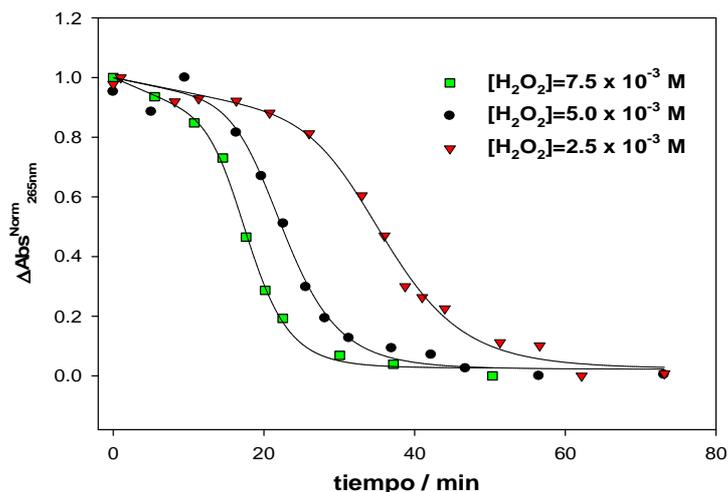


Fig 5.10 b) Efecto de la concentración inicial de $[H_2O_2]$ en la cinética de degradación de NBE electroquímicamente estimulada $[NBE]=1.2 \times 10^{-3} M$, $[Fe(III)]=3.0 \times 10^{-4}$, $E=-0.75V$, burbujeo con aire,

El análisis de la figura 5.10 b. indica que, dentro del rango experimental utilizado ($[H_2O_2]$ entre 7.5×10^{-3} y $2.5 \times 10^{-3} M$), la variación de la concentración inicial de H_2O_2 tiene, sobre la cinética de degradación de NBE en los tratamientos electrofenton, un efecto opuesto al que presenta $[NBE]_0$, esto es una disminución en el tiempo de transición con el aumento de $[H_2O_2]_0$.

La influencia de la concentración de Fe(III) se ilustra en la figura 5.10.c.

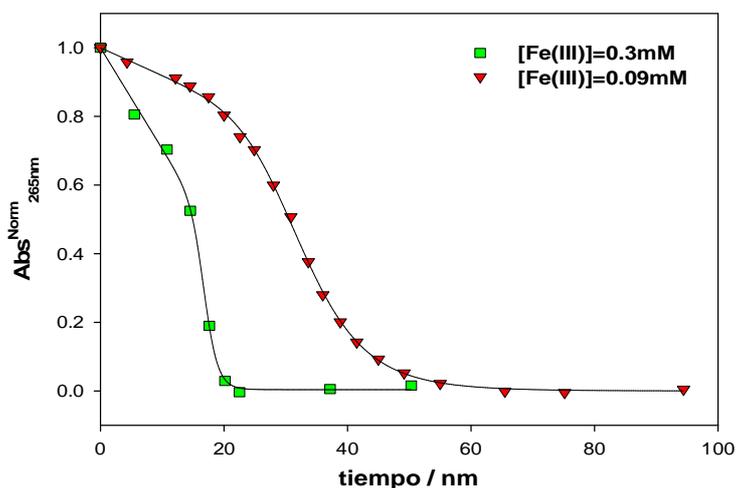


Fig 5.10 c) Efecto de la concentración inicial de Fe(III) en la cinética de degradación de NBE electroquímicamente estimulada $[NBE]=1.2 \times 10^{-3} M$, $[H_2O_2]=7.5 \times 10^{-3}$, $E=-0.75V$, burbujeo con O_2

En el caso de los experimentos representados por la figura 5.10.c la disminución en la concentración de Fe(III) implica un aumento en el tiempo requerido para llegar a la fase rápida, tendencia inversa a la observada para la variación en la concentración de NBE.

Finalmente se estudió la influencia de la naturaleza y cantidad del gas disuelto en la cinética de degradación. Las condiciones iniciales empleadas fueron: $[NBE] = 1.2 \times 10^{-3} M$, $[Fe(III)] = 3 \times 10^{-4} M$, $[H_2O_2] = 7.5 \times 10^{-3} M$, Potencial aplicado = $-0.75 V$. Los resultados se presentan en la figura 5.10.d

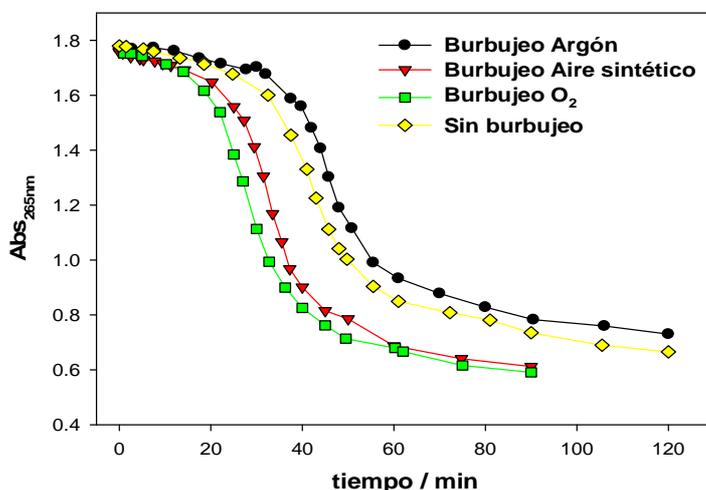


Fig 5.10 d) Efecto del gas disuelto en solución sobre la cinética de degradación de NBE electroquímicamente estimulada

El análisis de la figura 5.10.d indica que la alimentación de O_2 al cátodo proporcionada por el burbujeo con aire sintético, es casi tan efectiva como la obtenida al utilizar O_2 puro, ya que los perfiles de degradación de NBE en las dos condiciones son muy similares, siendo apenas más rápido para el segundo caso. Esto es una clara indicación de que con saturaciones de O_2 del 100% o del 21% el suministro es suficiente y en esas concentraciones el oxígeno no es el limitante. El experimento realizado en ausencia de burbujeo presenta una cinética muy similar a la observada en los ensayos con burbujeo de Ar. En ambos casos los tiempos de transición hacia la fase rápida son mayores que los observados al utilizar O_2 o aire. Estos resultados sugieren que el oxígeno disuelto en las cercanías del electrodo se reduce rápidamente y, si no hay un suministro externo, la velocidad de disolución y difusión no alcanzan para compensar el consumo local de O_2 . Esto provoca una disminución drástica en la concentración de O_2 en las inmediaciones del cátodo asemejando la situación obtenida en toda la solución cuando se satura con Ar.

5.4.2.2 Degradación de NBE por procesos electro Fenton usando $Cu(II)$ como catalizador

Como se vio en el capítulo 4, la utilización de $Cu(II)$ como catalizador podría presentar ciertas ventajas respecto al uso de $Fe(III)$. Empleando cobre, se llega a un grado de mineralización mayor y no se genera como producto final de la reacción 1,3-dinitrobeneno, especie altamente tóxica. Además de la mayor toxicidad del cobre respecto del hierro, una desventaja evidente de los

sistemas tipo-Fenton con Cu(II) es la duración mucho más prolongada del proceso respecto a aquellos en los que el catalizador es Fe(III). Para disminuir los tiempos de reacción, una estrategia posible sería aumentar la temperatura de la mezcla de reacción. Sin embargo esto puede resultar poco aplicable en tratamientos de grandes volúmenes de agua. En este sentido, debido a que los métodos electroquímicos aportan una vía extra de reducción del catalizador, es de esperar que los tiempos de reacción se vean disminuidos en estos procesos. Esta estimulación electroquímica permitiría minimizar una de las desventajas principales de los sistemas con cobre, haciéndolos interesantes para la aplicación. La figura 5.11 compara los perfiles cinéticos de NBE utilizando Cu(II) como catalizador en los procesos térmicos tanto como electroquímicos. Las condiciones iniciales empleadas en ambos casos fueron: $[NBE]=1.2 \times 10^{-3}$ M, $[Cu(II)]=4.9 \times 10^{-3}$ M, $[H_2O_2]=5.2 \times 10^{-2}$ M, $t^\circ=20^\circ C$.

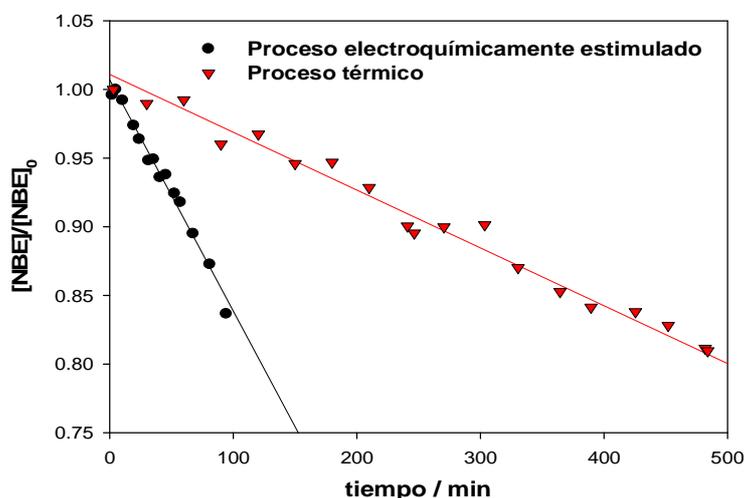


Figura 5.11 . Comparación de la disminución en la concentración de NBE durante el tratamiento electroquímico (-0.75 V vs SCE) y el proceso térmico usando Cu(II) como catalizador.

Para grados de conversión de hasta un 20% (es decir la totalidad de la fase lenta) el decaimiento de NBE sigue leyes de velocidad de orden cero, siendo la tasa de degradación en el tratamiento electroquímico mayor en un factor 4. Observando los resultados presentados en el capítulo 4, cabe destacar la importante reducción en los tiempos de reacción que aporta el proceso electroquímico, lo que permite aplicar el método en tiempos razonables y a temperatura ambiente.

5.3.2.2.i Efecto de la temperatura

Los resultados del capítulo 4, mostraron la gran influencia que tiene la temperatura sobre las cinéticas catalizadas con cobre en procesos tipo-Fenton. El aumento en la temperatura implica una disminución notoria en los tiempos globales del procesos, siendo este efecto más marcado para los

sistemas con Cu(II) que con Fe(III). En la sección anterior, se mostraron los beneficios de utilizar métodos electroquímicos para las técnicas con Cu(II) a temperatura ambiente. En esta sección se evalúa la ventaja de emplear estos métodos a temperaturas mayores. Para esto se llevaron a cabo dos ensayos (uno térmico y otro electroquímico) bajo las mismas condiciones iniciales que los presentados en la figura 5.11, pero a una temperatura de 43°C. Los resultados se ilustran en la figura 5.12.

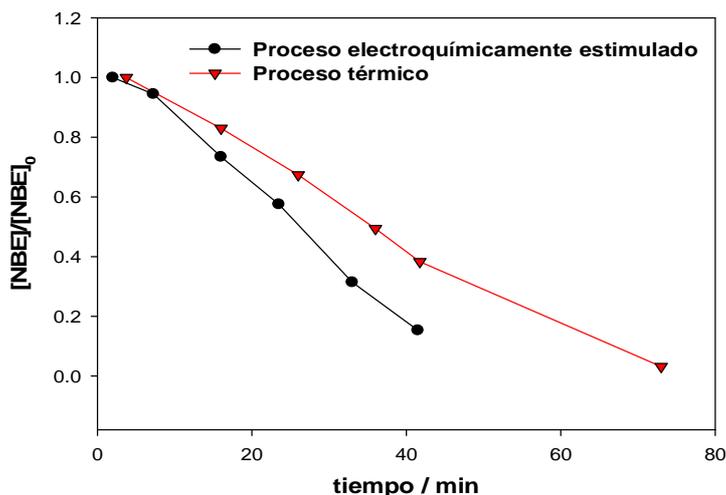


Figura 5.12. Comparación de la disminución en la concentración de NBE durante el tratamiento electroquímico (-0.75 V vs SCE) y el proceso térmico usando Cu(II) como catalizador.

Los resultados muestran una reducción en el tiempo global del proceso en el sistema electroquímico respecto del térmico a 43°C. Sin embargo, esta reducción no es tan notoria como la que se verifica a temperatura ambiente, y las ventajas de los procesos electroquímicos a temperaturas superiores a 40°C ya no son tan evidentes.

5.5 Conclusiones

(a) Sistemas EF-H₂O₂-FeRe:

* El método probado es efectivo para la producción electroquímica de H₂O₂ en los casos en los que se utiliza el electrodo EII, mientras que el proceso en presencia del electrodo EI no es eficiente. Este resultado indica que la naturaleza del cátodo es crucial en la electro generación de peróxido de hidrógeno.

* La corriente catódica observada a potenciales negativos se debe principalmente a la reducción del oxígeno disuelto. La *i* aumenta con el incremento de la concentración del electrolito soporte y

depende fuertemente de la concentración de O_2 siendo prácticamente nula en ausencia de oxígeno). Estos resultados son coherentes con los obtenidos en las curvas de corriente vs potencial presentadas en la figura 5.3.

* La velocidad de producción de H_2O_2 aumenta con el potencial hasta un valor de $-0.75V$. Más allá de este potencial cobran importancia reacciones paralelas que compiten con la electrogeneración de H_2O_2 .

* La degradación de NBE en los sistemas EF- H_2O_2 -FeRe presenta una cinética de orden cero respecto del NBE. Esto es esperable ya que, en las condiciones estudiadas, las velocidades globales del proceso están controladas por la reducción de O_2 en el cátodo para generar H_2O_2 .

(b) Sistemas EF-FeRe / EF-CuRe:

* Para ambos metales de transición las velocidades de degradación de NBE son mayores en los tratamientos electroquímicos que en los procesos térmicos. Este comportamiento está relacionado con la contribución de la reducción directa de Cu(II) y Fe(III) en el cátodo. En ambos sistemas la fase lenta se acorta notoriamente. El efecto del proceso electroquímico sobre la fase rápida no es tan evidente, comportamiento que está directamente relacionado con las altas eficiencias de reducción asociadas a los productos quinónicos formados durante la degradación del NBE.

* La comparación entre los perfiles de concentración de los procesos térmicos y electroquímicos sugiere que el consumo de H_2O_2 está principalmente asociado a la producción de $HO\cdot$ a partir de la reacción del peróxido con Cu(I) o Fe(II) ya que la descomposición electroquímica de H_2O_2 en los electrodos es despreciable.

* El estudio de la influencia de las concentraciones iniciales en la cinética de degradación de NBE en los procesos EF-FeRe indica que, un aumento en la $[NBE]_0$ produce un incremento en el tiempo de transición hacia la fase rápida (menos marcado que para los procesos térmicos). La variación en la concentración inicial de H_2O_2 y $[Fe(III)]_0$ presenta un efecto opuesto al descrito para el NBE.. La degradación de NBE se ve favorecida por el aporte de O_2 . El burbujeo con aire es suficiente para garantizar la difusión de O_2 hacia las inmediaciones del electrodo. En ausencia de procesos convectivos derivados del burbujeo el consumo del O_2 en las inmediaciones del electrodo es tal que la velocidad de disolución del O_2 atmosférico y los procesos difusivos no bastan para reponer el oxígeno consumido durante la oxidación de materia orgánica.

* El empleo de estos métodos en los sistemas en los que se utiliza Cu(II) como catalizador, resulta ventajoso ya que disminuye sustancialmente el tiempo global del proceso, permitiendo trabajar a

temperatura ambiente en tiempos aceptables. A temperaturas mayores, la ventaja de los métodos electroquímicos sobre los térmicos ya no es tan evidente.

5.6 Bibliografía

- [1] S. Yuan, M. Tian, Y. Cui, L. Lin, X. Lu, *Journal of Hazardous Materials B* 137 (2006) 573-580.
- [2] B. Gözmen, M.A. Oturan, N. Oturan, O. Erbatur, *Environmental Science & Technology* 37 (2003).
- [3] M.D. Francesco, P. Costamagna, *Journal of Cleaner Production* 12 (2004) 159-163.
- [4] C.A. Martínez-Huitle, E. Brillas, *Applied Catalysis B: Environmental* 87 (2009) 105-145.
- [5] E. Guinea, C. Arias, P.L. Cabot, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, F. Centellas, E. Brillas, *Water Research* 42 (2008) 499-511.
- [6] A. Alvarez-Gallegos, D. Pletcher, *Electrochimica Acta* 44 (1998) 853-861.
- [7] I. Sirés, N. Oturan, M.A. Oturan, R.M. Rodríguez, J.A. Garrido, E. Brillas, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 5493-5503.
- [8] C. Flox, P.-L. Cabot, F. Centellas, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, C. Arias, E. Brillas, *Applied Catalysis B: Environmental* 75 (2007) 17-28.
- [9] A. Özcan, Y. Sahin, A.S. Kopalal, M.A. Oturan, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 616 (2008) 71-78.
- [10] A. Socha, E. Chrzescijanska, E. Kusmierk, *Dyes and Pigments* 67 (2005) 71-75.
- [11] E. Brillas, J. Casado, *Chemosphere* 47 (2002) 241-248.
- [12] A. Ventura, G. Jacquet, A. Bermond, V. Camel, *Water Research* 36 (2002) 3517-3522.
- [13] A. Wang, J. Qu, J. Ru, H. Liu, J. Ge, *Dyes and Pigments* 65 (2005) 227-223.
- [14] C. Flox, S. Ammar, C. Arias, E. Brillas, A.V. Vargas-Zavala, R. Abdelhedi, *Applied Catalysis B: Environmental* 67 (2006) 93-104.
- [15] Z. Qiang, J. Chang, C. Huang, *Water Research* 37 (2003) 1308-1319.

PARTE II

Degradación de Derivados del Acido Benzoico



Capítulo 6. Caracterización de los derivados del ácido benzoico y sus complejos con Fe(III)

...“en ese momento estaba más interesado en averiguar cuál era el contenido de esos recipientes. Abrió varios de los mismos elegidos al azar, con diferentes resultados. En todos había una pequeña cantidad de una sola clase de sustancia, un polvo muy fino, de levísimo peso y de un color neutro, aunque con distintos matices. “

H.P. Lovecraft (El caso de Charles Dexter Ward)

6.1 Introducción

6.1.1. Ácido benzoico y compuestos derivados

El ácido benzoico es un ácido carboxílico aromático. En condiciones normales se presenta como un sólido incoloro con un ligero olor característico. Es poco soluble en agua fría (solubilidad: 2,9 g/l a 20°C.) pero tiene buena solubilidad en agua caliente o disolventes orgánicos. Es un conservante utilizado tanto como ácido como en forma de sus sales de sodio, de potasio o de calcio. El ácido benzoico y sus derivados se pueden utilizar para conservar alimentos con un pH ácido. Protege sobre todo contra el moho (también las variantes que producen las aflatoxinas). Se trata de una sustancia peligrosa para mascotas, ya en pequeñas dosis puede resultar letal para los gatos. Actualmente se intenta sustituir el ácido benzoico y sus derivados por conservantes menos peligrosos. En el humano causa irritaciones por inhalación, contacto con piel, contacto ocular o

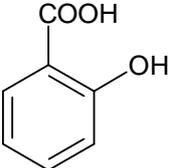
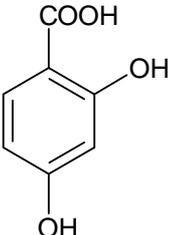
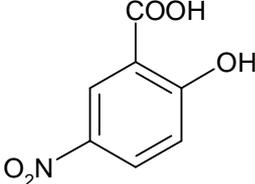
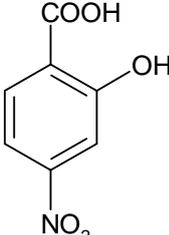
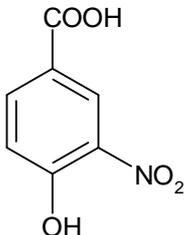
ingestión, aunque no se descartan otras consecuencias. Para ratas la dosis letal 50 (LD₅₀) por vía oral es de 1700mg/kg^[1], mientras que para el humano la dosis más baja que causa muerte (LD_{Lo}) es 500 mg^[2].

Entre los compuestos relacionados estructuralmente con el ácido benzoico reviste particular importancia el ácido salicílico. El ácido salicílico o ácido 2-hidroxibenzoico, se presenta como cristales aciculares incoloros o como polvo cristalino blanco. Se encuentra naturalmente en algunas plantas y es un aditivo muy utilizado en distintos artículos cosméticos para el cuidado de la piel y para el tratamiento de distintas afecciones dérmicas, como las verrugas. Asimismo, se emplea comúnmente en la industria de colorantes para dar tonalidades naranjas o amarillas. Los efectos tóxicos del ácido salicílico y los salicilatos son complejos y están asociados fundamentalmente a irritaciones, que pueden ser severas en caso de ingestión oral, y alergias.

Como consecuencia de la gran actividad de las industrias farmacéutica y médica, se liberan al ambiente grandes cantidades de esta sustancia. Tanto la producción de cosméticos y medicamentos, como la limpieza del equipamiento empleado para esta manufactura implican la generación de efluentes con grandes cantidades de ácido salicílico y derivados que pueden afectar el medio. Esta gran variedad de fuentes de contaminación con salicilatos requiere tecnologías de purificación de aguas innovadoras y eficientes, siendo los PAOs métodos viables para solucionar esta problemática. Una característica interesante de algunos derivados del ácido benzoico es la capacidad de formar complejos coloreados con Fe(III). Esto puede ser de importancia para la eficiencia de las técnicas tipo Fenton y foto Fenton, ya que la formación de complejos puede afectar la reactividad frente a radical ·OH respecto del sustrato libre y/o influir en la absorción de fotones en los sistemas foto Fenton, afectando los procesos intervinientes.

En este capítulo se presenta la caracterización de un grupo de hidroxí e hidroxinitro derivados del ácido benzoico: ácido 2-hidroxibenzoico, o salicílico, (2H-BA), ácido 2,4-dihidroxibenzoico (2,4DH-BA), ácido 2-hidroxí-5-nitrobenzoico (2H5N-BA), ácido 2-hidroxí-4-nitrobenzoico (2H4N-BA) y ácido 4-hidroxí-3-nitrobenzoico (4H3N-BA). Se estudió la formación de complejos con Fe(III), las propiedades ácido base, tanto de los compuestos libres como de los complejos, y la reactividad relativa frente a radical ·OH; ya que estas características pueden influir sobre el comportamiento cinético en la degradación de los sustratos. Los compuestos fueron elegidos debido a que, al estar estrechamente relacionados estructuralmente, permiten realizar un análisis comparativo de los efectos de la naturaleza y la posición de los sustituyentes. Asimismo, los compuestos seleccionados revisten interés desde el punto de vista ambiental. Los orto-hidroxí derivados del ácido benzoico son contaminantes presentes en muchos efluentes industriales^[3, 4] y los compuestos nitroaromáticos son de gran relevancia debido a su alta toxicidad y baja biodegradabilidad^[5]. En la tabla 6.1, se ilustran las estructuras de los compuestos estudiados.

Tabla 6.1. Estructuras de los compuestos estudiados

2H-BA	24DH-BA	2H5N-BA	2H4N-BA	4H3N-BA
				

6.2 Materiales y métodos

6.2.1. Reactivos

Los compuestos empleados en los experimentos fueron 24DH-BA ($\geq 98\%$, Fluka), 2H5N-BA (98%, Aldrich), 4H3N-BA (98%, Aldrich), 2H4N-BA (97%, Aldrich), H_2O_2 (perhydrol 30%, Merck), H_2SO_4 (98%, Merck), HClO_4 (71%, Merck), NaOH (99%, Merck), FeCl_3 (anhidro 99%, Sigma), $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98%, Aldrich) y $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (cloruro $< 0.01\%$, Aldrich). Para las determinaciones cromatográficas se utilizó acetonitrilo grado HPLC-ACN-(Merck), trietilamina (TEA) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ J.T. Baker 100% y H_3PO_4 (85% en H_2O , Aldrich). El aire analítico fue suministrado por AGA. Las soluciones se prepararon utilizando agua purificada Milli-Q (Millipore). Las soluciones de Fe(III) fueron utilizadas inmediatamente con el fin de evitar la precipitación de óxidos de Fe(III). El pH de las soluciones usadas en los experimentos de complejación fue ajustado a 3.0 con HClO_4 (0.5 M) mientras que en los estudios realizados para caracterizar los equilibrios ácido-base se utilizaron HClO_4 (0.1 M) y NaOH (0.1 M).

6.2.2. Determinaciones Analíticas

6.2.2.1 Espectrofotometría UV/Vis

Las mediciones espectrofotométricas se realizaron empleando un espectrofotómetro UV-Vis de simple haz HP 8452 con arreglo de diodos y ancho de rendija de 2 nm. También se utilizó el espectrofotómetro UV-Vis de doble haz Cary 3 (Varian, Australia) descrito en el capítulo 2. Para las determinaciones se usaron celdas de cuarzo de 0,2 cm y 1,0 cm de camino óptico.

6.2.2.2 HPLC

La cuantificación de los sustratos en las mezclas de reacción se realizó por HPLC utilizando un instrumento Shimadzu (módulo distribuidor de solventes LC-20AT, degasificador on line DGU-

20A5, detector con arreglo de diodos SPD M20A, horno para columna CTO-10 A5 VP, autosampler SIL-20AAT) equipado con una columna Alltech Prevail Organic Acid 5 (RP-C18 150mm long x 4.6 mm d.i.). La temperatura de la columna se mantuvo a 25 °C. La fase móvil fue preparada mezclando diferentes proporciones de ACN con un buffer acuoso a pH 2 (44mM H₃PO₄ y 13 mM de trietilamina). Se utilizó una fase móvil compuesta por 20/80 ACN/buffer acuoso. La velocidad de flujo fue 1 mL min⁻¹. En la figura 6.1 se muestra una imagen del equipo utilizado.



Figura 6.1. Equipo utilizado en las determinaciones cromatográficas.

6.2.2.3 Fuente de radiación y reactor fotoquímico

Los ensayos de competencia UV/H₂O₂, que serán descritos en la próxima sección, se realizaron en un fotoreactor anular DEMA (Mangels, Bornheim-Roisdorf, Germany), que posee una capacidad de 750 ml y está construido en cuarzo. En este reactor anular la fuente de radiación se encuentra colocada en el eje central del reactor dentro de un encamisado de cuarzo, por el que circula agua de refrigeración para asegurar la disipación del calor producido por la lámpara. En la parte inferior del fotoreactor se encuentra colocada una placa porosa por la cual se inyecta en el sistema el gas deseado. Esto permite realizar experimentos en presencia de distintos gases y también favorece el mezclado de la solución dentro del reactor. La extracción de muestras del reactor se efectuó a través de una de las dos puertos para muestreo ubicados en la parte superior del reactor. En la figura 6.2 se muestran imágenes del reactor y la camisa de cuarzo utilizados.



Figura 6.2. Reactor fotoquímico y camisa de cuarzo utilizados en los ensayos

Como fuente de radiación se empleó una lámpara de Hg de media presión (Philips HPK 125). Este tipo de lámparas presenta una serie de líneas en la región UV/Visible cuyos anchos e intensidades relativas dependen de la temperatura y presión de trabajo. Estas lámparas constan generalmente de un tubo de cuarzo que contiene en su interior los electrodos, una precisa cantidad de mercurio y a veces argón, como gas de arranque. Las lámparas de arco de mercurio no obedecen la ley de Ohm, sino que la caída de potencial a través de los electrodos es menor a mayores corrientes de operación. Para su operación, es necesario limitar la corriente del arco, esto se logra con fuentes de poder que entregan potencia constante en lugar de alimentar a la lámpara con una diferencia de potencial constante. En nuestro caso particular, se ha podido estimar un período de alrededor de 1,5 minutos para que se alcance del estado estacionario en la HPK 125. En la figura 6.3 se muestra el dispositivo fotoquímico completo montado y en funcionamiento.



Figura 6.3. Dispositivo fotoquímico en funcionamiento

6.2.2.4 Tratamiento numérico de los datos.

Dada la complejidad de los espectros de absorción obtenidos, para realizar el análisis de estas medidas, se recurrió al software KINESIM presentado en el capítulo 2. Para los casos en los que se desconoce el número de componentes que contribuyen a la absorbancia de una serie de mezclas de diferente composición, como es el que se da en los ensayos realizados en este capítulo, el programa estima el número de componentes (N) como el número de vectores linealmente independientes en la matriz experimental de absorbancia aplicando sobre ella dos metodologías de análisis matricial ("Factor Analysis" y "Singular Value Decomposition").

Una vez obtenido N, mediante el empleo de otras dos técnicas ("Evolving Factor Analysis" y "Orthogonal Projection Approach"), se llega a una primera estimación de los perfiles de concentración normalizados. Posteriormente, se aplica uno de los algoritmos más utilizados para la resolución multivariada de curvas, "Alternating Least Squares" (ALS), que puede ayudar a estimar de forma simultánea los perfiles de concentración y los perfiles espectrales. [6] ALS extrae información útil a partir de la matriz de datos experimentales $A(r \times w)$ por la aplicación iterativa de la siguiente ecuación matricial:

$$\mathbf{A} = \mathbf{CS}^T + \mathbf{E}$$

donde $C(r \times N)$ es la matriz de los perfiles de concentración; $S^T(N \times w)$ es la matriz que contiene los perfiles espectrales y $E(r \times w)$ representa la matriz error. Los números r , N y w indican las muestras, mínimo número de factores que contribuyen a la absorbancia y longitudes de onda registradas, respectivamente. La resolución de la matriz A no es tarea fácil [7], dado que por un lado N generalmente es desconocida y por el otro lado los métodos de resolución multivariada no pueden entregar una única solución a causa de las ambigüedades rotacionales y de escala. Con el fin de reducir las ambigüedades rotacionales y de escala utilizamos algunas restricciones químicamente relevantes [8] y el programa va mejorando paulatinamente los perfiles de concentración y los espectros, hasta obtener valores razonables con sentido físico (por ejemplo, concentraciones y coeficientes de extinción mayores que cero). En definitiva, la utilización del programa permite, a partir de la matriz de absorbancias (A), obtener dos matrices, E y C , que multiplicadas reproducen los elementos de A . La matriz C corresponde a las concentraciones normalizadas, de modo que multiplicando los valores por C_0 (la concentración inicial) se obtienen los valores absolutos de concentración para cada especie. Posteriormente, aplicando una vez más regresión lineal, se pueden calcular los coeficientes de extinción absolutos.

6.3 Estudios preliminares

6.3.1. Condiciones experimentales

Con el objeto de caracterizar las propiedades de los sustratos, se realizaron medidas espectrofotométricas a temperatura ambiente. Se estudiaron los equilibrios ácido/base, la formación de complejos con Fe(III) y las propiedades ácido/base de los complejos correspondientes. Los experimentos en ausencia de Fe(III) fueron realizados empleando concentraciones de sustratos 0.65 mM y en el rango de valores de pH comprendido entre 1.5 y 11.5. La formación de complejos con Fe(III) se estudió utilizando concentraciones de ácidos de 0 a 3,0 mM y de Fe(III) de 0 a 3.5 mM en solución acuosa a pH=3 (condición cercana a la óptima para los sistemas Fenton y tipo Fenton^[9, 10]). Finalmente las propiedades ácido/base de los complejos férricos se estudiaron entre pH 2.0 y 4.0 empleando concentraciones de complejos 0.2 mM y sin control en la fuerza iónica del medio.

Para caracterizar las reactividades relativas de los sustratos y sus complejos frente a los radicales $\cdot\text{OH}$ se hicieron ensayos de competencia. Las cinéticas de competencia se utilizan rutinariamente para comparar las reactividades de solutos presentes en las mismas soluciones. El hecho de que los compuestos estén disueltos en el mismo medio, garantiza que las condiciones sean estrictamente idénticas ^[11]. De este modo, el análisis de los perfiles de concentración de los distintos compuestos dentro del mismo entorno es una manera de evaluar su reactividad relativa ^[12]. Con el fin de comparar las reactividades relativas de los compuestos y el efecto del hierro sobre ellas se realizaron los experimentos empleando dos sistemas para la generación de radicales; uno en ausencia de hierro (UV/H₂O₂) y el otro en presencia del catión (Fe(III)/H₂O₂). Como referencia interna en las mezclas de reacción para los ensayos de competencia se utilizó el sustrato 4H3N-BA, ya que no forma complejo en las condiciones estudiadas (las cuales se detallan más adelante). Debido a la cantidad de compuestos a caracterizar, para el estudio comparativo de las reactividades se emplearon dos mezclas diferentes. Ambas mezclas se prepararon con el compuesto referencia, para poder comparar los resultados de las dos soluciones, con un sustrato hidroxilado y con uno nitrado. El diseño experimental se realizó de este modo para tener en cada solución un compuesto de cada tipo. La composición y concentración de cada solución se describen a continuación: Mezcla 1 (M1) 2H-BA, 2H4N-BA y 4H3N-BA 0.67 mM; Mezcla 3 (M3) 24DHBA, 2H5N-BA y 4H3N-BA 0.67 mM. La elección de los constituyentes de cada mezcla permitió también, una buena separación tanto de los compuestos como de sus productos de degradación, en las determinaciones cromatográficas.

Sistemas UV/H₂O₂: se emplearon dos grupos de condiciones diferentes:

i) $[\text{acido}]_0=0.67\text{mM}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=145\text{ mM}$. En estos ensayos, para ambas mezclas, se observaron velocidades muy grandes de reacción. Se realizó el mismo tipo de experimento, bajando la

concentración de H_2O_2 , pero manteniendo la relación $[\text{ácidos}]/[H_2O_2]$ para corroborar las tendencias en la reactividad bajo condiciones diferentes.

ii) $[\text{ácido}]_0 = 0.22 \text{ mM}$ para todos los ácidos y $[H_2O_2]_0 = 49 \text{ mM}$.

En ambos casos, debido al gran exceso de H_2O_2 relativa a la concentración de sustratos orgánicos, la radiación es casi exclusivamente absorbida por H_2O_2 , por lo que se pueden descartar procesos fotolíticos que involucren a los sustratos.

Sistemas Fe(III)/ H_2O_2 : en este juego de ensayos, también se utilizaron dos grupos de condiciones

i) $[\text{ácido}]_0 = 0.5 \text{ mM}$, $[\text{Fe(III)}] = 2.0 \text{ mM}$ y H_2O_2 se agregó un volumen total de $100 \mu\text{L}$ de una solución stock $11,0 \text{ M}$. Dadas las elevadas concentraciones de hierro y peróxido utilizadas, el proceso fue muy rápido. Por este motivo, la adición de H_2O_2 se realizó en dos fracciones de $50 \mu\text{L}$ cada una, la primera a tiempo cero, y la segunda a los 8 minutos de iniciada la reacción.

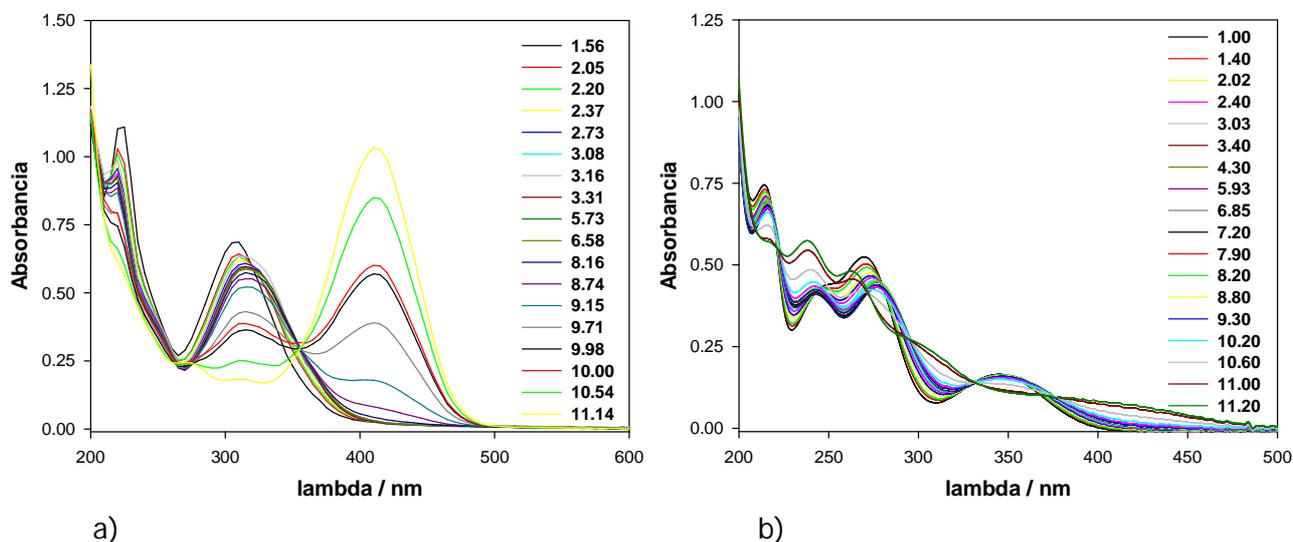
ii) $[\text{ácido}]_0 = 0.5 \text{ mM}$, $[\text{Fe(III)}] = 2,3 \text{ mM}$ y H_2O_2 se agregó un volumen total de $160 \mu\text{L}$ de la solución $11,0 \text{ M}$. En este caso la adición se realizó en cuatro fracciones de $40 \mu\text{L}$ cada una. La primera fracción se agregó a tiempo cero, la segunda a los tres minutos, la tercera a los siete minutos y la cuarta a los 18 minutos.

Para ambos sistemas en todas las condiciones estudiadas, se determinaron los perfiles de concentración de cada sustrato por HPLC.

6.3.2. Resultados y discusión

6.3.2.1 Equilibrios ácido base

El estudio de los espectros de los diferentes derivados del ácido benzoico en el rango de pH comprendido entre 1.5 y 5.5 muestra un efecto importante de los sustituyentes en las constantes de disociación del grupo carboxilo (pK_{a1}). En la figura 6.4 se muestra la evolución espectral en función del pH para los ácidos estudiados



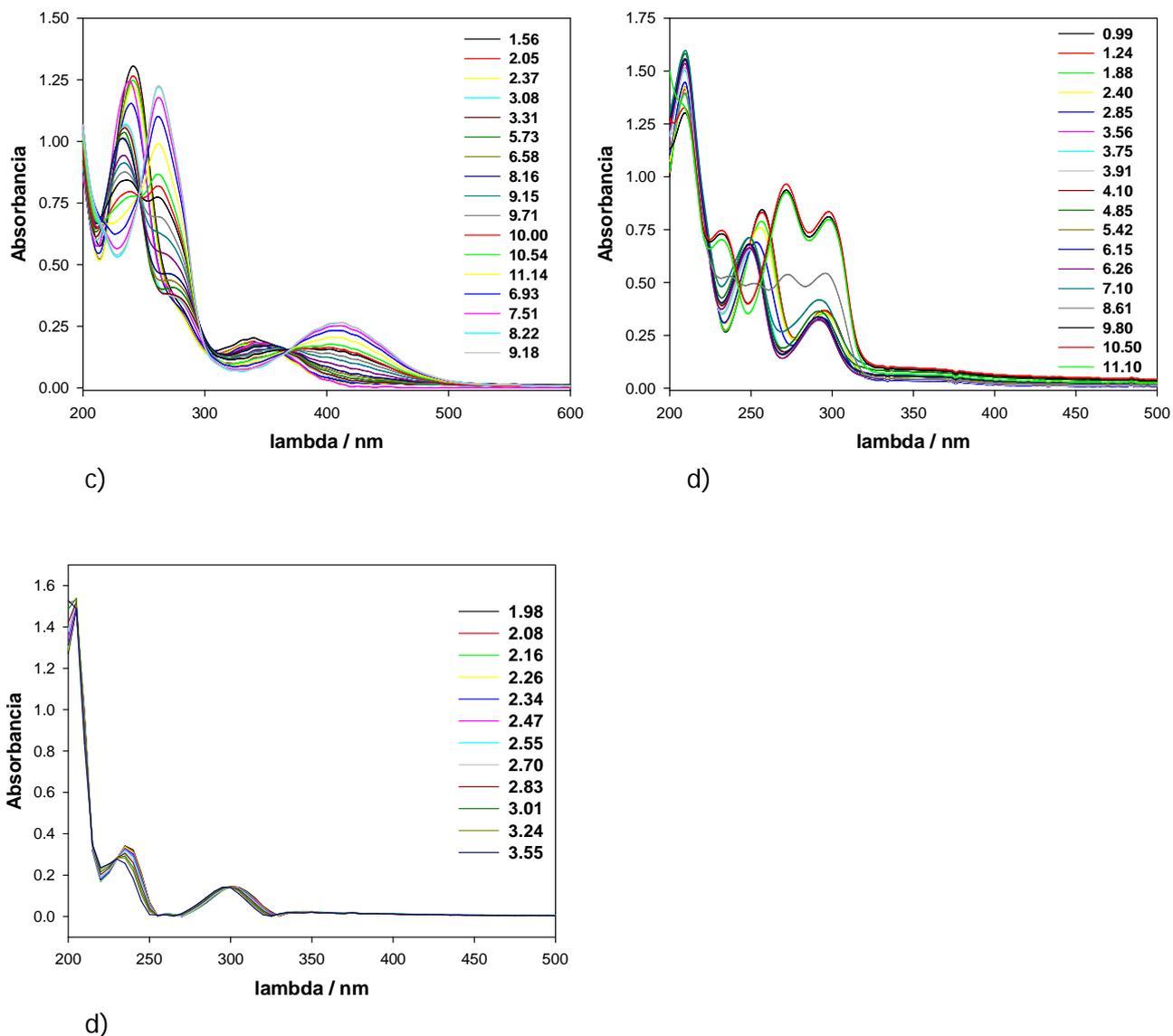
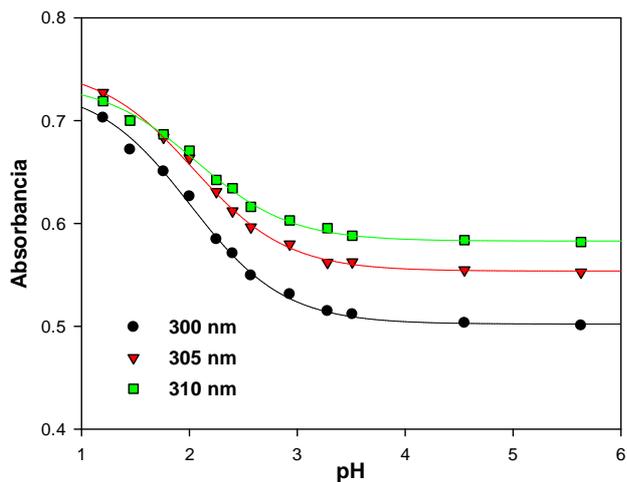


Figura 6.4 Evolución de los espectros con el pH a) 2H5N-BA, b) 2H4N-BA, c) 4H3N-BA, d) 2,4DH-BA, e) 2H-BA.

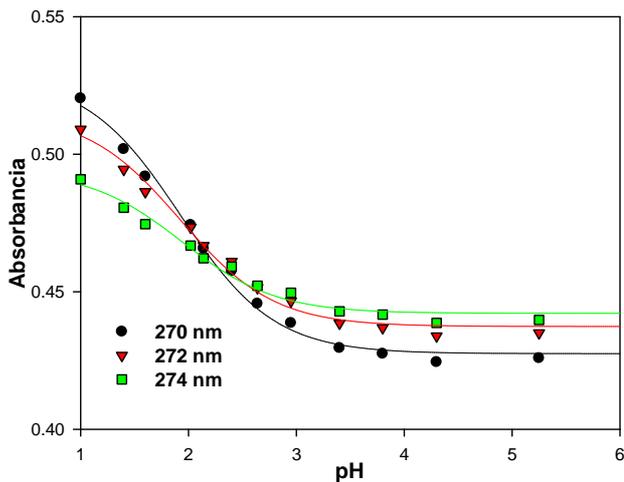
El análisis de los perfiles de absorbancia en función del pH a diferentes longitudes de onda muestra que, a pH 3 y en ausencia de Fe(III), dependiendo del sustrato hay diferencias significativas en las fracciones relativas de ácido y de anión en equilibrio (α_0 y α_1 , respectivamente)



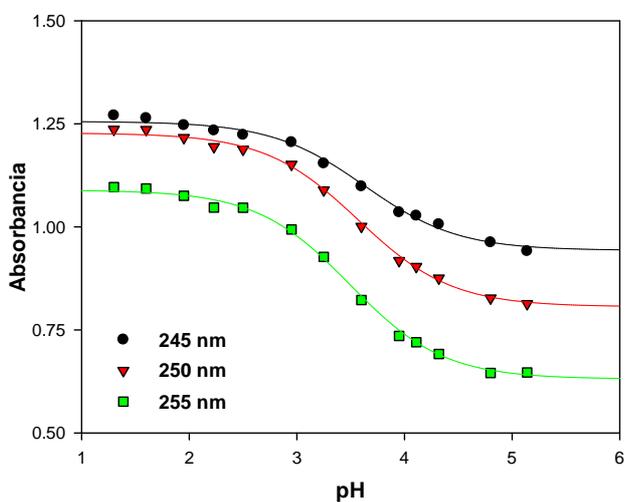
Donde LH_2 es usado como notación general para los sustratos investigados. En la figura 6.5 se muestra la evolución de la absorbancia a longitudes de onda seleccionadas alrededor del máximo de absorción de las especies protonadas (LH_2) en función del pH para los distintos ácidos



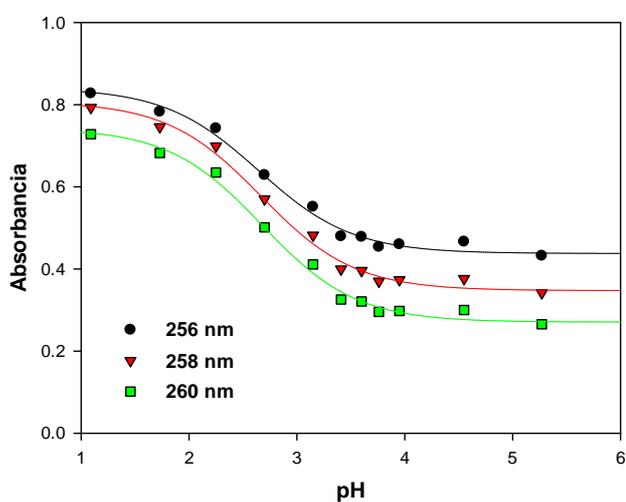
a)



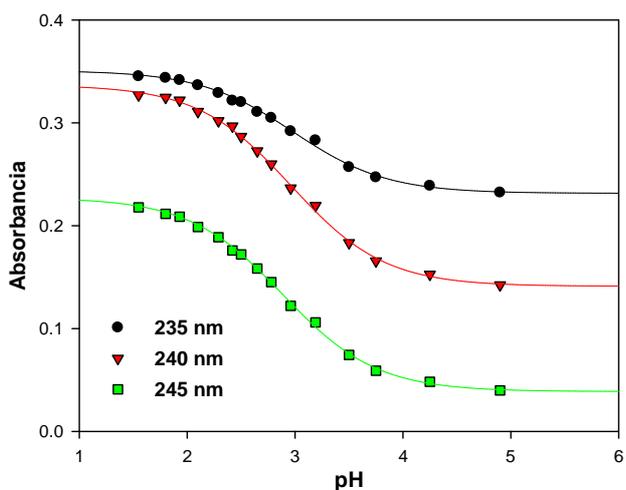
b)



c)



d)



e)

Figura 6.5. Evolución de la absorbancia a longitudes de onda seleccionadas a) 2H5N-BA, b) 2H4N-BA, c) 4H3N-BA, d) 2,4DH-BA, e) 2H-BA.

Si se considera un compuesto que cumple con el equilibrio ácido base descrito por la reacción [6.1], conociendo los valores de la absorbancia a distintos pHs, podemos calcular el valor de pKa. Suponiendo que ambas especies, protonada y deprotonada, absorben dentro del mismo rango de longitudes de onda, pero sus espectros presentan el máximo de absorción a longitudes de onda diferentes, se puede plantear la siguiente deducción. En una solución con un compuesto de estas características se pueden dar tres situaciones

a) El pH de la solución es lo suficientemente ácido como para que toda la sustancia se encuentre bajo su forma protonada. En este caso, el espectro de la solución corresponderá a la especie protonada y la absorbancia en cualquier longitud de onda será resultado del aporte de esta única especie. Esta absorbancia tendrá el máximo valor que pueda alcanzar la especie, ya que corresponde a la condición en la que la concentración de LH_2 , y por lo tanto su absorbancia, es máxima. La figura 6.6 muestra un ejemplo hipotético del espectro de un compuesto que se encuentra completamente indicando el máximo valor que puede alcanzar la absorbancia en la longitud de onda correspondiente a su máximo.

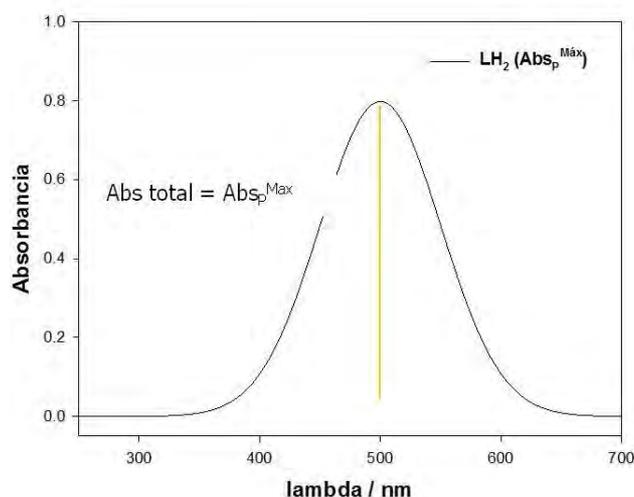


Figura 6.6. Espectro de un compuesto hipotético en su forma protonada.

b) El pH de la solución es lo suficientemente alcalino como para que toda la sustancia se encuentre bajo su forma deprotonada. En este caso, es la especie ionizada la responsable de la absorbancia de la solución y el espectro medido. Al igual que en el caso anterior, la absorbancia debida a esta especie alcanzará el valor correspondiente a la especie deprotonada, ya que corresponde a la condición en la que la concentración de LH^- es máxima e igual a la concentración analítica de la sustancia que exhibe el equilibrio ácido base. La figura 6.7 muestra el espectro de la sustancia hipotética en su forma deprotonada, indicando el valor que puede alcanzar la absorbancia de la forma deprotonada en la longitud de onda correspondiente al máximo de la especie protonada.

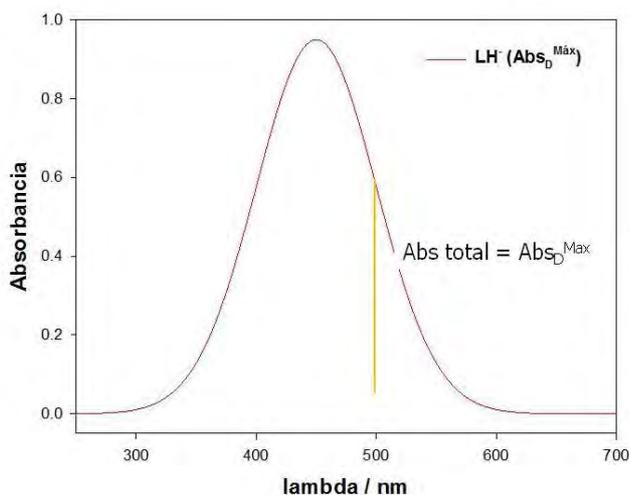


Figura 6.7. Espectro de un compuesto hipotético en su forma totalmente ionizada.

c) El pH de la solución es tal, que coexisten las dos formas, protonada y deprotonada, en proporciones regidas por el pH y la constante ácida de equilibrio. En este caso la absorbancia total será el resultado de la suma de los aportes de cada especie.

En la figura 6.8, se muestra el espectro de la solución total como suma de los espectros individuales, y el valor de las absorbancias (total y de cada especie) en la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción para la especie protonada.

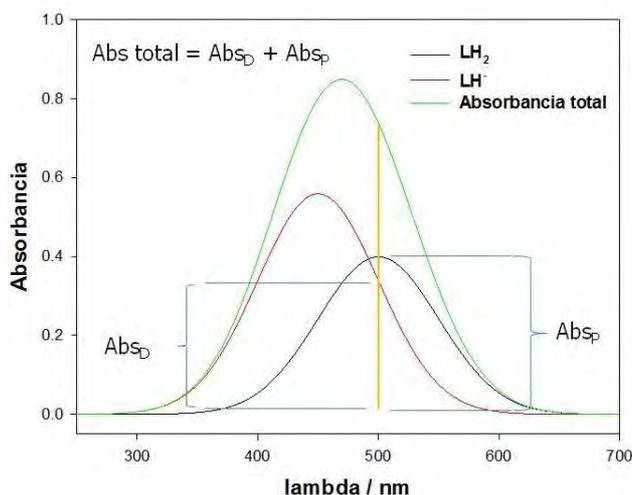


Figura 6.8. Espectro de la solución del compuesto hipotético en condiciones en que coexisten las dos formas ácido-base y espectros individuales de las dos especies en esta situación.

En estas condiciones, la absorbancia de la especie protonada no será la máxima, sino que será una fracción de este valor, que está relacionada directamente con la fracción de la concentración total de la sustancia se encuentra en la forma protonada. La misma situación se da con la especie

deprotonada. Sabiendo que $\alpha_0 = [LH_2]/([LH_2] + [LH^-])$, $\alpha_1 = [LH^-]/([LH_2] + [LH^-])$ y $1 = \alpha_0 + \alpha_1$, se puede describir la absorbancia total de la solución de la siguiente forma:

$$\text{Abs total} = \text{Abs}_P + \text{Abs}_D = \alpha_0 \times \text{Abs}_P + \alpha_1 \times \text{Abs}_D = \alpha_0 \times \text{Abs}_P + (1 - \alpha_0) \times \text{Abs}_D$$

Si se llama f a Abs total y se reordena, se llega a la ecuación (6.1)

$$f = \alpha_0 \times (\text{Abs}_P - \text{Abs}_D) + \text{Abs}_D \quad (\text{Eq. 6.1})$$

La constante de equilibrio ácido base que describe la reacción [6.1] obedece la siguiente expresión

$$K_a = \frac{[LH^-][H^+]}{[LH_2]} \quad (\text{Eq. 6.2})$$

Reordenando y aplicando logaritmo decimal se llega a la expresión

$$pK_a - pH = \log \frac{[LH_2]}{[LH^-]} \quad (\text{Eq. 6.3})$$

Aplicando la inversa del logaritmo a y reordenando, llegamos a la expresión de $[LH^-]$ en función de $[LH_2]$

$$[LH^-] = [LH_2] \times \frac{10^{-pK_a}}{10^{-pH}} \quad (\text{Eq. 6.4})$$

Reemplazando en la ecuación que define α_0 , obtenemos para la fracción de la forma protonada una expresión, donde α_0 está dado por $10^{-pH}/(10^{-pK_a} + 10^{-pH})$. Si se aplica esta expresión a la ecuación 6.1, se puede calcular el pKa a partir de curvas de Absorbancia total de la solución en función del pH, como las presentadas en la figura 6.5.

Los valores estimados de pK_{a1} y las fracciones de la forma deprotonada para cada compuesto se presentan en la Tabla 6.1. Se postula que la forma deprotonada se genera por pérdida de un hidrógeno del grupo carboxilo y no del sustituyente OH, ya que el valor del pK_a para todos los compuestos se encuentra es más cercano al del ácido benzoico ($pK_a=4.19$)^[13] que al del fenol ($pK_a= 10,0$ a 25°C)^[14]. Asimismo, la estructura de los compuestos, a excepción de 4H3N-BA, sugiere que la pérdida de un protón en el grupo carboxilo, se vería favorecida por la formación de

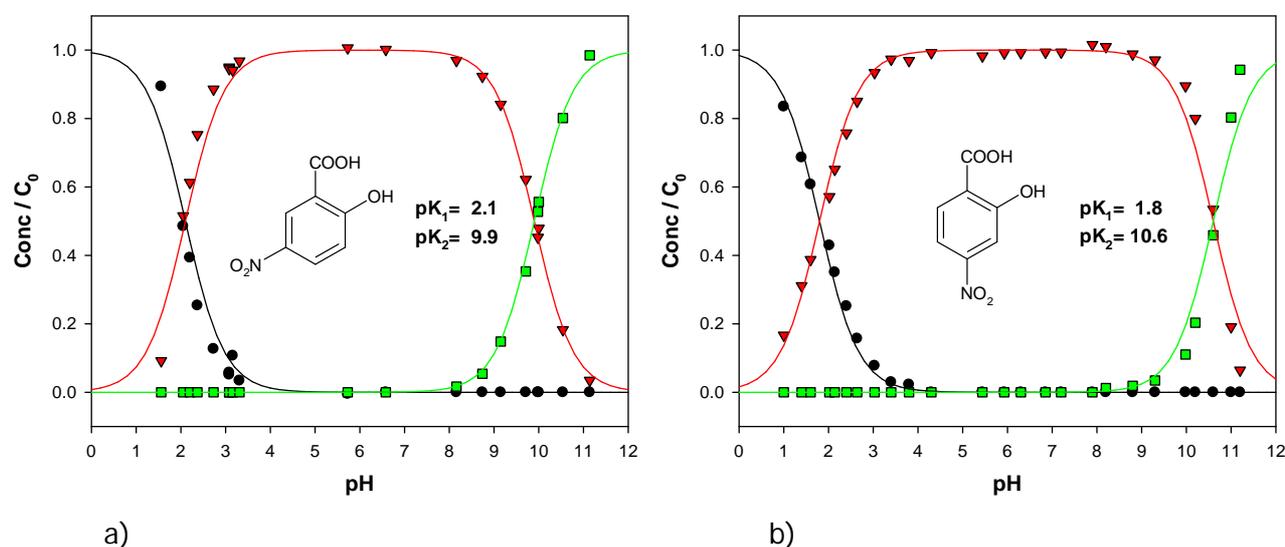
un puente hidrógeno intramolecular hidroxilo-carboxilato con gran estabilidad, como el que ha sido reportado para el 2H-BA^[15, 16]. Los valores de pKa calculados son similares a los valores de literatura^[17-20]. Los resultados que se presentan en la tabla 6.1 muestran que, salvo por el 4H3N-BA, las formas carboxilato deprotonadas prevalecen a pH 3.

Tabla 6.1. Valores de pK experimentales y bibliográficos

Compuesto	pKa1	pKa1 literatura	α_1 pH3
2H5N-BA	2.1 ± 0.1	1.96–2.31 ^[17] , 1.95 ^[18]	0.89
2H4N-BA	1.8 ± 0.1	2.31 ^[20]	0.94
2H-BA (SA)	2.9 ± 0.1	2.57–3.10 ^[17] , 2.98 ^[19]	0.56
24DH-BA	2.6 ± 0.2	2.62 ^[18]	0.72
4H3N-BA	3.6 ± 0.1	–	0.20

Cabe destacar que la fuerza iónica de las soluciones no fue ajustada y, por lo tanto, los valores de pKa obtenidos sólo son estimaciones de los verdaderos valores termodinámicos

Los valores de pKa₁, presentados en la tabla 6.1, son de utilidad para caracterizar la especie predominante en el medio bajo las condiciones de los procesos de degradación tipo Fenton. A pesar de que, según este criterio, el pH de interés es el comprendido entre valores de 2.0 y 4.0, el estudio se realizó hasta valores mayores con el fin de analizar el efecto de la estructura de cada compuesto en las propiedades ácido base en un rango de condiciones más amplio. Las matrices de espectros obtenidos a diferentes valores de pH fueron analizadas empleando el software KINESIM. En la figura 6.9 se presentan los diagramas de especiación de las especies ácido base involucradas para cada compuesto.



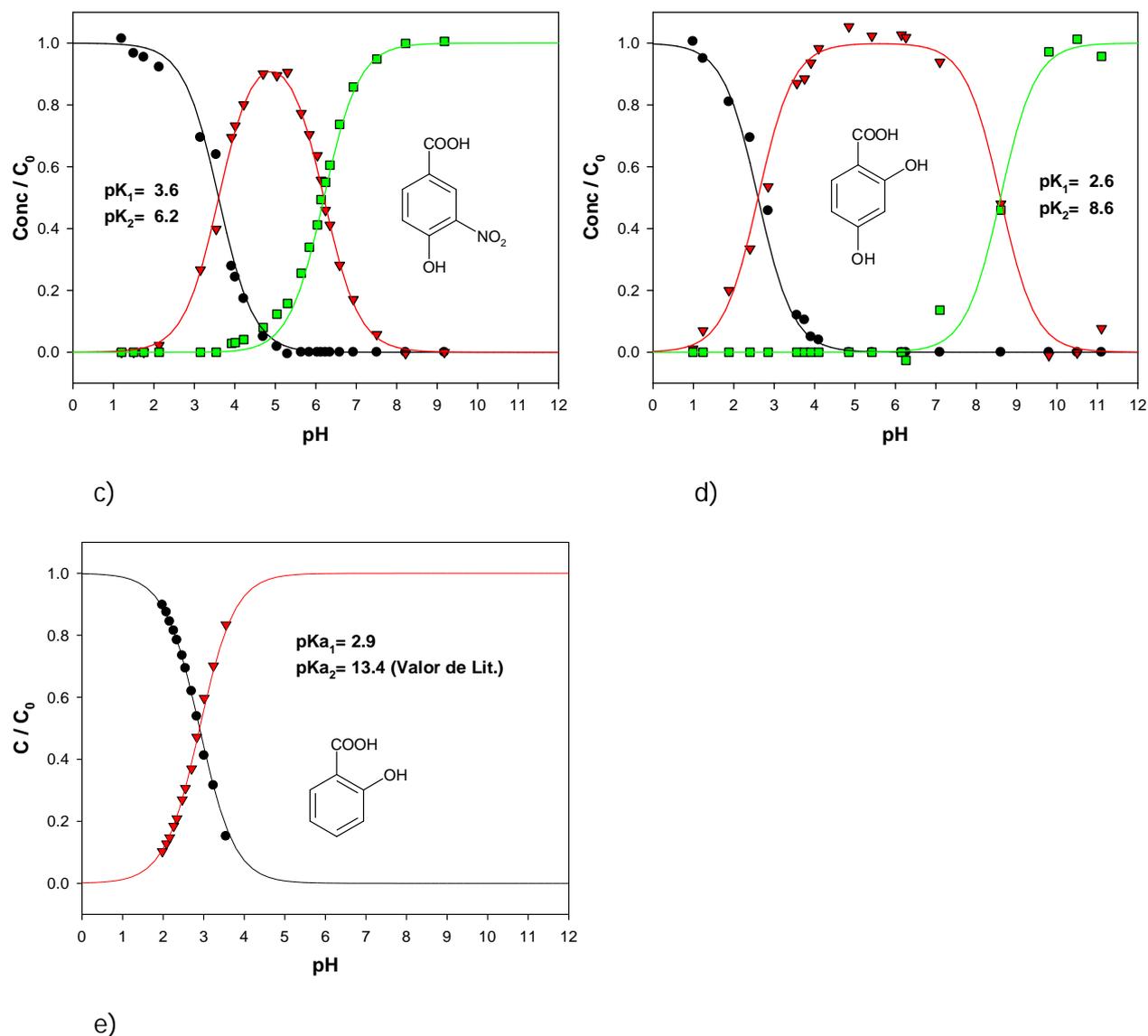


Figura 6.9. Diagrama de especiación de los distintos compuestos a) 2H5N-BA, b) 2H4N-BA, c) 4H3N-BA, d) 24DH-BA, e) 2H-BA (el valor reportado para pK_{a2} corresponde a la cita^[21])

Los resultados presentados en la figura 6.9 sugieren un efecto importante tanto de la naturaleza como de la posición de los sustituyentes en las constantes de disociación. Todos los compuestos que tienen un OH en posición "orto" respecto del carboxilo, son más ácidos que aquellos que no presentan esta configuración. Este resultado puede explicarse aludiendo a la estabilidad que confiere el puente hidrógeno intramolecular establecido entre el hidroxilo y el carboxilato. Entre los compuestos con grupos salicilato, la presencia de un grupo nitro favorece la pérdida del H^+ , lo que se traduce en la disminución del pK_a respecto al ácido salicílico, mientras que un OH adicional provoca el efecto opuesto aunque en menor medida. Estos comportamientos están de acuerdo con la naturaleza de los sustituyentes NO_2 y OH que son atractores y donores de electrones, respectivamente. En el caso de los nitroderivados, al extraer densidad electrónica del

anillo, la carga generada por la pérdida del protón se encuentra más estabilizada, lo que justifica que la ionización se dé a valores de pH menores. Comparando los dos compuestos nitrados se observa que es más ácido aquel que tiene el NO_2 en posición "para" respecto al COOH que aquel que tiene el NO_2 en posición "meta". Esto puede explicarse teniendo en cuenta efectos de resonancia. El grupo nitro afecta mayormente las densidades de carga que se encuentran en posición orto y para. Cuando el COOH está ubicado en posición "para" respecto del NO_2 , hay una mayor estabilización de la forma deprotonada.

6.3.2.2. Estudios de complejación

El tratamiento de los compuestos estudiados en este capítulo por procesos tipo-Fenton y derivados implica la preparación de soluciones de los sustratos con Fe(III) . Al realizar estas mezclas se observan, en la mayoría de los casos, cambios de coloración muy importantes. En la figura 6.10 se muestran las soluciones de los distintos ácidos antes y después del agregado de Fe(III) .



a)

b)

Figura 6.10: Soluciones de los ácidos estudiados. 1) 4H3N-BA, 2) 2H5N-BA, 3) 2H4N-BA, 4) 24DH-BA, 5) 2H-BA. a) En ausencia de Fe(III) . b) En presencia de Fe(III) .

La figura 6.10 muestra que, a excepción de 4H3N-BA, se forman complejos coloreados. Los ácidos nitrados presentan coloración rojiza, mientras que los no nitrados generan complejos de color violáceo.

Para definir la estequiometría de los complejos que forman los ácidos estudiados con Fe(III) , se hizo un análisis de los espectros obtenidos para cada sustrato, manteniendo la concentración de Fe(III) constante y variando la concentración de ácido y/o manteniendo la [sustrato] constante y variando la $[\text{Fe(III)}]$. Los resultados obtenidos se ilustran en la figura 6.11.

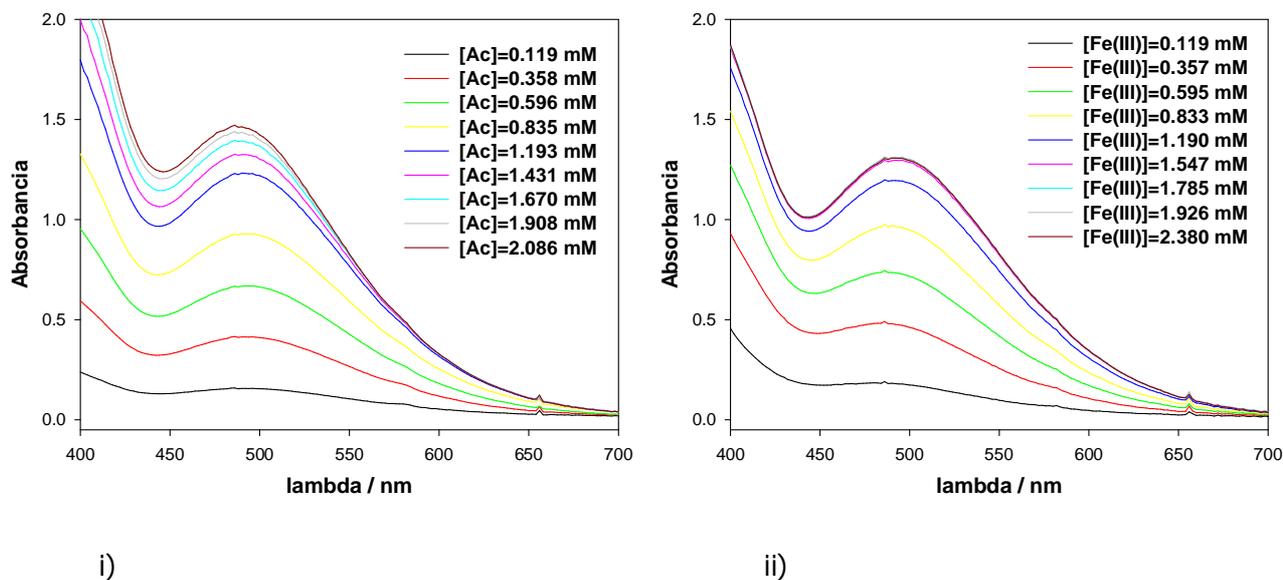


Figura 6.11.a) Análisis espectral en mezclas de 2H5N-BA y Fe(III). i) $[Fe(III)]$ constante = 1.19 mM, $[Ácido]$ variable. ii) $[Fe(III)]$ variable, $[Ácido]$ constante = 1.19 mM.

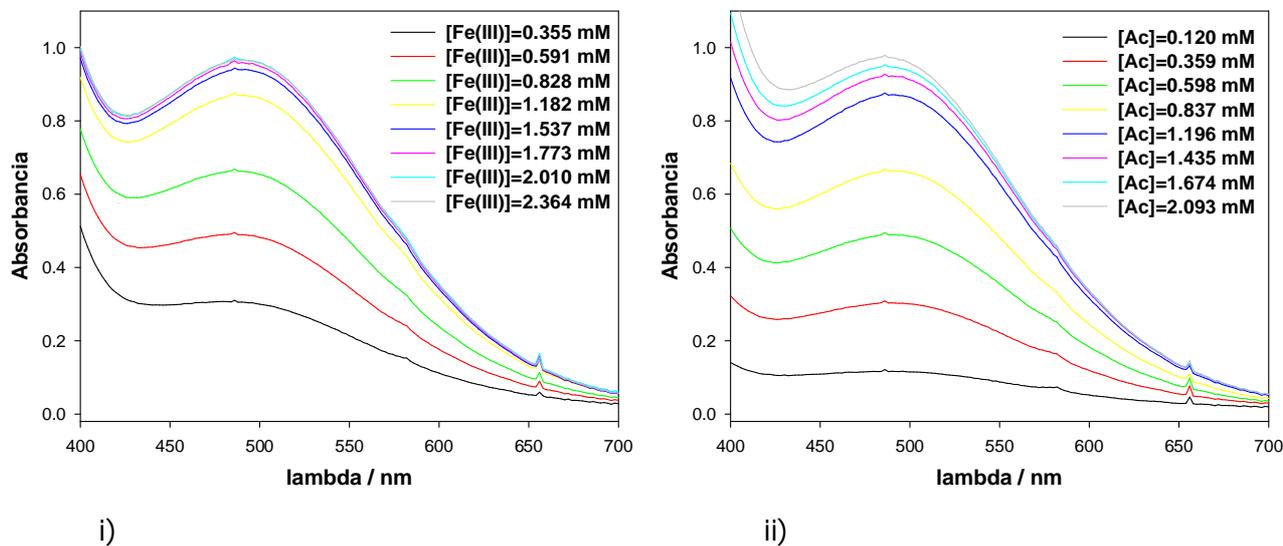


Figura 6.11.b) Análisis espectral en mezclas de 2H4N-BA y Fe(III). i) $[Fe(III)]$ constante = 1.182 mM, $[Ácido]$ variable. ii) $[Fe(III)]$ variable, $[Ácido]$ constante = 1.2 mM.

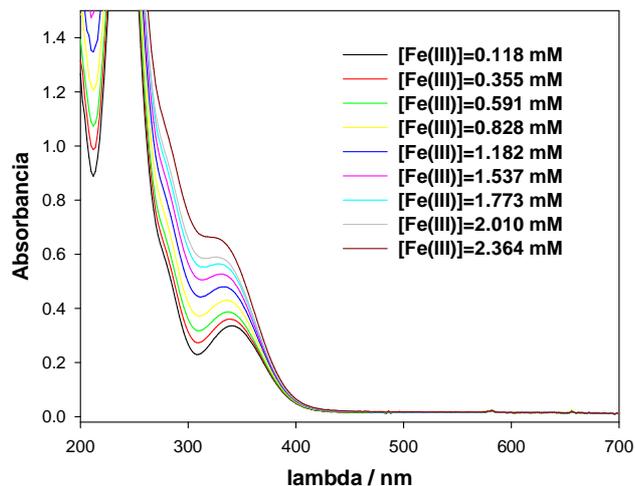
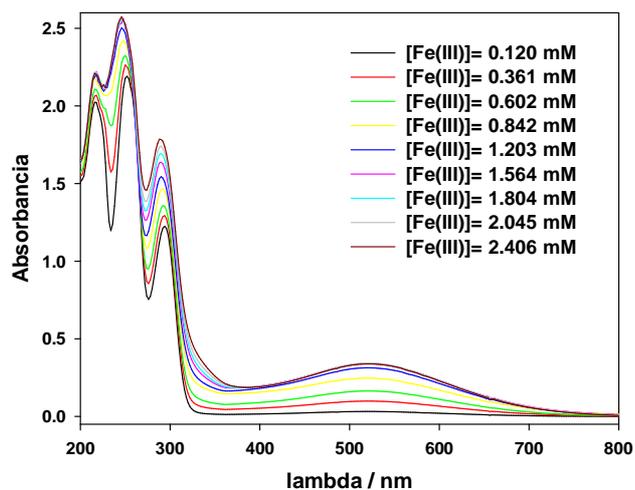
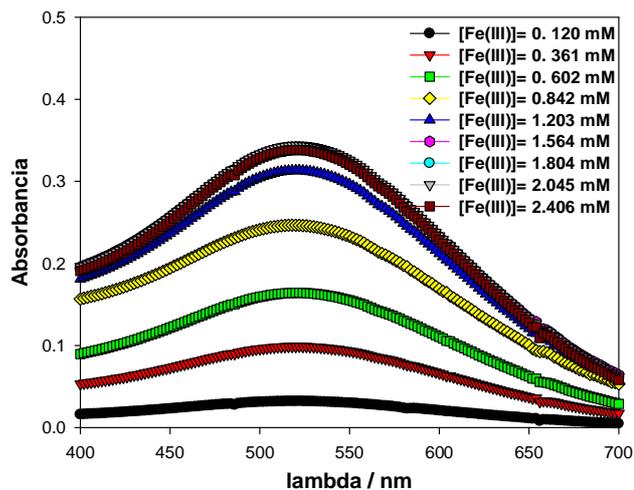


Figura 6.11.c) Análisis espectral en mezclas de 4H3N-BA y Fe(III) [Fe(III)] variable, [Ácido] constante=1.18 mM.



i)



ii)

Figura 6.11.d) Análisis espectral en mezclas de 24DH-BA y Fe(III). i) [Fe(III)] variable, [Ácido] constante= 1.2 mM ii).Aumento de la escala en el gráfico i)de la zona de absorción del complejo

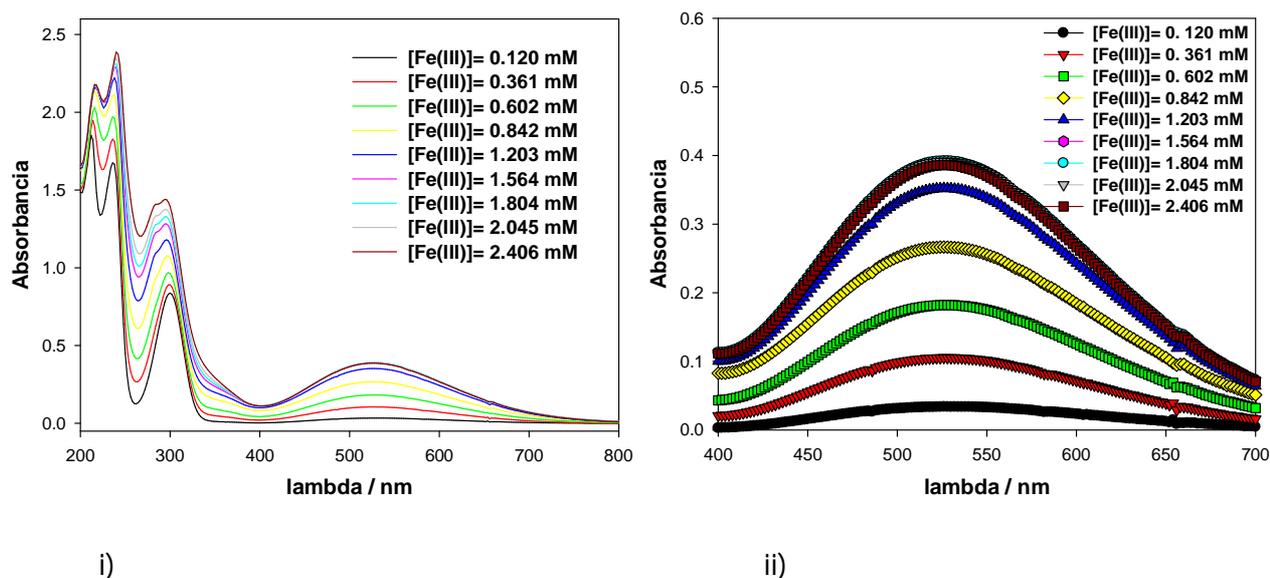
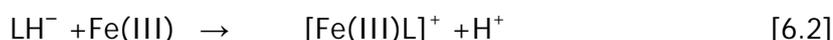


Figura 6.11.e) Análisis espectral en mezclas de 2H-BA y Fe(III). i) [Fe(III)] variable, [Ácido] constante= 1.2mM ii).Aumento de la escala en el gráfico i)de la zona de absorción del complejo

El análisis de los espectros UV/Vis obtenidos en los estudios de complejación entre los sustratos y Fe(III) mostró que, excepto para el caso del 4H3NBA, a pH 3, los sustratos forman complejos con Fe(III) de estequiometría 1:1 con altas constantes de estabilidad (mayores a 5×10^4) de acuerdo con la ecuación



La estequiometría de los complejos se determinó por el método de la relación molar propuesto por Yoe y Jones ^[22]. Este método permite poner de manifiesto la formación escalonada de dos o más complejos cuando se dan cambios sucesivos de pendiente, para lo que es preciso que los complejos tengan diferentes absorptividades molares y que las constantes de formación sean lo suficientemente distintas entre sí. ^[23]

El método se basa en preparar una serie de disoluciones en las que la concentración analítica de un reactivo se mantiene constante, mientras que se hace variar la del otro. Se hace luego una representación de la absorbancia de las distintas disoluciones frente a la relación molar de los reactivos. Si la constante de formación es razonablemente favorable se obtienen dos líneas rectas de diferente pendiente que se cortan en la relación molar correspondiente a la relación en que están combinados en el complejo. Las constantes de formación se pueden evaluar a partir de los datos en la porción de la curva de las representaciones de la relación molar. Si se forma solo complejo 1:1, la pendiente después del punto de equivalencia es igual a cero. Si también se forma complejo de estequiometría 1:2 que absorbe a la misma longitud de onda que el 1:1, la pendiente

después del punto de equivalencia será diferente a cero. En este caso se estaría cumpliendo un equilibrio posterior al representado por la reacción [6.2], que es descrito por la reacción [6.3].



En la Figura 6.12 se muestra el comportamiento de la absorbancia, para las longitudes de onda de los máximos de absorción correspondientes a las bandas típicas de transferencia de carga ligando metal para cada complejo (486 nm para 2H5NBA y 2H4NBA, 526 para 2H-BA y 514 nm para 24DH-BA), en función de la relación [sustrato]/[Fe(III)].

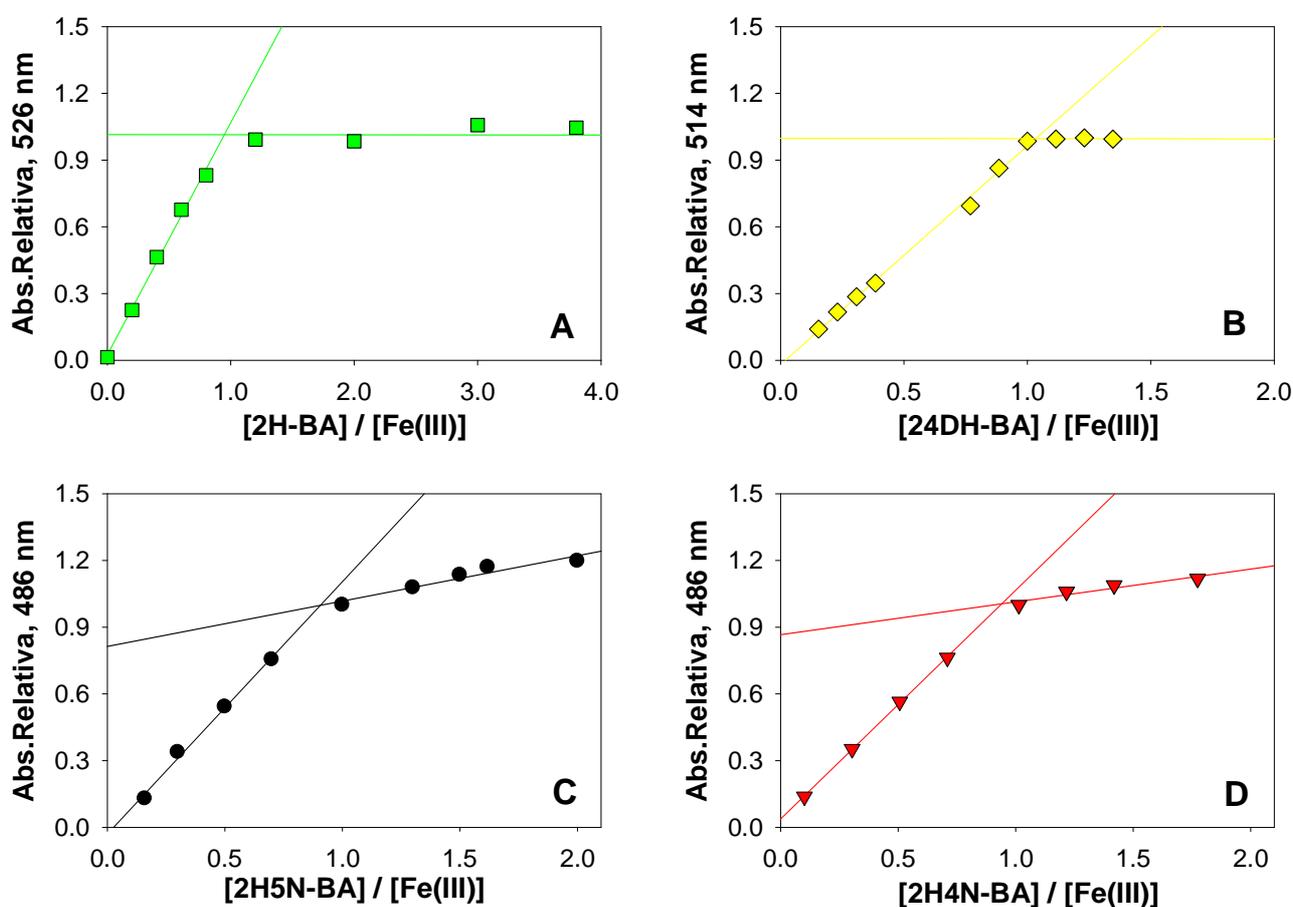


Fig. 6.12. Absorbancia Normalizada del máximo de banda de LMCT vs la relación [sustrato]/[Fe(III)]. (A) 2H-BA, [Fe(III)] = 1×10^{-4} M. (B) 24DH-BA, [Fe(III)] = 2.6×10^{-3} M. (C) 2H5N-BA, [Fe(III)] = 1.2×10^{-3} M. (D) 2H4N-BA, [Fe(III)] = 1.2×10^{-3} M.

También se estudiaron las estequiometrias de los complejos manteniendo las concentraciones de Acido constante y variando las de Fe(III), los resultados se muestran en la Fig 6.13.

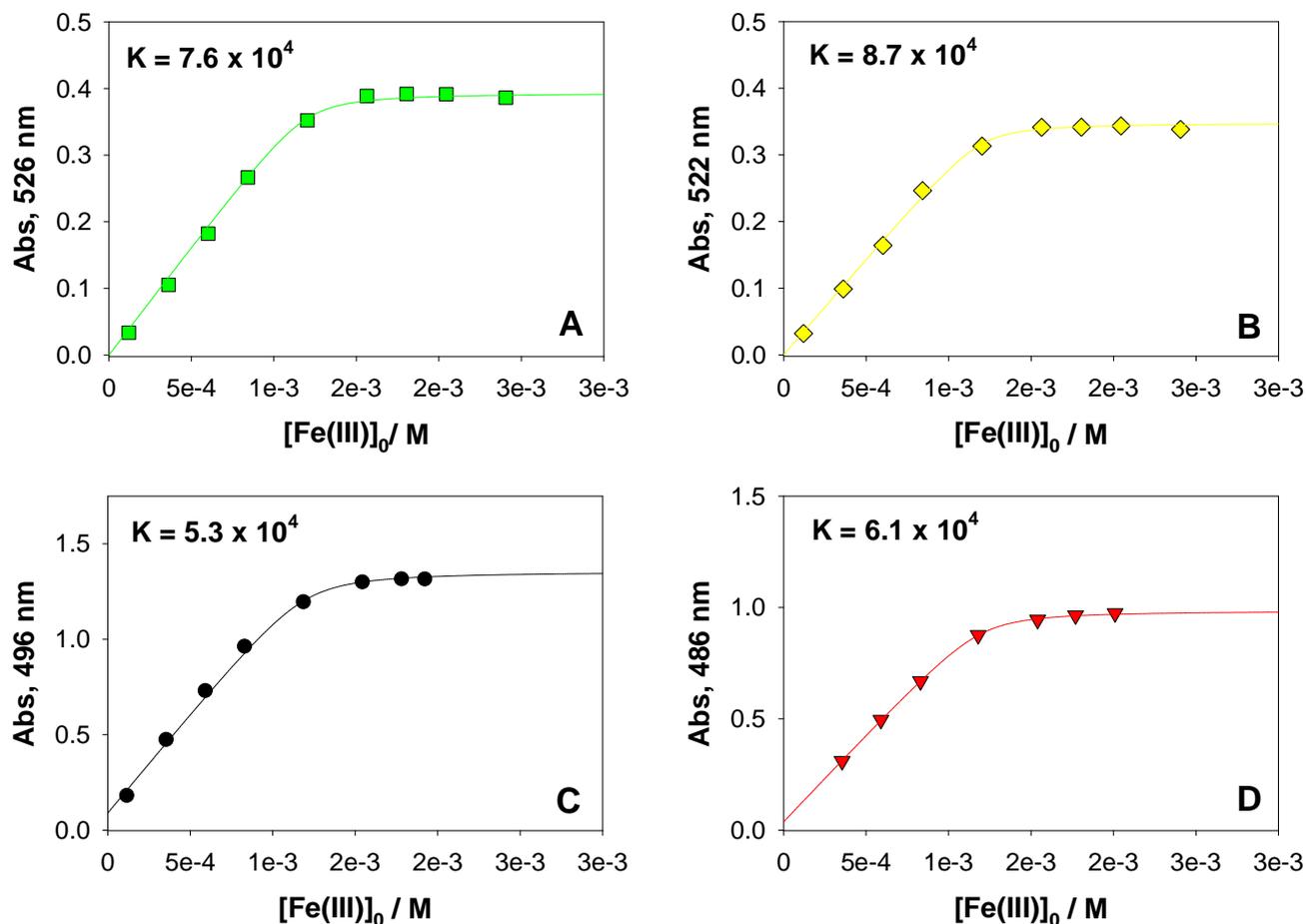


Fig 6.13. Evolución de los máximos de absorbancia para los complejos formados en función de la [Fe(III)]₀, [Ac.] = 1.2 mM (A) 2H-BA (B) 24DH-BA (C) 2H5N-BA (D) 2H4N-BA

Los valores de las constantes de formación para los complejos 1:1 fueron obtenidos mediante el ajuste de la ecuación (6.2), que puede deducirse fácilmente a partir de la expresión de K y de la ley de Lambert-Beer, por regresión no lineal

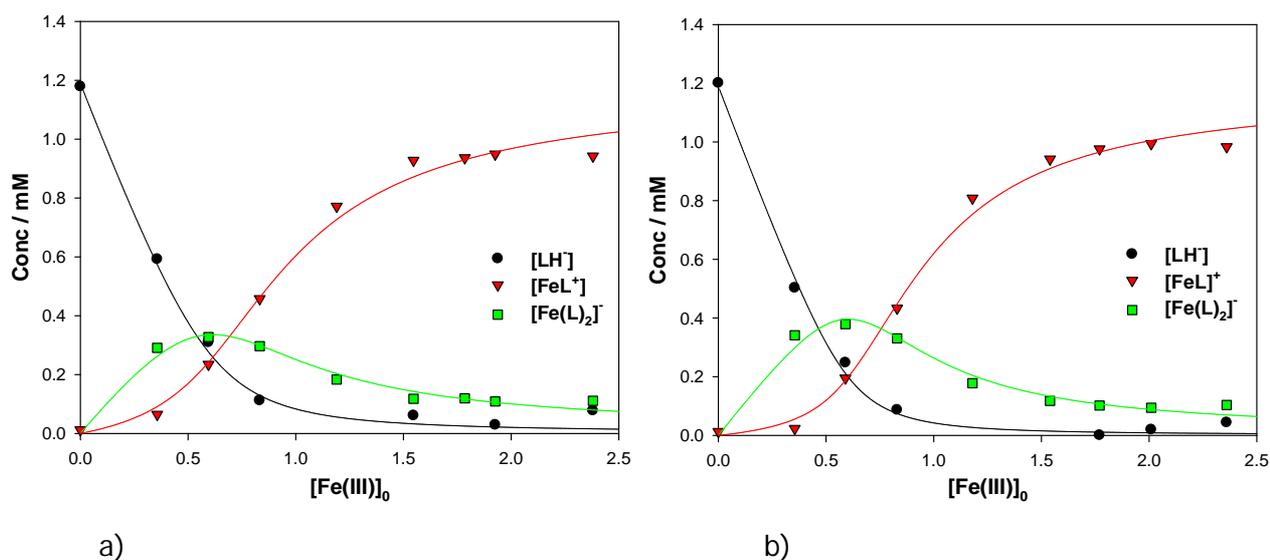
$$f = a_0 + \Delta\varepsilon \times b \times \frac{(K \times (M_0 + L_0) + 1) - \sqrt{(K \times (M_0 + L_0) + 1)^2 - 4 \times K^2 \times M_0 \times L_0}}{2K} \quad (\text{Eq. 6.2})$$

Donde a₀ es la absorbancia de la solución inicial que contiene ligando libre, M₀ y L₀ son las concentraciones iniciales de metal y ligando respectivamente, b es el camino óptico Δε es la

diferencia de coeficientes de absorción entre el complejo y el ligando, y K es la constante de formación del complejo 1:1. Las constantes de equilibrio de formación de los complejos 2:1, también fueron calculadas mediante un programa desarrollado para tal fin que utiliza métodos no lineales.

La comparación de las estructuras químicas de las sustancias modelo indica que la formación de complejos estables requiere la presencia de grupos hidroxilo en posición orto respecto del carboxilo, participando ambos en la complejación.

Asimismo, los resultados muestran que, dependiendo de las condiciones, los ácidos 2H5NBA y 2H4NBA también pueden formar complejos con estequiometría 2:1, esto se pone en evidencia por el aumento de absorción que se registra en las figuras 6.12 C y 6.12 D luego de alcanzar la relación 1:1 para estos ácidos mientras que para los ácidos no nitrados se observa un valor de absorbancia constante. A partir del tratamiento de los datos con el programa KINESIM se obtuvieron los perfiles de concentración para los distintos complejos formados entre cada sustrato y Fe(III). Los resultados se muestran en la figura 6.14.



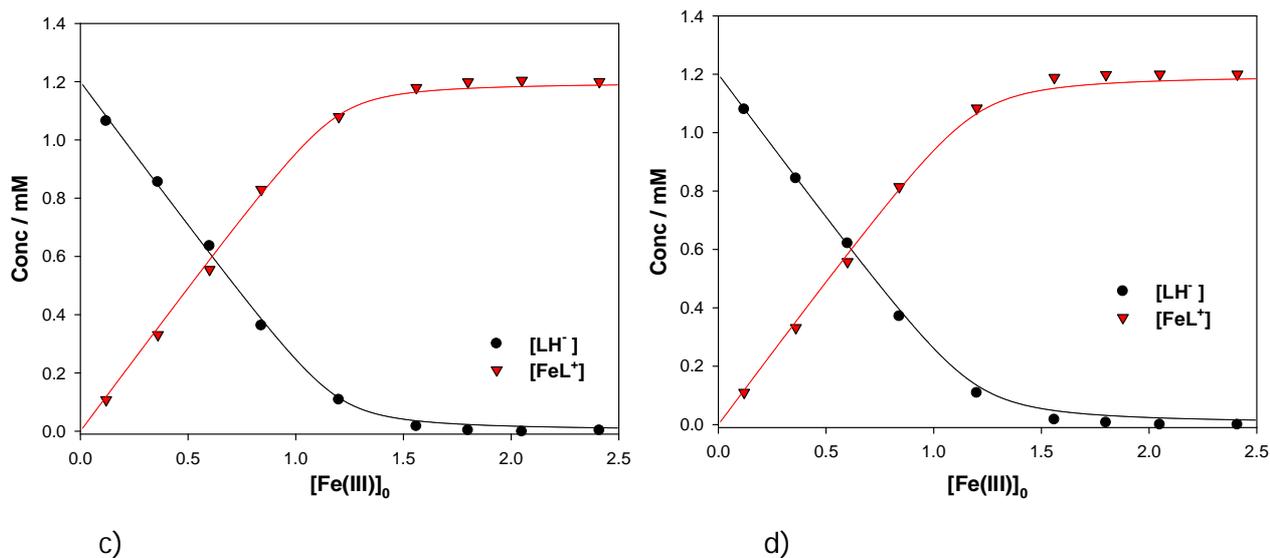
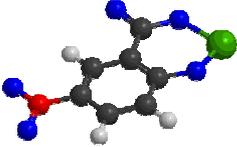
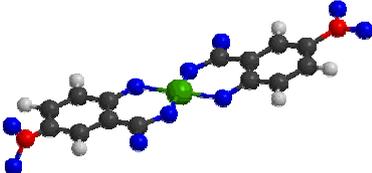
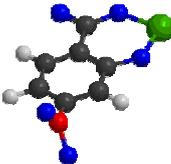
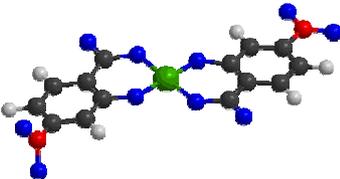
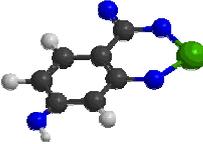
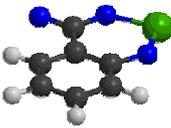


Figura 6.14. Perfiles de concentración obtenidos para los ligandos y para sus complejos con Fe(III) en función de $[Fe(III)]_0$. Utilizando KINESIM a) 2H5N-BA, b) 2H4N-BA, c) 24DH-BA, d) 2H-BA

A partir del análisis de estos perfiles se calcularon las constantes de formación para los complejos con el programa no lineal previamente mencionado. En la tabla 6.2 se muestran los esquemas de los complejos con sus respectivas constantes de formación y longitudes de onda de los máximos de absorción de las bandas LMCT.

Tabla 6.2. Complejos formados entre los compuestos y Fe(III)

Complejo	Esquema del complejo formado	Constante	λ Max
2H5N-BA 1:1		$K_c = 8,6 \times 10^4$	496 nm
2H5N-BA 2:1		$K_c = 5,7 \times 10^3$	482 nm
2H4N-BA 1:1		$K_c = 9,7 \times 10^4$	486 nm
2H4N-BA 2:1		$K_c = 8,5 \times 10^3$	480 nm
24DH-BA		$K_c = 8,3 \times 10^4$	522 nm
2H-BA		$K_c = 6,8 \times 10^4$	526 nm

La comparación de la longitud de onda de los máximos de absorción de cada complejo, muestran un efecto de los sustituyentes en la energía de la banda de transferencia de carga L-M. Si se toma como referencia el complejo formado por el 2H-BA, se observa que el grupo nitro y, en menor medida, el hidroxilo, corren la banda hacia energías mayores, lo que puede explicarse por efectos inductivos ya que a medida que la densidad electrónica sobre el anillo disminuye, se requiere mayor energía para la transferencia de carga.

Por otro lado, el análisis espectral de los complejos "ferricos" de los 2-HO derivados del ácido benzoico a diferentes valores de pH no muestra cambios significativos en el rango comprendido entre 2 y 4. Este comportamiento indica que los complejos ferricos no experimentan reacciones ácido/base en esa región de pH.

Debe tenerse en cuenta que, debido a la formación de complejos ferricos y al equilibrio ácido base asociado a los ligandos sin complejar, puede encontrarse más de una especie derivada

de los compuestos modelos. En las condiciones iniciales estudiadas para la degradación de los compuestos por procesos tipo Fenton ($[Fe(III)]_0=1 \times 10^{-4}M$, $[sustrato]_0=1 \times 10^{-3}M$ y $pH=3$), se puede suponer que se forma un solo tipo de complejo (1:1 para los ácidos hidroxilados y 2:1 para los nitrados). Las posibles especies en solución son: el complejo férrico, $[Fe(III)L]^+$ para ácidos hidroxilados, $[Fe(III)L_2]^-$ para los ácidos nitrados), la forma protonada libre (LH_2) y la forma deprotonada libre (LH^-), cuyas proporciones relativas dependen del pH y la concentraciones iniciales de Fe(III) y sustrato. Teniendo en cuenta los equilibrios ácido base y de complejación, representados por las ecuaciones [6.1-6.3] y utilizando los valores de pK_{a1} y K_c presentados en las tablas 6.1 y 6.2, respectivamente, se han calculado las fracciones de cada una de las especies presentes en el medio de reacción para las condiciones iniciales. En la tabla 6.3 se muestra la especiación de los compuestos modelo en las condiciones de pH y concentración estudiadas.

Tabla 6.3 Especiación de los compuestos modelo

Sustrato	Forma complejada	Forma deprotonada libre	Forma protonada libre
2H5N-BA	1.99×10^{-4}	7.13×10^{-4}	0.88×10^{-4}
2H4N-BA	2.00×10^{-4}	7.52×10^{-4}	0.48×10^{-4}
2H-BA (SA)	0.98×10^{-4}	5.05×10^{-4}	3.97×10^{-4}
24DH-BA	0.99×10^{-4}	6.49×10^{-4}	2.52×10^{-4}
4H3N-BA	0.00×10^{-4}	2.00×10^{-4}	8.00×10^{-4}

Con estos resultados se observa claramente que los radicales $\cdot OH$ generados en los procesos Fenton pueden atacar diferentes especies derivadas de los sustratos. Dado que no existen reportes en literatura sobre la reactividad de los complejos, se encararon ensayos para comparar la reactividad de los sustratos libres y complejados.

6.3.2.3 Estudios de reactividad frente al radical $\cdot OH$

Para comparar la reactividad frente a radicales $HO\cdot$ se realizaron ensayos de competencia, en ausencia y en presencia de hierro, empleando dos mezclas de sustratos ($M1= 2H-BA+2H4NBA+4H3N-BA$; $M3= 24DH-BA+2H5N-BA+4H3N-BA$). El 4H3N-BA no forma complejos con Fe(III) y por este motivo se ha tomado como referencia interna del grupo de sustratos estudiados para el análisis de las reactividades relativas en sistemas UV/H₂O₂ y tipo-Fenton. Las reactividades relativas fueron calculadas de acuerdo con la metodología detallada previamente ^[12]. Una breve descripción se presenta a continuación.

El análisis de los perfiles de degradación de los distintos compuestos que se encuentren presentes en la misma solución es un medio para evaluar su reactividad relativa. Asumiendo que los ácidos benzoicos sustituidos (SBA) son oxidados por los radicales hidroxilo, las siguientes reacciones muestran la competencia por la especie oxidante



$$\frac{-d[\text{S}_i]}{dt} = k_i [\text{HO}\cdot][\text{S}_i] \quad \Rightarrow \quad \frac{d \ln[\text{S}_i]}{dt} = -k_i [\text{HO}\cdot] \quad [6.3]$$

$$\frac{-d[\text{S}_{\text{ref}}]}{dt} = k_{\text{ref}} [\text{HO}\cdot][\text{S}_{\text{ref}}] \quad \Rightarrow \quad \frac{d \ln[\text{S}_{\text{ref}}]}{dt} = -k_{\text{ref}} [\text{HO}\cdot] \quad [6.4]$$

Si no se hace ninguna suposición sobre la dependencia temporal de los perfiles de concentración para los radicales hidroxilo, de la integración de las expresiones [6.3] y [6.4] resulta

$$-\ln \frac{[\text{S}_i]_t}{[\text{S}_i]_0} = k_i \int_0^t [\text{HO}\cdot] dt \quad [6.5]$$

$$-\ln \frac{[\text{S}_{\text{ref}}]_t}{[\text{S}_{\text{ref}}]_0} = k_{\text{ref}} \int_0^t [\text{HO}\cdot] dt \quad [6.6]$$

La reactividad relativa β se ha definido como k_i/k_{ref} .^[12] Si se conoce el valor de k_{ref} y el valor de β se mide experimentalmente, la constante de velocidad absoluta para S_i puede ser calculada mediante la expresión $k_i = \beta \cdot k_{\text{ref}}$. Combinando las ecuaciones [6.5] y [6.6] se obtiene la siguiente expresión para β .

$$\beta = \frac{\ln \frac{[\text{S}_i]_t}{[\text{S}_i]_0}}{\ln \frac{[\text{S}_{\text{ref}}]_t}{[\text{S}_{\text{ref}}]_0}} \quad [6.7]$$

Por lo tanto, las constantes de velocidad relativas deseadas pueden obtenerse graficando $\ln[\text{S}_i]$ versus $\ln[\text{S}_{\text{ref}}]$.

Los resultados de los ensayos de competencia se analizaron empleando la ecuación [6.7] En las figuras 6.14 se muestran las dependencias obtenidas para la muestra 3 a modo de ejemplo. Se observa que los datos obedecen a la ecuación [6.7].

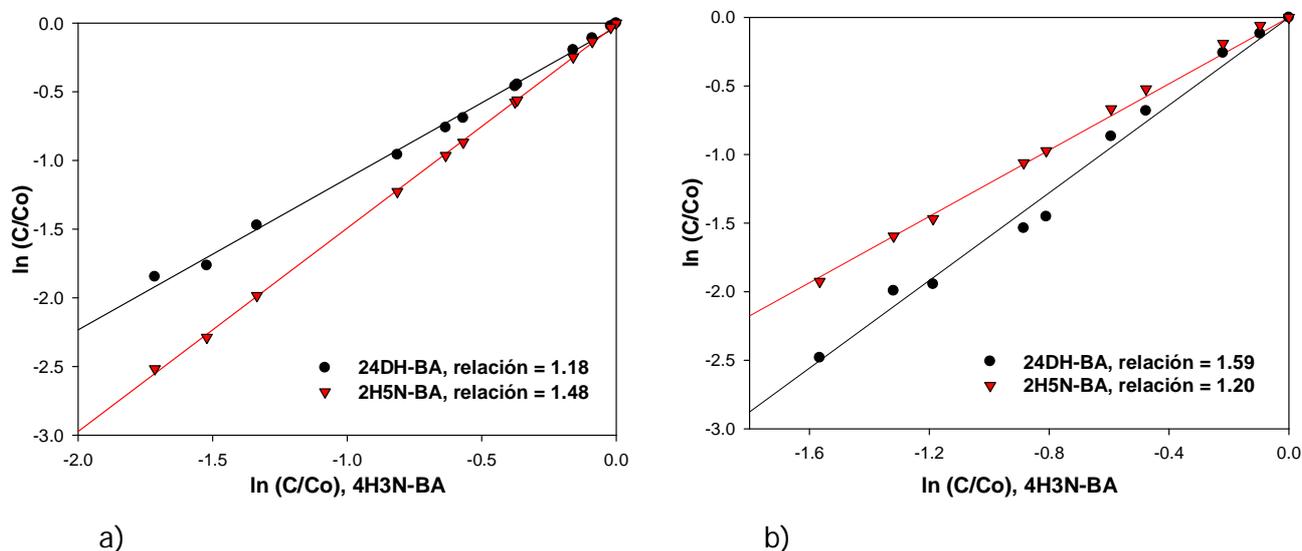


Figura 6.14. Dependencia de $\ln[S_i]$ con $\ln[S_{ref}]$ para 24DH-BA y 2H5N-BA. a) sistema UV/H₂O₂. b) sistema Fenton-like

Los valores β y las constantes absolutas calculadas por este método para todos los sustratos estudiados se muestran en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4. Reactividades relativas y constantes aparentes de velocidad a pH 3.0 para la reacción de los sustratos modelo con $\cdot\text{OH}$ (datos obtenidos a partir de experimentos de competición).

Mezcla	Compuesto	UV/H ₂ O ₂	tipo Fenton	Diferencia relativa	$k_{UV/H_2O_2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1\text{b,d}}$	$k_{\text{Fenton}} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1\text{c}}$
-	4H3N-BA ^a	1.00	1.00	0 por def	1.8×10^{10}	1.8×10^{10}
M1	2H-BA	1.25 ± 0.13	1.62 ± 0.01	+25.8%	2.2×10^{10}	2.8×10^{10}
M3	24DH-BA	1.23 ± 0.08	1.63 ± 0.11	+28.0%	2.2×10^{10}	2.9×10^{10}
M1	2H4N-BA	1.74 ± 0.02	1.53 ± 0.02	-12.8%	3.1×10^{10}	2.7×10^{10}
M3	2H5N-BA	1.50 ± 0.02	1.22 ± 0.06	-20.6%	2.6×10^{10}	2.1×10^{10}

a Como el 4H3N-BA no forma complejos con Fe(III), se considera que su constante de velocidad de reacción con HO \cdot es independiente de la presencia de hierro. Por lo tanto las constantes de velocidad absolutas en presencia de Fe(III) de los complejos de los demás ácidos fueron obtenidas usando 4H3N-BA como referencia.

b Las constante de velocidad absolutas en ausencia de Fe(III) para los sistemas UV/H₂O₂ se obtuvieron usando $2.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el ácido salicílico (2H-BA).

Las diferencias relativas fueron calculadas usando valores promedio como referencia (i.e., $2 \times \{k_{\text{Fenton}} - k_{UV/H_2O_2}\} / \{k_{\text{Fenton}} + k_{UV/H_2O_2}\}$).

c Las constantes de velocidad aparente en los sistemas UV/H₂O₂ corresponden a $k(UV/H_2O_2) = \alpha_0 k(LH_2) + (1 - \alpha_0) k(LH^-)$ (donde α_0 es la fracción molar de la forma protonada), mientras que las constantes de velocidad en presencia de hierro

corresponden a las especies complejadas $[\text{Fe(III)L}^{-2}]^+$ ya que hay solo una forma ácido base del complejo a pH 3.0 y los complejos 1:1 se forman en exceso de Fe(III)

Es evidente que, en ningún caso, la formación de complejos en presencia de Fe(III) modifica la reactividad de los sustratos más de un 30%. Por lo tanto, la evidencia revela que la reactividad de los complejos frente a $\text{HO}\cdot$ no difiere mayormente de la reactividad de los ácidos no complejados.

La interacción con Fe(III) parece activar los sustratos no nitrados (2H-BA y 24DH-BA), ya que sus complejos férricos son ligeramente más reactivos frente al radical $\cdot\text{OH}$ que los ácidos libres correspondientes. Este resultado contrasta con la sugerencia de que los radicales atacan mayormente a las moléculas de sustrato sin complejar ^[3]. Por otro lado, para los compuestos nitrados, la formación de complejos de Fe(III) disminuye su reactividad. Vale mencionar que, dado el diseño experimental de los ensayos de competencia, cada mezcla (M1 y M3) contenía, además de la referencia, un compuesto nitrado y uno no nitrado, no obstante, los resultados de reactividad están agrupados en sustratos nitrados y no nitrados. Los valores presentados en la tabla muestran que los órdenes de reactividad de los sustratos frente al radical $\cdot\text{OH}$ a pH 3 para sus formas sin complejar y para los complejos férricos siguen la tendencia

2H4N-BA > 2H5N-BA > 2H-BA \approx 24DH-BA > 4H3N-BA (libres)

24DH-BA \approx 2H-BA > 2H4N-BA > 2H5N-BA > 4H3N-BA (complejos 1 :1)

Los resultados presentados en la tabla 6.4, muestran diferencias entre los valores medidos para las constantes de reacción entre los distintos compuestos y el radical $\cdot\text{OH}$. Estas diferencias, no obstante, no son mayores al 40% entre los sustratos más reactivos y menos reactivos. En todos los casos los valores de las constantes muestran que la reacción se encuentra bajo un control muy cercano al difusional, es decir, la velocidad la reacción está prácticamente limitada por la rapidez con la se encuentran los reactivos.

6.4 Conclusiones

* Los estudios de equilibrio ácido base realizados para los compuestos en ausencia de hierro muestran que, en el rango de pH utilizado en los procesos tipo-Fenton, las formas libres de los ácidos presentan dos especies predominantes, la totalmente protonada y la resultante de la pérdida

de un protón en el grupo carboxilo. En estas condiciones, a excepción de 4H3N-BA, la mayor parte se encuentra bajo la forma ionizada.

*Existe una marcada influencia de la naturaleza y la posición de los sustituyentes en los valores de pKa. La ubicación de un grupo OH adyacente a un COOH, favorece la deprotonación por formación de un puente hidrógeno intramolecular, lo que se traduce en una disminución del pKa. El grupo nitro actúa sustractor de electrones, esto estabiliza la carga negativa producto de la pérdida del protón y por lo tanto, se observe un pKa menor en los ácidos que poseen estos grupos que en aquél que no los tiene (2H-BA),.

* A excepción de 4H3N-BA, los sustratos estudiados forman complejos coloreados con Fe(III). Los ácidos nitrados forman complejos con coloración rojiza, mientras que los no nitrados generan complejos de color violáceo.

* La comparación de las estructuras químicas de las sustancias modelo indica que la formación de complejos estables requiere la presencia de grupos hidroxilo en posición orto respecto del carboxilo, participando ambos en la complejación. Los sustituyentes que no forman parte de la unión al Fe(III), tienen un efecto inductivo que influye en la energía de la banda de absorción de transferencia de carga. Comparando con el 2H-BA, el OH y el NO₂ corren la banda hacia el UV. Este efecto es más notorio para el grupo nitro.

*Dependiendo de las condiciones, los ácidos 2H5NBA y 2H4NBA pueden formar complejos, con estequiometría 1:1 o 2:1, esto se pone evidencia por el aumento de absorción que se registra luego de alcanzar la relación 1:1 para estos ácidos mientras que para los ácidos no nitrados se observa un valor de absorbancia constante.

* El estudio espectral de soluciones férricas de los 2-HO derivados del ácido benzoico no muestra cambios significativos en el rango de pH comprendido entre 2 y 4, sugiriendo que los complejos férricos no experimentan reacciones ácido base en ese rango de pH.

*Si bien hay diferencias en las constantes medidas, entre los sustratos más reactivos y menos reactivos estas diferencias no son mayores al 40%. Los valores de las constantes indican que las reacciones de todos los compuestos con el radical ·OH son controladas difusionalmente.

6.5 Bibliografía

- [1] International Polymer Science and Technology 3 (1976) 93.
- [2] Food and Cosmetics Toxicology, Volume 17, Supplement 1, December 1979, Pages 715-722
17 (1979) 715-722.
- [3] A. Goi, Y. Veressinina, M. Trapido, Chemical Engineering Journal 143 (2008) 1-9.
- [4] F. Benoit-Marquié, A.B. Edith Puech-Costes, E. Oliveros, M.-T. Maurette, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 108 (1997) 65-71.
- [5] A. Di Paola, V. Augugliaro, L. Palmisano, G. Pantaleo, E. Savinov, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 155 (2003) 207-214.
- [6] M. Garrido, I. Lázaro, M.S. Larrechi, F.X. Rius, Analytica Chimica Acta 515 (2004) 65-73.
- [7] M. Blanco, A.C. Peinado, J. Mas, Analytica Chimica Acta 544 (2005) 199-205.
- [8] M. Garrido, M.S. Larrechi, F.X. Rius, R. Tauler, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 76 (2005) 111-120.
- [9] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, Critical Reviews in Environmental Science and Technology 36 (2006) 1-84.
- [10] J.J. Pignatello, Environ. Sci. Technol. 26 (1992) 944-951.
- [11] J.J. Pignatello, D. Liu, P. Huston, Environmental Science & Technology 33 (1999) 1832-1839.
- [12] F.S. García Einschlag, L. Carlos, A.L. Capparelli, Chemosphere 53 (2003) 1-7.
- [13] Y. Kamaya, Y. Fukaya, K. Suzuki, Chemosphere 59 (2005) 255-261.
- [14] Merck, The Merck Index, 14th ed., John Wiley & Sons, 2006.
- [15] G.E. Dunn, T.L. Penner, Canadian Journal of Chemistry/ 45 (1967) 1699-1706.
- [16] J.D. Chanley, E. Feageson, Journal of the American Chemical Society 78 (1956) 2237-2241.
- [17] V.M. Nurchi, T. Pivetta, J.I. Lachowicz, G. Crisponi, Journal of Inorganic Biochemistry 103 (2009) 227-236.
- [18] R. Aydın, U. Özer, N. Türkel, Turkish Journal of Chemistry 21 (1997) 428-436.
- [19] N. Hirayama, T. Kuwamoto, Analytical Chemistry 65 (1993) 141-147.
- [20] K.S. Lee, D.W. Lee, Anal. Chem. 46 (1974) 1903-1908.
- [21] R. Leyva Ramos, L.G. Velázquez Vargas, J. Mendoza Barrón, R.M. Guerrero, Journal of the Mexican Chemical Society 46 (2002) 159-166.
- [22] J.H. Yoe, A.L. Jones, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16 (1944) 115-115.
- [23] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, Fundamentos de química analítica, Volumen 2, 4º Edición ed., Reverte, 1997.

Capítulo 7. Tratamiento de los derivados del ácido benzoico por procesos tipo Fenton

"...Avicena recomendaba un método infalible, que ya Galeno había propuesto..."

Umberto Eco (El nombre de la rosa)

7.1 Introducción

Los derivados del ácido benzoico tienen una persistencia variable en el medio ambiente. Su toxicidad también es variable dependiendo del compuesto del que se trate, pero su amplio uso y gran variedad aplicaciones los hacen compuestos presentes extensamente en efluentes urbanos e industriales. Por ello es necesario plantear una estrategia de purificación efectiva para aguas contaminadas con estas sustancias. El estudio de sistemas tipo Fenton, con concentraciones catalíticas de hierro es de interés debido a que el uso de concentraciones de sales férricas bastante bajas (alrededor de 100 veces menores que $[H_2O_2]$), reduce de manera importante el volumen de barros producidos.

En este capítulo se estudiará la degradación de los compuestos presentados en el capítulo 6 utilizando $Fe(III)$ y H_2O_2 , sin aporte de energía externo. Asimismo, se presenta un análisis de los intermediarios de degradación de cada sustrato con el objeto de identificar las especies asociadas a los fenómenos autocatalíticos.

7.2 Materiales y métodos

7.2.1. Reactivos

Los compuestos empleados en los experimentos fueron los ácidos 2,4-dihidroxibenzoico -2,4DH-BA- ($\geq 98\%$, Fluka), 2-hidroxi-5-nitrobenzoico -2H5N-BA- (98%, Aldrich), 4-hidroxi-3-nitrobenzoico -4H3N-BA- (98%, Aldrich), 2-hidroxi-4-nitrobenzoico -2H4N-BA- (97%, Aldrich), 4-nitrocatecol (97%, Sigma-Aldrich), H_2O_2 (perhydrol 30%, Merck), H_2SO_4 (98%, Merck), HClO_4 (71%, Merck), NaOH (99%, Merck), FeCl_3 (anhidro 99%, Sigma), $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98%, Aldrich) y $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (cloruro $< 0.01\%$, Aldrich). Acetonitrilo grado HPLC-ACN-(Merck). En los ensayos realizados para evaluar el carácter reductor de Fe(III) se utilizaron los ácidos 2,3,4-trihidroxibenzoico (97%, Aldrich), Acido 2,4,5-trihidroxibenzoico (Discovery^{CPR}, Aldrich), Acido 2,4,6-trihidroxibenzoico monohidratado ($> 90\%$, Aldrich), Acido 2,3-dihidroxibenzoico (99%, Aldrich), Acido 2,5-dihidroxibenzoico ($> 98\%$, Fluka), Acido 2,6-dihidroxibenzoico (98%, Aldrich), Acido 3,4-dihidroxibenzoico (Discovery^{CPR}, Aldrich). También se evaluó el poder reductor de los compuestos Hidroquinona ($> 99\%$, Aldrich), Catecol ($\geq 99\%$ powder, Sigma-Aldrich), 4-nitrocatecol (97%, Aldrich).

Las distintas fases móviles utilizadas en las corridas cromatográficas se prepararon empleando Acetonitrilo (ACN) CH_3CN (Calidad HPLC, Merck), Trietilamina (TEA) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (100%, J.T.Baker) y H_3PO_4 (85% en H_2O , Aldrich)

El aire analítico fue suministrado por AGA. Las soluciones se prepararon utilizando agua purificada Milli-Q (Millipore). Las soluciones de Fe(III) fueron utilizadas inmediatamente después de ser preparadas con el fin de evitar la precipitación de Fe(III).

7.2.2. Determinaciones Analíticas

7.2.2.1. Espectrofotometría UV/Vis y métodos colorimétricos

Las mediciones espectrofotométricas se realizaron empleando el equipo descrito en el capítulo 2. También se utilizó un espectrofotómetro UV/Vis de simple haz HP 8452 con arreglo de diodos y ancho de rendija de 2 nm. La figura 7.1 muestra una imagen del equipo simple haz empleado.



Figura 7.1. Equipo de simple haz utilizado para medidas espectrofotométricas

Las determinaciones de H_2O_2 y de $Fe(II)$ se realizaron colorimétricamente como se detalla en el capítulo 2.

7.2.2.2 HPLC

La cuantificación de los sustratos en las mezclas de reacción se realizó por HPLC utilizando un instrumento Shimadzu (módulo distribuidor de solventes LC-20AT, degasificador on line DGU-20A5, detector con arreglo de diodos SPD M20A, horno para columna CTO-10 A5 VP, autosampler SIL-20AAT) equipado con una columna Alltech Prevail Organic Acid 5 (RP-C18 150mm long x 4.6 mm d.i.). La temperatura de la columna se mantuvo a 25 °C. Las fases móviles fueron preparadas mezclando diferentes proporciones de ACN con un buffer acuoso. Inicialmente se realizaron las corridas cromatográficas empleando la fase móvil utilizada en los ensayos de degradación de NBE: 40/60 v/v acetonitrilo/buffer acuoso a pH 3 (11mM H_3PO_4 y 6.4 mM de trietilamina). Estas condiciones no resultaron adecuadas para los compuestos estudiados en este capítulo, los picos observados para los distintos ácidos resultaron muy anchos y presentaron un efecto de coelución más o menos notorio según el compuesto analizado y sus tiempos de retención fueron muy bajos. Con el fin de paliar estos inconvenientes, por un lado, se empleó una columna cromatográfica especial para la separación de ácidos orgánicos (Alltech Prevail Organic Acid), y por otro se cambió la fase móvil. Esta modificación en la fase móvil se realizó con el objetivo de disminuir el pH y aumentar la proporción de TEA. La variación del valor de pH permite ajustar la selectividad de la columna. La disminución del pH suprime progresivamente la ionización de los grupos carboxilos haciendo al analito más hidrofóbico, lo que da la posibilidad de eluir el compuesto a tiempos de retención

mayores y cambiar la posición respecto de otros picos, lo que mejora la resolución. El aumento en la proporción de TEA está relacionado a la interacción con la fase estacionaria, la que está formada por partículas de sílice modificadas con hidrocarburos saturados. Una columna C-18, es aquella en que la resina empleada posee una cadena de 18 carbonos ($[\text{SiO}_2]-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$). Las moléculas de analito se retienen en virtud de las interacciones que se establecen con la sílice modificada (la partícula y la cadena hidrocarbonada). En el caso de los ácidos estudiados, debido a que presentan un anillo altamente hidrofóbico y grupos hidrofílicos (carboxilo e hidroxilo), el reparto puede darse por dos tipos de interacciones diferentes. El aumento en la proporción de TEA, compuesto de muy baja polaridad, provoca un tapizado de la fase estacionaria en las zonas de mayor hidrofobicidad. Este efecto limita la interacción de la molécula con la matriz de la fase estacionaria a un solo tipo de proceso, mejorando la selectividad y aumentando la resolución de la medida, hecho que se ve reflejado en la minimización del coqueo de picos en el cromatograma. Con estos fundamentos se preparó la fase móvil empleando distintas proporciones de ACN y buffer acuoso a pH 2 (44mM H_3PO_4 y 13mM de trietilamina). Dependiendo de la composición de la mezcla a analizar, se ajustaron las condiciones de corrida debido a las diferencias en el comportamiento cromatográfico de los sustratos. Se utilizaron dos fases móviles compuestas por 10/90 y 25/75 (v/v) ACN/ buffer acuoso. La velocidad de flujo fue 1 mL min^{-1} .

7.2.2.3 Determinación de Carbono orgánico total (TOC)

La evolución del TOC determinada con el equipamiento descrito en la sección 2.2.2.5. del capítulo 2.

7.2.2.4. HPLC-MS

Los análisis de LC-MS se llevaron a cabo con un cromatógrafo ThermoFinnigan Surveyor MSQ, equipado con una interfaz de ionización por electro spray (ESI), un analizador cuadrupolar y un detector de arreglo de diodos. Se utilizó una columna Brige shield RP 18 de fase reversa C18 (4 mm d.i. x 12.5 mm longitud). Los análisis fueron realizados usando la interfaz ESI en modo negativo, un voltaje de 2.5 kV en el spray y 60 V en el fragmentador (cono). La temperatura en el capilar del spray fue 550°C . Se usó N_2 como gas nebulizador. Como fase móvil se empleó una mezcla 20/80 v/v de acetonitrilo/ácido fórmico (0.1% p/v) a un flujo de 0.5 mL min^{-1} . El volumen de inyección fue $10 \mu\text{L}$. El rango de masa analizado por el espectrómetro de masas fue de 50 a 400 uma. El rango de longitud de onda de los espectros UV-Vis registrados por el detector de arreglo de diodos fue de 200 a 500 nm. La identificación de los compuestos fue realizada por comparación de espectros de masa y tiempos de retención con los correspondientes estándares. Para eliminar posibles precipitados se filtró cada muestra empleando filtros de nylon ($0.22 \mu\text{m}$). Se accedió a la

utilización de este equipo en el marco de una colaboración con el Equipe Photobiologie, Environnement et Photochimie de la Universidad Paul Sabatier, Toulouse, Francia, que permitió una estadia en el Laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique de esta universidad.

En la figura 7.2 se presenta una imagen del equipo utilizado



Figura 7.2. Equipamiento utilizado en las determinaciones HPLC-MS

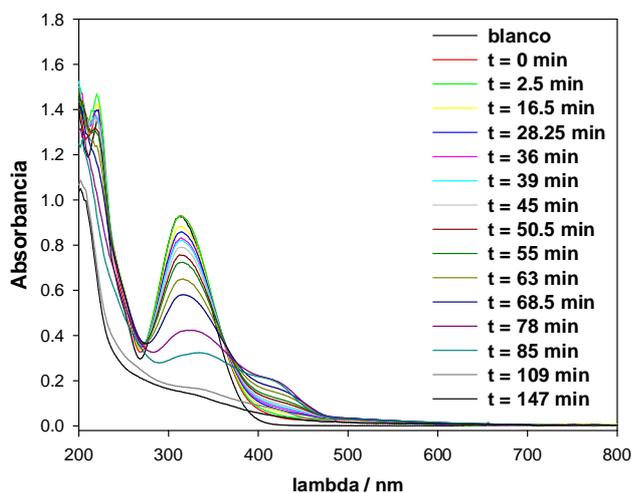
7.3 Estudios cinéticos

7.3.1. Condiciones experimentales

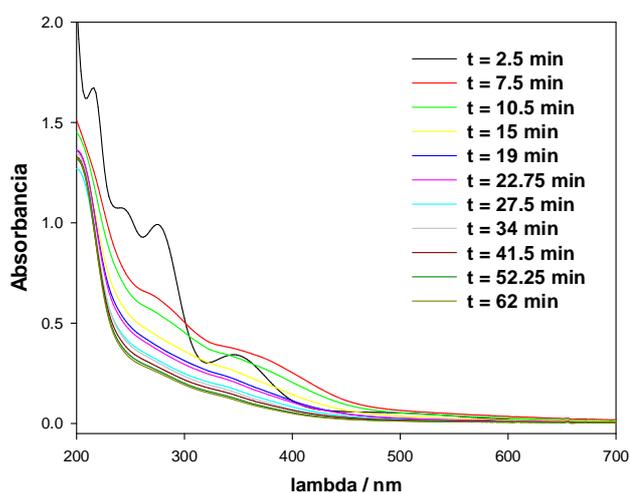
Se realizaron experimentos tipo batch a 24 ± 2 °C en un reactor de 200 mL cubierto con una hoja de aluminio para evitar los efectos de la luz ambiental. El pH inicial de los ensayos fue 3.0. Durante las corridas, se observa un pequeño decrecimiento hasta valores cercanos a 2.6, seguido de un aumento hasta un valor final de 2.8. Las concentraciones iniciales de los sustratos, Fe(III) y H_2O_2 variaron de 0.25 a 2.3 mM, de 0.1 a 1.0 mM y de 2.0 a 8.0 mM, respectivamente. El peróxido de hidrógeno fue agregado inmediatamente antes del comienzo de cada corrida experimental. Todos los ensayos se realizaron bajo agitación continua y burbujeo de aire.

7.3.2. Resultados y discusión

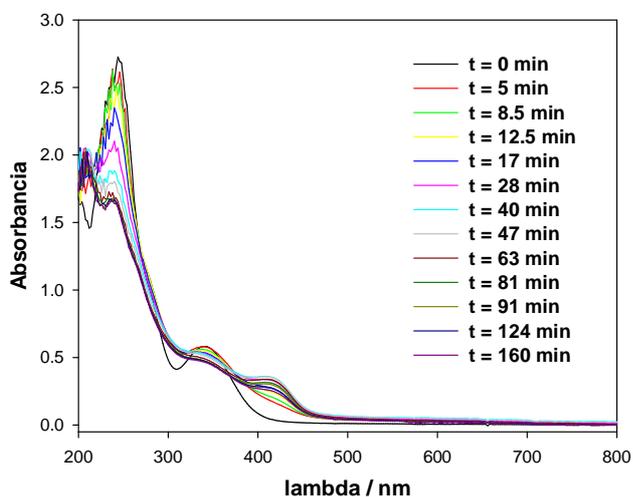
Una vez caracterizados, los compuestos presentados en el capítulo 6, fueron sometidos a degradación en sistemas tipo-Fenton. En la figura 7.3 se muestra la evolución temporal de los espectros de absorción para ensayos representativos de los distintos ácidos en presencia de Fe(III) y H₂O₂.



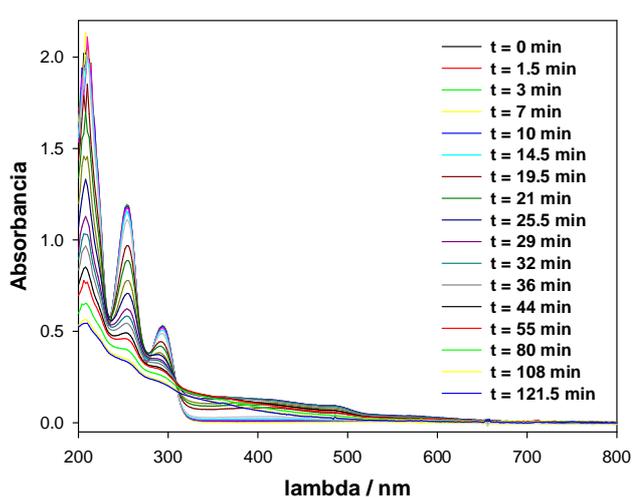
a)



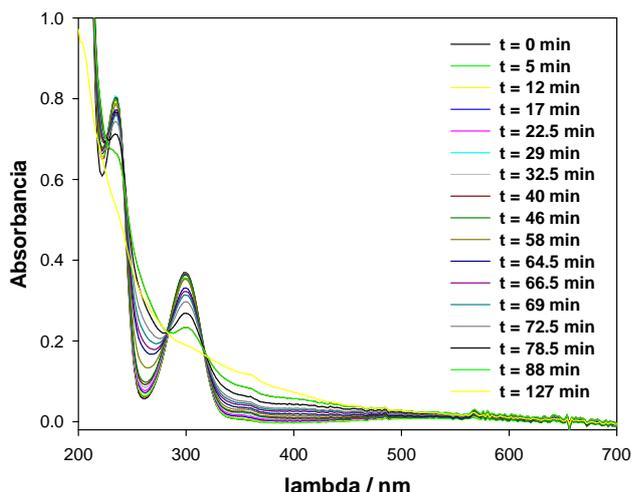
b)



c)



d)



e)

Figura 7.3. Evolución temporal de los espectros en la degradación de los sustratos tratados mediante un proceso Fenton-like. a) 2H5N-BA b) 2H4N-BA c) 4H3N-BA d) 24DH-BA e) 2H-BA

Las condiciones empleadas en cada caso fueron:

a) 2H5N-BA ($[S]_0=1,0 \times 10^{-3} \text{M}$, $[\text{Fe(III)}]_0= 1 \times 10^{-4} \text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=5,2 \times 10^{-3} \text{M}$, $t^\circ= 23,5^\circ\text{C}$)

b) 2H4N-BA ($[S]_0=1,2 \times 10^{-3} \text{M}$, $[\text{Fe(III)}]_0= 3 \times 10^{-4} \text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=7,7 \times 10^{-3} \text{M}$, $t^\circ= 20,0^\circ\text{C}$)

c) 4H3N-BA ($[S]_0=2,0 \times 10^{-3} \text{M}$, $[\text{Fe(III)}]_0= 2 \times 10^{-4} \text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=5,2 \times 10^{-3} \text{M}$, $t^\circ= 24,0^\circ\text{C}$)

d) 24DH-BA ($[S]_0=1,0 \times 10^{-3} \text{M}$, $[\text{Fe(III)}]_0= 1 \times 10^{-4} \text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=5,2 \times 10^{-3} \text{M}$, $t^\circ= 19,5^\circ\text{C}$)

e) 2H-BA ($[S]_0=1 \times 10^{-3} \text{M}$, $[\text{Fe(III)}]_0= 1 \times 10^{-4} \text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=5,2 \times 10^{-3} \text{M}$, $t^\circ= 17,0^\circ\text{C}$)

Con el fin de realizar un estudio comparativo, se realizaron ensayos de degradación para los cinco compuestos bajo las mismas condiciones de reacción: $[S]_0 = 1,0 \times 10^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5.2 \times 10^{-3} \text{M}$, $[\text{Fe(III)}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{M}$, pH 3.0, $T=25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Los perfiles normalizados de concentraciones para los sustratos y para el peróxido de hidrógeno por procesos tipo-Fenton se presentan en la Figura 7.4.

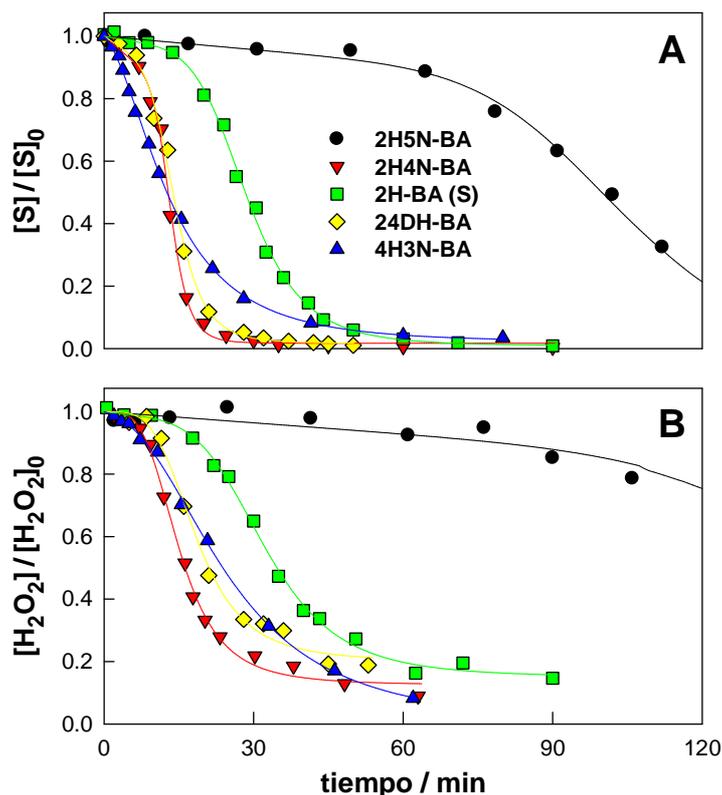


Fig. 7.4. Perfiles de concentración normalizados obtenidos en procesos tipo Fenton térmicos (A) Sustratos modelo. (B) H_2O_2 .; las líneas fueron graficadas ajustando con la ecuación (3.15)

Las cinéticas son fuertemente dependientes de la naturaleza del sustrato y, salvo para el compuesto 4H3N-BA, los demás sustratos presentan perfiles autocatalíticos con forma de S-invertida. En las escalas de tiempo analizadas, los reactivos se agotan totalmente (Figura 7.3.A) mientras que el aditivo no se consume completamente (Figura 7.3.B). Cabe aclarar que la figura 7.3.A se presenta en una escala temporal adecuada para una mejor comparación de los perfiles. Esta escala es menor a la analizada, en la cual 2H5N-BA se consume completamente. Asimismo, en todos los casos, los valores de TOC disminuyen menos de un 15% del valor inicial ^[1, 2]. Comportamientos similares respecto del H_2O_2 residual y de las bajas reducciones en los valores de TOC han sido observados en otros sistemas tipo-Fenton y pueden atribuirse a la formación de complejos estables de Fe(III) que inhiben la producción de Fe(II). Este comportamiento puede ser explicado teniendo en cuenta la formación de carboxiderivados alifáticos (como ácido oxálico) que forman complejos de Fe(III) altamente estables bloqueando el ciclo redox del hierro en estos sistemas. ^[2, 3].

El análisis de los perfiles temporales muestra que, a pesar de que las estructuras químicas de los sustratos están estrechamente relacionadas, las cinéticas de degradación varían notablemente. Tal como se discutió en el capítulo 2, el comportamiento autocatalítico en los

sistemas Fenton es debido a la formación de intermediarios capaces de reducir especies de Fe(III), contribuyendo entonces al reciclado de hierro ^[4, 5]. Las etapas asociadas a este comportamiento pueden representarse como ^[5-10]



De este modo, las cinéticas de degradación a tiempos cortos son lentas durante las primeras etapas ya que la velocidad de reducción de Fe(III) está limitada por el bajo valor de k_2 (reacción [2.2], capítulo 2). A medida que avanza la degradación, la acumulación de intermediarios reductores hace que las reacciones del tipo 7.1 gobiernen la cinética y el proceso entra en la fase rápida.

El análisis de los perfiles de HPLC normalizados con la ecuación presentada en el capítulo 3 (Eq.3.15) muestra que, en los sistemas tipo- Fenton, las “velocidades iniciales aparentes” varían entre 1.43×10^{-3} (2H5N-BA) y 1.70×10^{-2} (4H3N-BA) min^{-1} . Asimismo, los “tiempos medios aparentes” varían entre 13.6 (2H4N-BA) y 104.5 (2H5N-BA) min. Tendencias similares se observan para los perfiles de H_2O_2 .

En la tabla 7.1 se muestran los valores de los cuatro parámetros característicos para los perfiles cinéticos presentados en la figura 7.4

Tabla 7.1. Parámetros cinéticos para los compuestos modelo calculados con la ecuación (3.15)

Compuesto	a	b	C	D
2H5N-BA	0.0014 ± 0.0003	104 ± 2	7.4 ± 0.7	0.00 ± 0.02
2H4N-BA	0.014 ± 0.003	13.6 ± 0.3	7.3 ± 0.9	0.02 ± 0.01
4H3N-BA	0.016 ± 0.005	16 ± 1	1.92 ± 0.08	0.05 ± 0.02
24DH-BA	0.011 ± 0.004	14.7 ± 0.5	5.2 ± 0.6	0.02 ± 0.01
2H-BA	0.003 ± 0.001	29.1 ± 0.6	5.2 ± 0.3	0.01 ± 0.01

Aunque las estructuras químicas de los sustratos están estrechamente relacionadas las escalas de tiempo son marcadamente diferentes. El análisis comparativo entre los perfiles de decaimiento de los diferentes sustratos muestra que, en las primeras etapas del proceso de degradación, el orden de reactividad aproximado para los sistemas tipo-Fenton es el siguiente:



Curiosamente, el compuesto que mayor velocidad inicial de degradación presenta en las condiciones ensayadas es el 4H3N-BA. Este comportamiento no se correlaciona con la reactividad de cada sustrato frente a los HO· puesto que los ensayos de competencia presentados en el capítulo 6 mostraron que su constante bimolecular de velocidad es la menor entre los sustratos analizados.

De los resultados presentados se desprende claramente que las importantes diferencias observadas en las cinéticas de degradación no pueden ser correlacionadas con las diferencias de reactividad de los diferentes sustratos frente a los radicales HO· (tal como se esperaría por ejemplo para sistemas UV/H₂O₂).

7.4 Intermediarios y productos

Como se mencionó en la sección anterior la aceleración del proceso es debida a la formación de intermediarios capaces de reducir el Fe(III). A pesar de que las estructuras químicas de los sustratos estudiados en este capítulo están relacionadas, las cinéticas de degradación son diferentes. Este comportamiento sugiere que los intermediarios de reacción no son los mismos, o bien, que se forman en escalas de tiempo distintas o en proporciones diferentes para cada compuesto. En esta sección se presentan los estudios realizados con el objeto de identificar, para cada sustrato, los productos de reacción relacionados al aumento en la velocidad de degradación del compuesto de partida y encontrar una relación estructural entre ellos que permita asociarlos a la reducción de Fe(III).

7.4.1 Identificación de intermediarios y productos

7.4.1.1. Condiciones experimentales

Las muestras se prepararon como se explicó en la sección 7.3.1 y se analizaron por HPLC como se indicó en la sección 7.2.2.2. Posteriormente fueron procesadas por HPLC-MS con el fin de determinar los intermediarios de la oxidación de los sustratos a distintos tiempos y así identificar productos responsables de la transición a la fase rápida. Cabe destacar que, en los experimentos de HPLC/MS, tanto el catecol como la hidroquinona no fueron detectados bajo la relación m/z esperada en condiciones de modo negativo (m/z=109), sino que los picos correspondientes a estos compuestos presentan una relación compatible con sus dímeros (m/z=217). Se realizaron corridas cromatográficas con los compuestos puros e inyecciones directas (sin pasar por la columna ni el cromatógrafo líquido) y, en ambos casos, se observó el mismo valor de m/z. Esto sugiere que la dimerización de estas sustancias ocurre en el detector.

7.4.1.2. Resultados y discusión

A continuación se describen los resultados obtenidos con cada uno de los sustratos estudiados

*Acido 4-hidroxi-3-nitrobenzoico

El perfil cinético de degradación de 4H3N-BA se muestra en la figura 7.5.

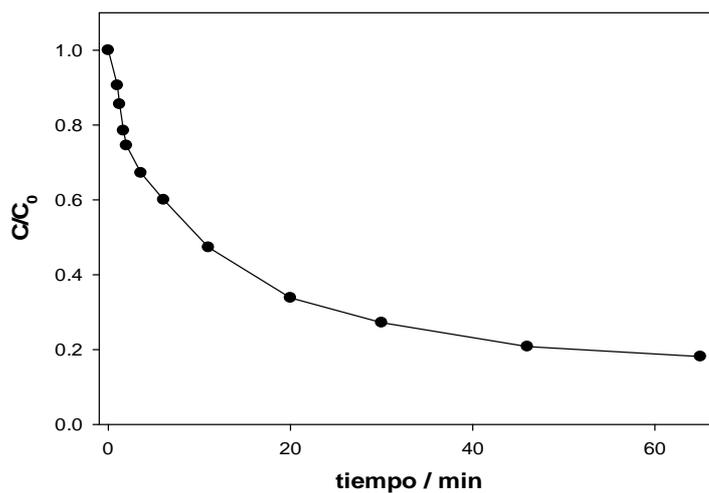


Figura 7.5. Perfil cinético de degradación de 4H3N-BA

En la figura 7.6 y 7.7 se presentan los cromatogramas obtenidos en la degradación del 4H3N-BA a tiempo=0 y a los 45 minutos de iniciada la reacción. También se muestran las estructuras adjudicadas a cada pico con su masa correspondiente. Además en la figura 7.7 se observan los espectros de los intermediarios encontrados.

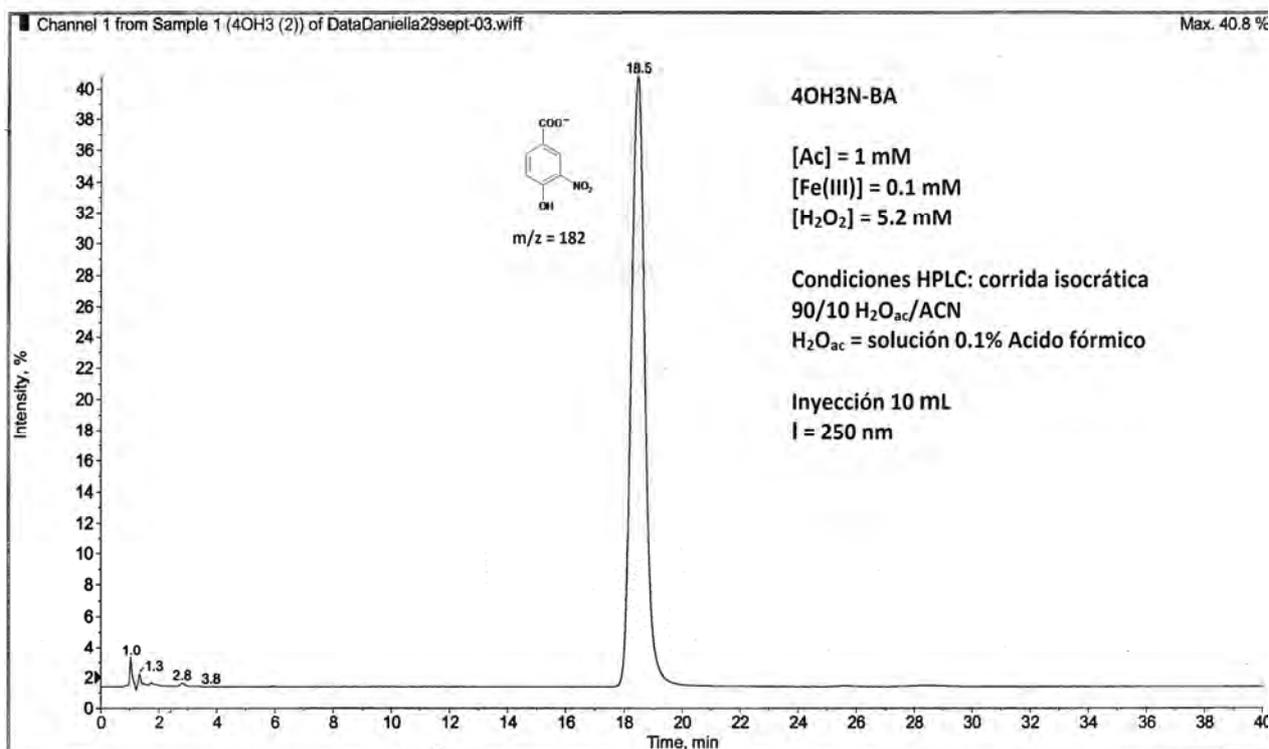


Figura 7.6. Cromatograma para t=0 en la degradación de 4H3N-BA

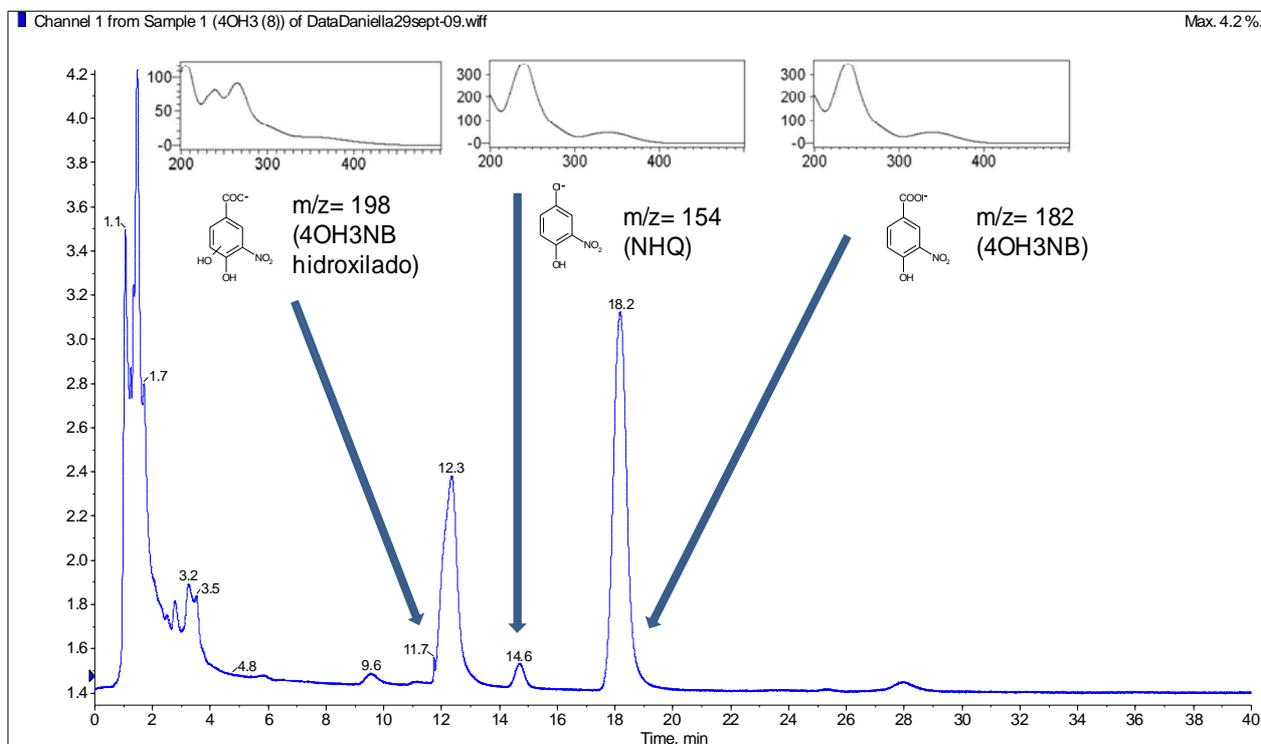
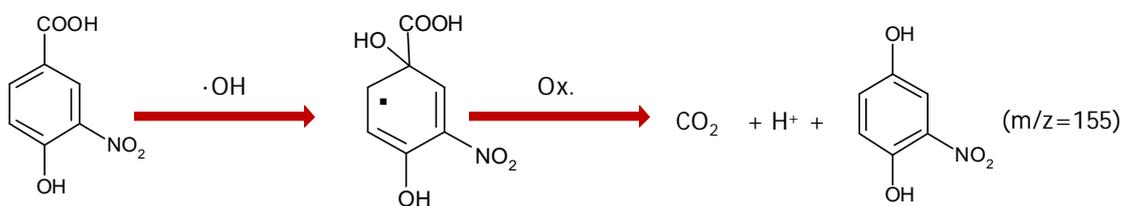


Figura 7.7. Cromatograma para t=45 minutos en la degradación del 4H3N-BA .

El análisis de las medidas realizadas con HPLC-MS indica que la detección del primer intermediario coincide con el inicio de la aceleración en la degradación del compuesto de partida es decir a los 50 segundos de iniciada la reacción. El espectro UV-Vis y la relación $m/z=154$ coinciden con los correspondientes a la nitrohidroquinona (en adelante NHQ). Los tiempos en los que aparece este intermediario coinciden con el comienzo de la fase rápida. Posteriormente se observan otros productos de aparición más tardía. Estos resultados sugieren que, el intermediario reductor de Fe(III) responsable de la autocatálisis se forma tempranamente, como producto primario de la hidroxilación del 4H3N-BA, siendo el ataque del radical $\cdot\text{OH}$ en posición ipso respecto al carboxilo (esquema 7.1.)



(esquema 7.1)

A tiempos más largos se detectan productos de hidroxilación primaria en otras posiciones del anillo. Esos productos comienzan a formarse después de iniciada la fase rápida de degradación de 4H3N-BA.

*Acido 2-hidroxi-5-nitrobenzoico

En la figura 7.8 se muestra el perfil cinético de degradación del 2H5N-BA obtenido en las siguientes condiciones: $[\text{Ac}]_0=1,0 \times 10^{-3}\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=1 \times 10^{-4}\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=5,2 \times 10^{-3}\text{M}$, $t^\circ=23,5^\circ\text{C}$

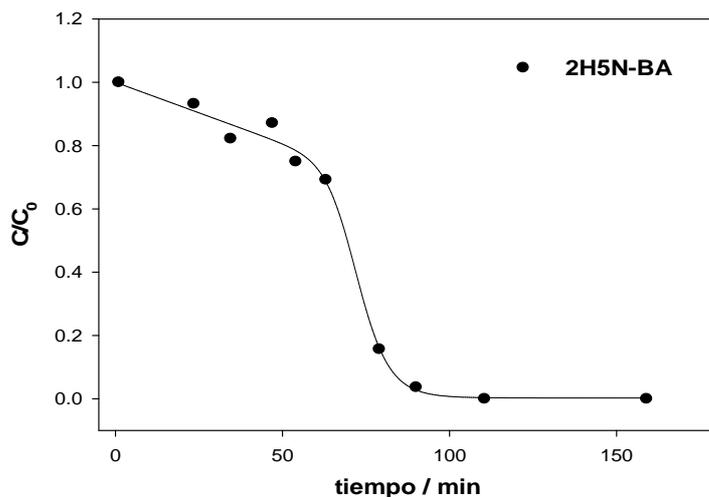


Figura 7.8. Perfil cinético de degradación de 2H5N-BA

En las figuras 7.9. y 7.10 se muestran los cromatogramas obtenidos en el estudio de degradación del 2H5N-BA a tiempo=0 y a los 65 minutos, con las masas y estructuras adjudicadas a los distintos picos.

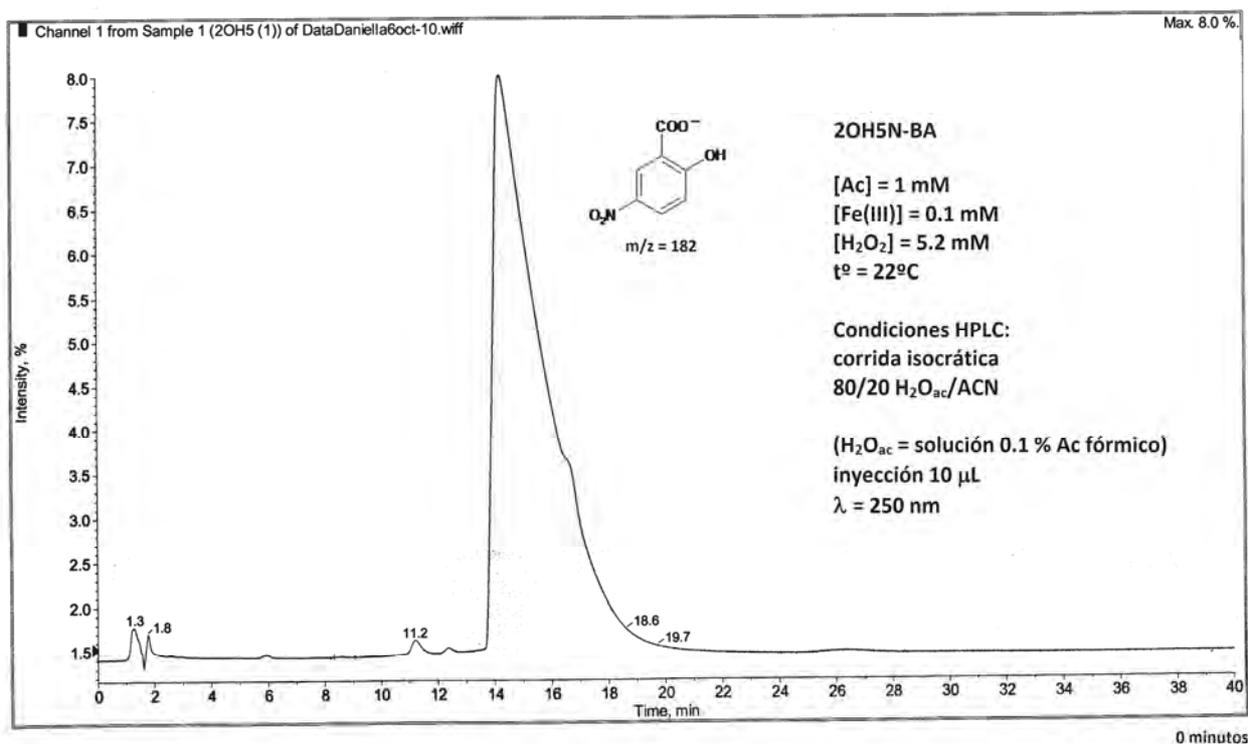


Figura 7.9. Cromatograma para t=0 en la degradación de 2H5N-BA

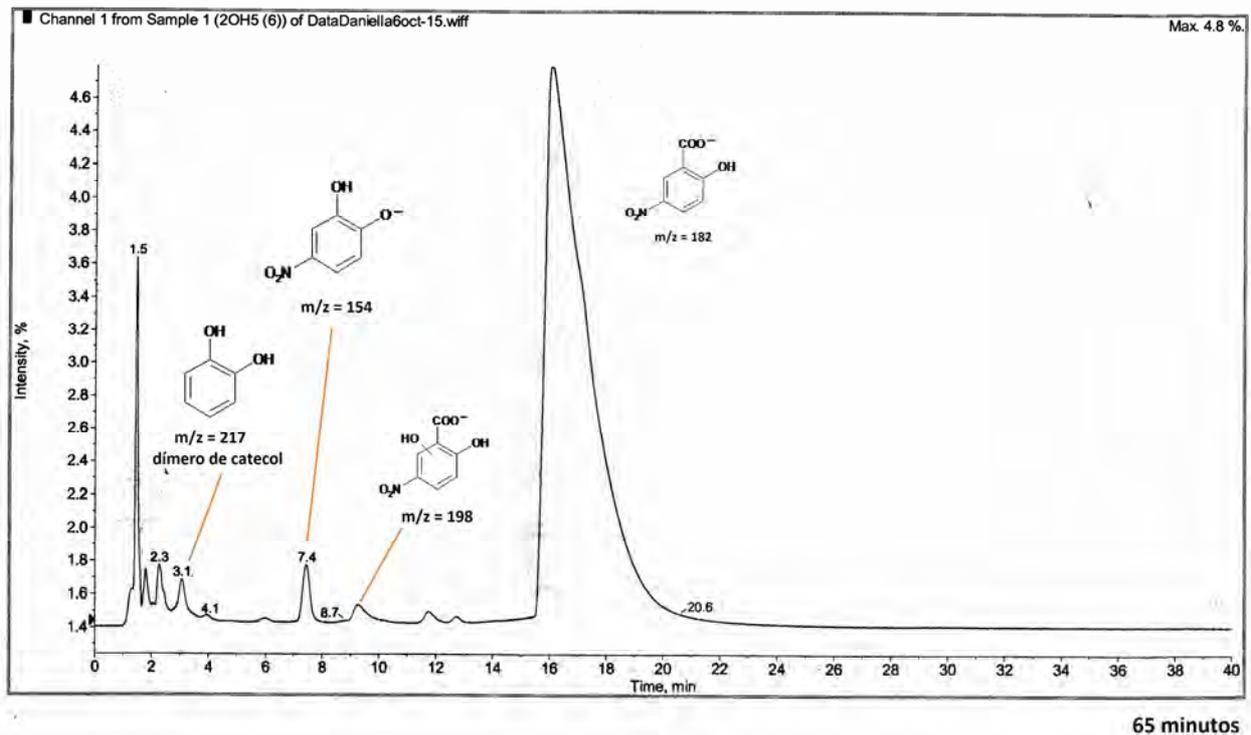
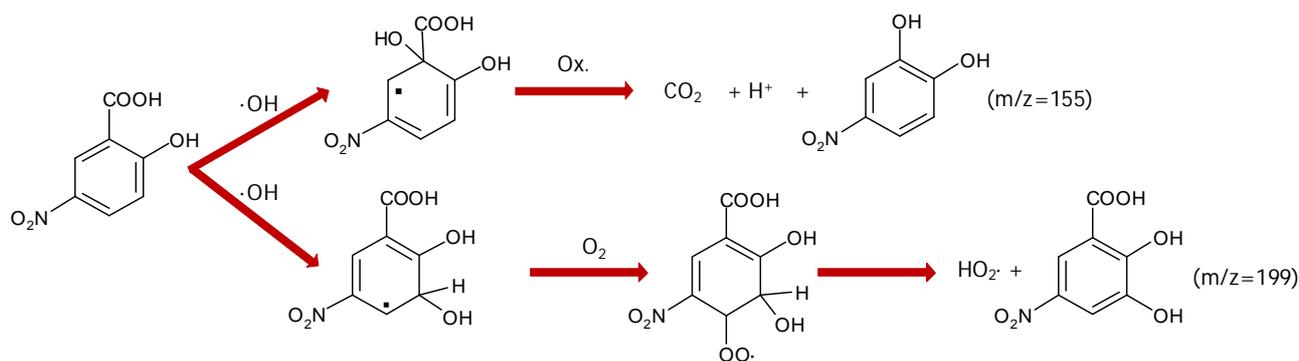


Figura 7.10. Cromatograma para $t=65$ en la degradación de 2H5N-BA

Los resultados de los espectros de masas muestran, en estadios tempranos de reacción, un pico cuya relación m/z es $=198$, coincidente con el valor del Nitrocatecol (a partir de ahora será simbolizado como NCat). También se observa un pico pequeño de $m/z = 217$ (la misma relación carga/masa que los dímeros de HQ o catecol). A los tiempos de reacción correspondientes a esta medida, el perfil cinético se encuentra en la fase lenta, por lo que los dos intermediarios detectados no son responsables de aceleración en la degradación del 2OH5N-BA. El inicio de la aceleración ($t=65$ min) coincide con la aparición de un pico de $m/z=198$, que corresponde a la masa del compuesto de partida hidroxilado. Estos resultados sugieren que la autocatálisis está provocada por alguno de los isómeros dihidroxinotrobenzoico, posiblemente el ácido 2,3-dihidroxi-5-nitrobenzoico, que es el único isómero que presenta los OH en posición orto, configuración estructural de reductores reportados en literatura^[11, 12] En el esquema 7.2 se propone un mecanismo para la degradación de 2H5N-BA en estos sistemas.



(esquema 7.2)

La vía de ataque ipso al COOH por parte del radical $\cdot\text{OH}$ parece estar favorecida respecto a la hidroxilación de las posiciones libres del anillo, puesto que el 4NCat se forma a tiempos más cortos que el 2H5N-BA hidroxilado. La detección de un compuesto compatible con el catecol a tiempos tempranos puede deberse a la descomposición del 4NCat producido en los estadios iniciales. El análisis de los resultados sugiere que la segunda vía propuesta en el esquema 7.2, sería la responsable de la aceleración del proceso.

* Acido 2-hidroxi-4-nitrobenzoico

En la figura 7.11 se muestra el perfil cinético de degradación del 2H4N-BA

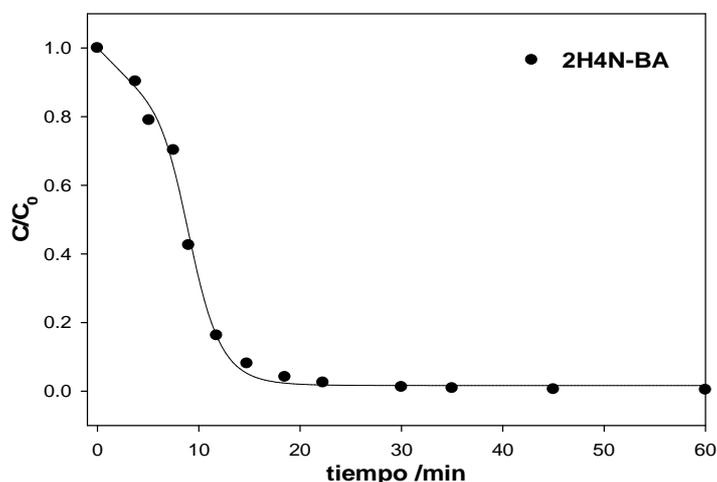


Figura 7.11. Perfil cinético de degradación de 2H4N-BA

En las figuras 7.12. y 7.13 se muestran los cromatogramas correspondientes al 2H4N-BA a tiempo=0 y a un tiempo de 1 minuto, con las masas y estructuras adjudicadas a los distintos picos.

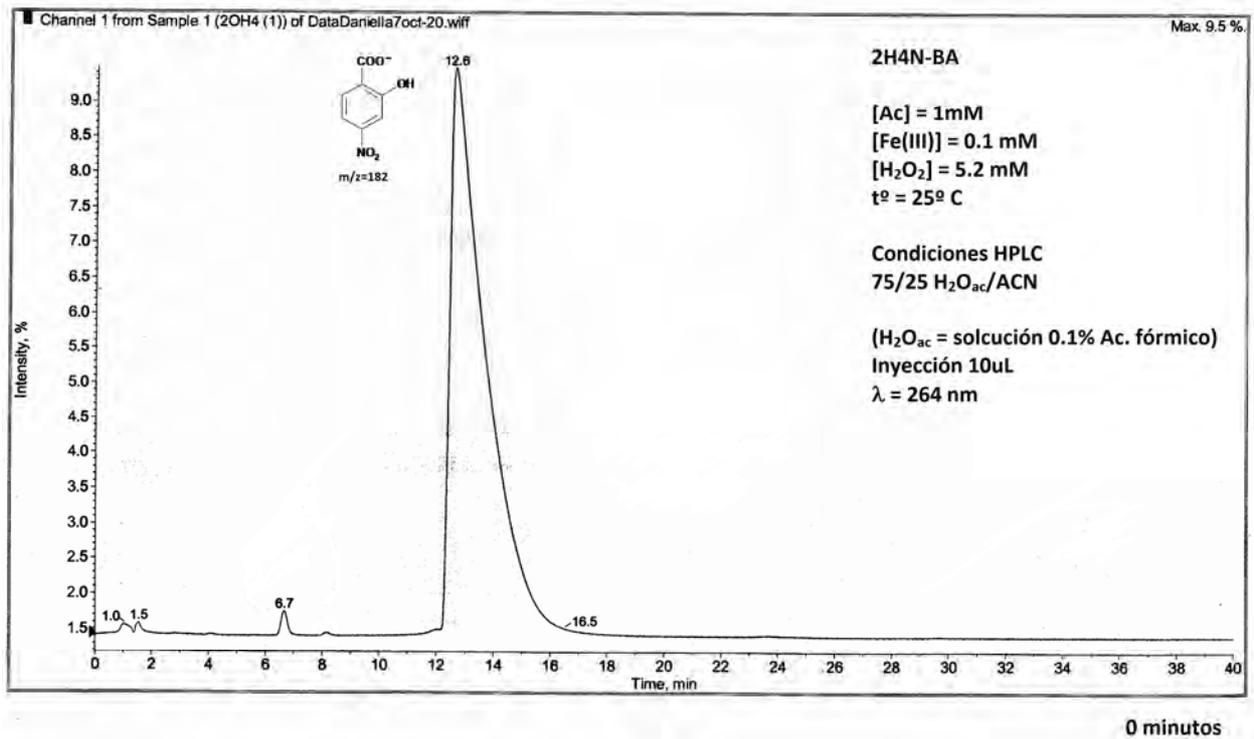


Figura 7.12. Cromatograma para t=0 en la degradación de 2H4N-BA

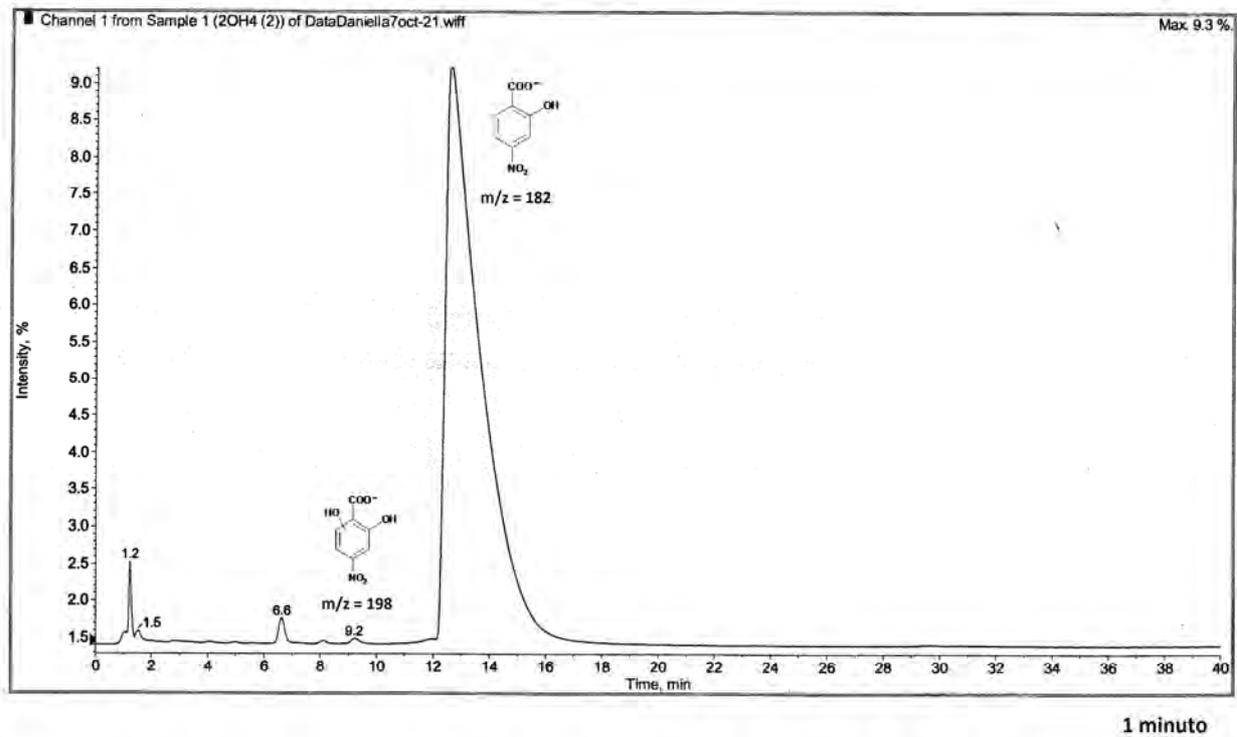
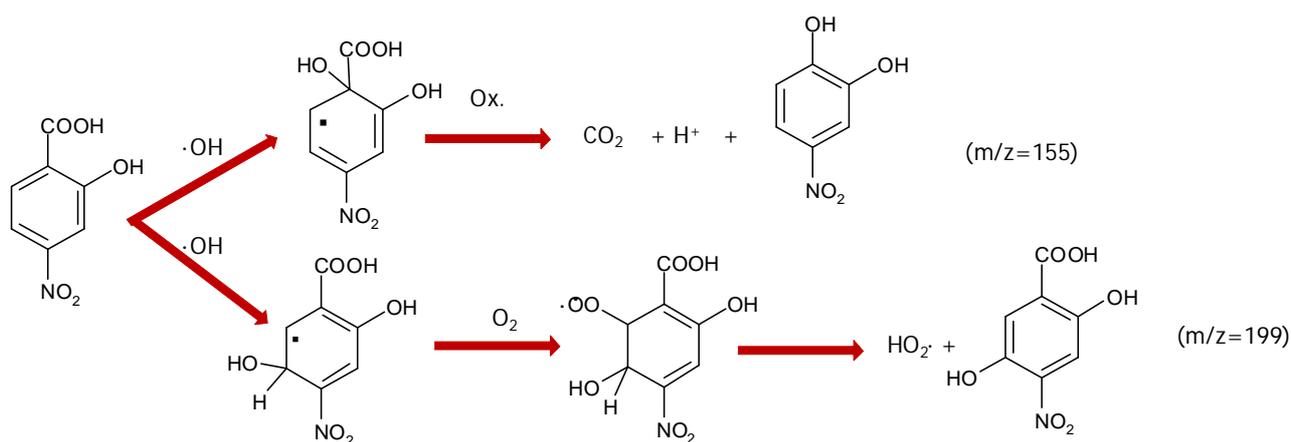


Figura 7.13. Cromatograma para t=1 min en la degradación de 2H4N-BA

El análisis de los espectros de masas muestra un primer intermediario detectado al minuto de iniciada la reacción. Este compuesto tiene una relación $m/z=198$, que puede atribuirse a un isómero del ácido dihidroxi-4-nitrobenzoico (DH4N-BA), producto de hidroxilación del compuesto de partida. El perfil presentado en la figura 7.10 indica que autocatálisis empieza tempranamente, por lo que la reducción del Fe(III) puede adjudicarse a alguno de los isómeros del DH4N-BA, probablemente los responsables sean el 23DH4N-BA y/o el 25DH4N-BA, por sus estructuras tipo catecol e hidroquinona respectivamente. A los pocos minutos se observa la aparición de un pico con $m/z=154$ (compatible con NCat). A medida que evoluciona la reacción, comienzan a detectarse nuevos productos. Se ve la aparición de un segundo pico con relación carga/masa = 198, lo que sugiere la formación más tardía de un isómero del primer intermediario. También se observan dos picos de con $m/z=214$, esta relación es compatible con la fórmula de un ácido trihidroxi-nitrobenzoico, producto de la doble hidroxilación del compuesto de partida. Los picos de $m/z=214$ salen separados entre sí, pero solapados con los dos de 198. A tiempos mayores se pueden ver, dos picos de $m/z=217$, relación compatible con dímero de catecol o hidroquinona. Los tiempos de retención de estos dos picos son $tr \sim 1.2$ y $tr \sim 3$. El segundo tiempo de retención es similar a los observados para el producto con la misma relación/carga masa detectado para el caso del 2OH5N-BA.

Estos resultados sugieren que la autocatálisis está asociada a la formación del ácido dihidroxilado nitrado. En el esquema 7.3 se propone un mecanismo para la degradación de 2H4N-BA en estos sistemas.



(esquema 7.3)

En este caso, la vía de ataque ipso al COOH por parte del radical $\cdot\text{OH}$ parece estar menos favorecida respecto a la hidroxilación de las posiciones libres del anillo, puesto que el 4NCat se detecta a tiempos mayores que el 2H4N-BA hidroxilado. Comparando al 2H5N-BA con el 2H4N-BA,

se observa que ambos poseen los mismos sustituyentes pero en distintas posiciones. El 2H4N-BA posee el grupo NO_2 en posición "para" respecto al COOH , mientras que en el 2H5N-BA se encuentran en posición "meta" uno respecto del otro. Esta diferencia, parece influir en la dirección del ataque del radical al anillo. Asimismo los productos generados son distintos, salvo por el obtenido a partir del ataque ipso al COOH , ya que en ambos casos genera 4NCat. La notable diferencia temporal en la transición hacia la fase rápida, se explica teniendo en cuenta que los dos compuestos forman, por ataque del radical, intermediarios de estructura diferente. La estructura de los productos está definida por la posición, en el compuesto de partida, de los grupos relevantes en la orientación al ataque del radical $\cdot\text{OH}$ relativa a los demás sustituyentes. En estos sustratos, la posición de ataque del $\cdot\text{OH}$ está determinada fundamentalmente por el hidroxilo ubicado en posición 2, que es orientador "orto" y "para". Para el 2H5N-BA el ataque en la posición "orto" da como resultado el 2,3DH-BA o, el producto de decarboxilación. El ataque a la posición 5 está bloqueado por la presencia del NO_2 en esa posición. Esta situación es diferente para el 2H4N-BA. En este caso, además de los dos productos de ataque en "orto" existe la posibilidad de que el radical $\cdot\text{OH}$ se adicione en posición 5, dando como producto resultante la NHQ. Este intermediario presenta configuración tipo hidroquinona y, como se mostró en el análisis realizado para 4H3N-BA, es un agente reductor poderoso.

*Acido 2,4 dihidroxibenzoico

En la figura 7.14 se muestra el perfil cinético de degradación del 24DH-BA, realizada bajo las siguientes condiciones iniciales: $[\text{Acido}]_0=1 \times 10^{-3}\text{M}$, $[\text{Fe(III)}]_0=1 \times 10^{-4}\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=5,5 \times 10^{-3}\text{M}$, $t^\circ=20,0^\circ\text{C}$.

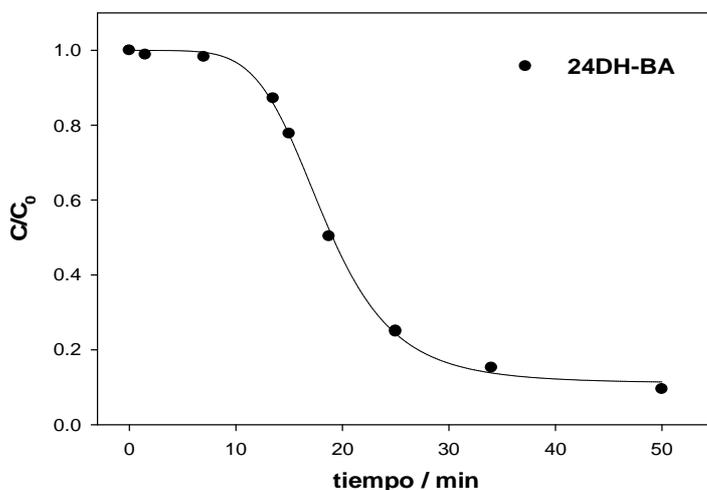


Figura 7.14. Perfil cinético de degradación de 2,4DH-BA

En las figuras 7.15. y 7.16 se muestran los cromatogramas obtenidos para la degradación del 24DH-BA a tiempo=0 y a los 50 minutos de reacción.

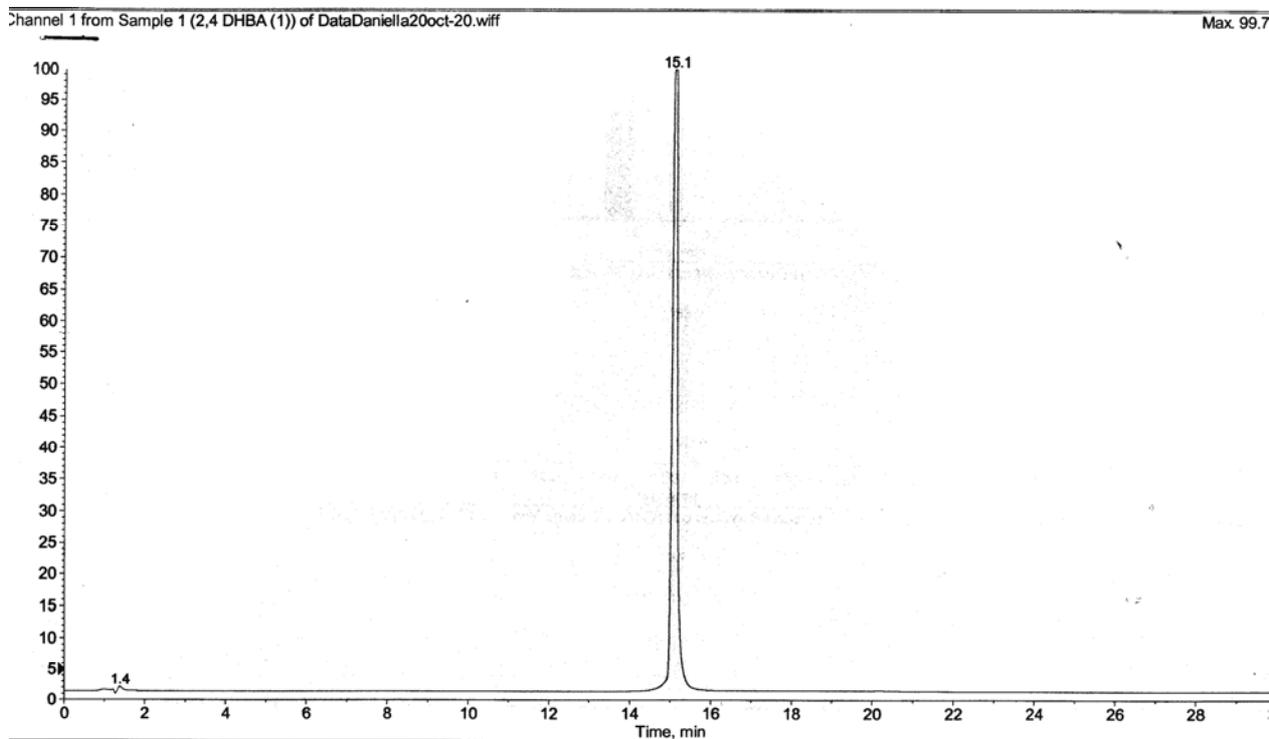


Figura 7.15. Cromatograma para t=0 min en la degradación de 24DH-BA

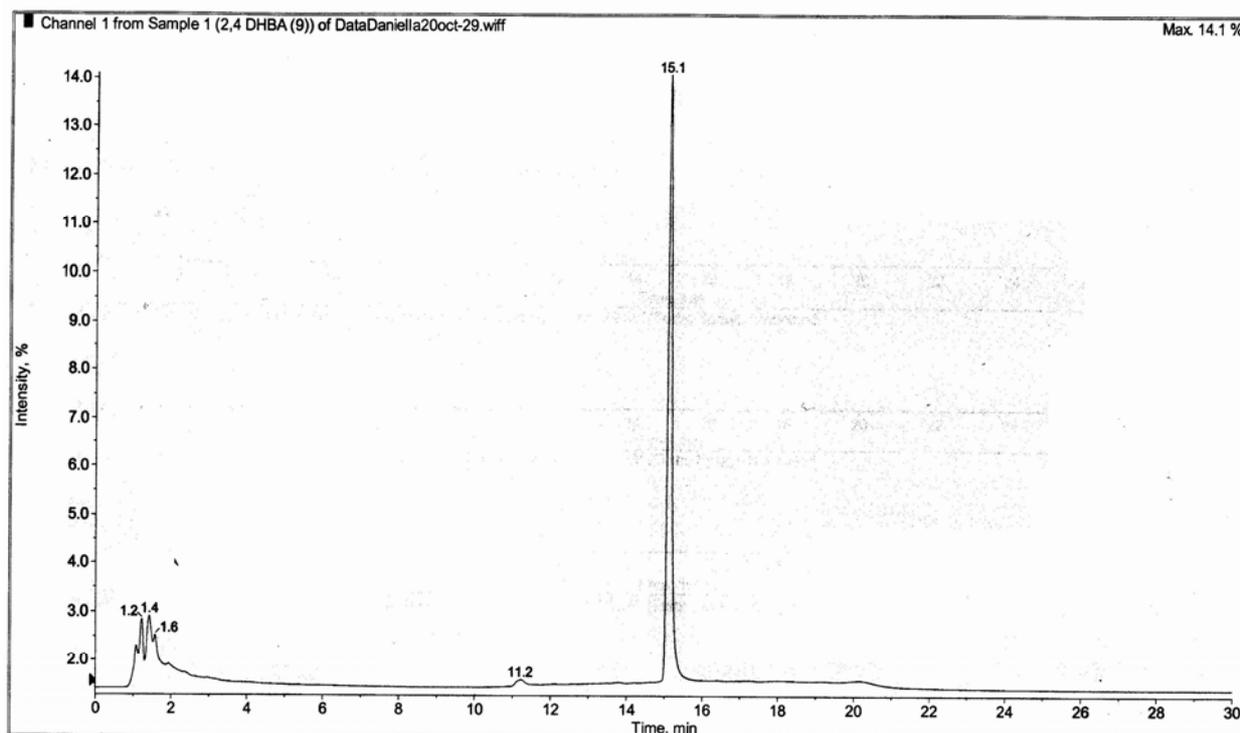


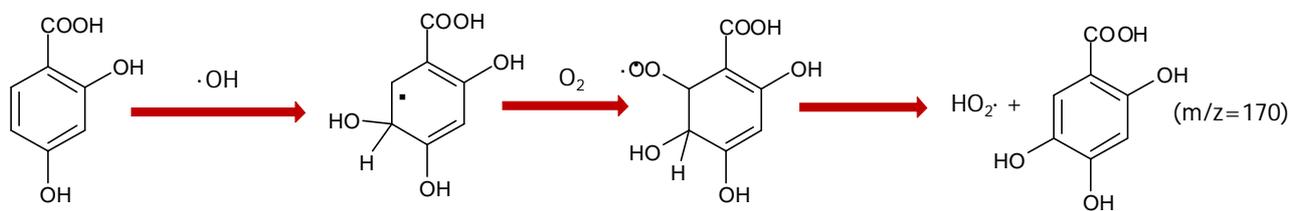
Figura 7.16. Cromatograma para $t=50$ min en la degradación de 24DH-BA

En los cromatogramas obtenidos durante la degradación del 24DH-BA, se observa solamente el pico del compuesto de partida a lo largo de toda la reacción y algunos picos muy pequeños y cercanos a la intensidad del ruido de la línea de base.

En el HPLC acoplado al masas, además del pico correspondiente al 24DH-BA, se observa un pico muy pequeño de $m/z=183$. La asignación de una estructura asociada al 24DH-BA a esta relación no es trivial. Una posibilidad es el producto de doble hidroxilación del compuesto de partida (un ácido tetrahidroxibenzoico) en el cual dos de sus grupos OH se encuentran oxidados como =O. Si bien la fórmula coincide numéricamente con la relación m/z , la formación de este producto es improbable, debido a que su formación requiere un elevado grado de hidroxilación. Mientras más grupos $\cdot\text{OH}$ tenga un compuesto aromático, mayor es su inestabilidad, y mayor es su tendencia a formar productos de apertura del anillo. Esta consideración está de acuerdo con los resultados reportados por otros autores, en el caso del NBE, la adición de un tercer OH a un anillo dihidroxilado produce la ruptura del anillo^[13], para el 3-cloro propinal, el ataque de un OH al compuesto trihidroxilado conduce a la apertura oxidativa del anillo^[14]. Estos resultados sugieren que la formación de un compuesto tetrahidroxilado es muy improbable. Independientemente de la naturaleza de este único intermediario detectado en las condiciones estudiadas, es claro que no se trata del responsable de la reducción de Fe(III), ya que, al momento de la aparición del pico, el compuesto de partida se ha degradado en más un 50% y el inicio de la fase rápida se da más

tempranamente. A partir de los ensayos de reducción de Fe(III) por THBA (ver próxima sección), se pudo ver que tanto el 245THBA como el 234THBA reducen al Fe(III) y se descomponen en el proceso. Probablemente a lo largo de la reacción, los intermediarios reductores responsables de la producción de Fe(II) no puedan detectarse por HPLC a causa de la ruptura del anillo en presencia de Fe(III). En estudios previos realizados en sistemas Fenton se identificó como producto de reacción al 234THBA, sin embargo, la aparición del pico asignado a este intermediario se da en los estadios finales del proceso (compuesto de partida degradado en más de un 90%). Considerando la evidencia disponible se propone que los responsables de la reducción de Fe(III) no son estables como tales ya que se degradan sufriendo apertura del anillo aromático, lo que los hace indetectables en las condiciones cromatográficas empleadas. Es probable que, en las etapas finales del proceso, debido al elevado grado de avance de la reacción, se alcancen concentraciones suficientes de oxalato para complejar al Fe(III) disuelto y estabilizarlo. Esta condición le impide, por lo tanto, atacar a los intermediarios reductores lábiles. Es necesario, entonces, alcanzar esta situación de secuestro del Fe(III) que se presenta en estadios avanzados de la reacción, para ver y distinguir claramente el pico de un THBA.

En el esquema 7.4, se presenta el mecanismo propuesto para la oxidación de 24DH-BA. El producto formado, en presencia de Fe(III), no es detectable por HPLC, ya que (como se verá en la sección 7.4.2) reacciona con este catión generando productos de apertura del anillo.



(esquema 7.4)

*Acido 2-hidróxibenzoico (ácido salicílico)

En la figura 7.17 se muestra el perfil cinético de degradación del 2H-BA, realizado en las siguientes condiciones: $[\text{Acido}]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{M}$, $[\text{Fe(III)}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5.2 \times 10^{-3} \text{M}$ y $t^\circ = 20^\circ\text{C}$

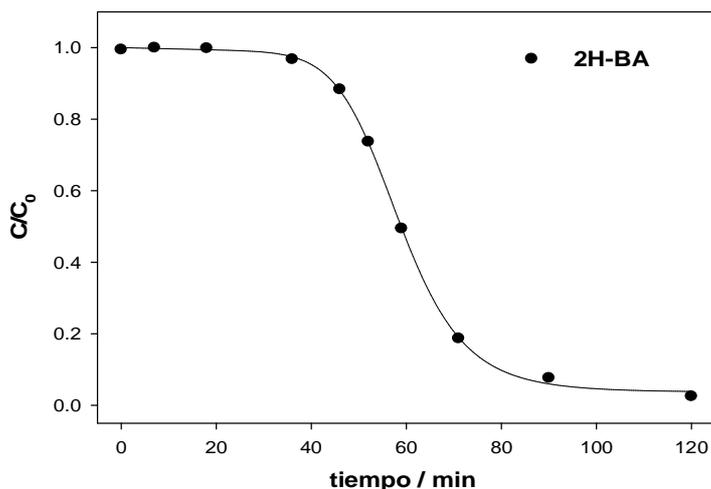


Figura 7.17. Perfil cinético de degradación de 2DH-BA

En este experimento solo ciertos puntos fueron analizados por HPLC-MS. En la figura 7.18 se muestra el perfil cinético de reacción, con los intermediarios identificados en los puntos temporales indicados

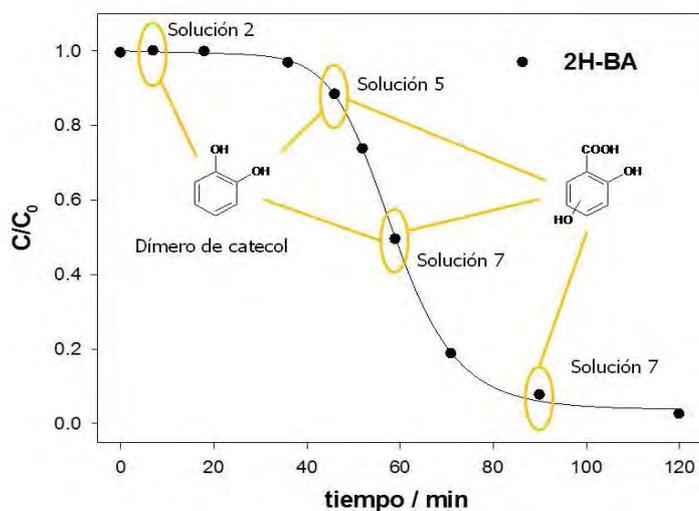


Figura 7.18. Perfil cinético de degradación de 2DH-BA con las moléculas identificadas en los puntos cinéticos indicados

El primer punto analizado corresponde a los 7 minutos de reacción. Sólo se ve un pico correspondiente al 2H-BA. La corriente iónica centrada en 153 (la relación m/z del salicílico hidroxilado) muestra que no hay especies con esta masa a estos tiempos.

El segundo punto analizado es el que corresponde a los 46 minutos de reacción. Analizando el gráfico se ve que en este momento se da la transición hacia la fase rápida. En estos

cromatogramas se ve un pico cuyo espectro coincide con el salicílico, un pico con $m/z=217$ (compatible con el dímero de catecol) y cuyo espectro coincide con el del catecol. La corriente iónica centrada en 153 para este punto de la cinética muestra dos picos compatibles con esta relación m/z ., aunque muy pequeños. A medida que transcurre el tiempo de reacción, el pico de $m/z =217$ desaparece y aparecen (en momentos diferentes) 4 picos con $m/z=153$, indicando que se forman los intermediarios hidroxilados del salicílico (en distintos tiempos y proporciones) una vez iniciada la fase rápida.

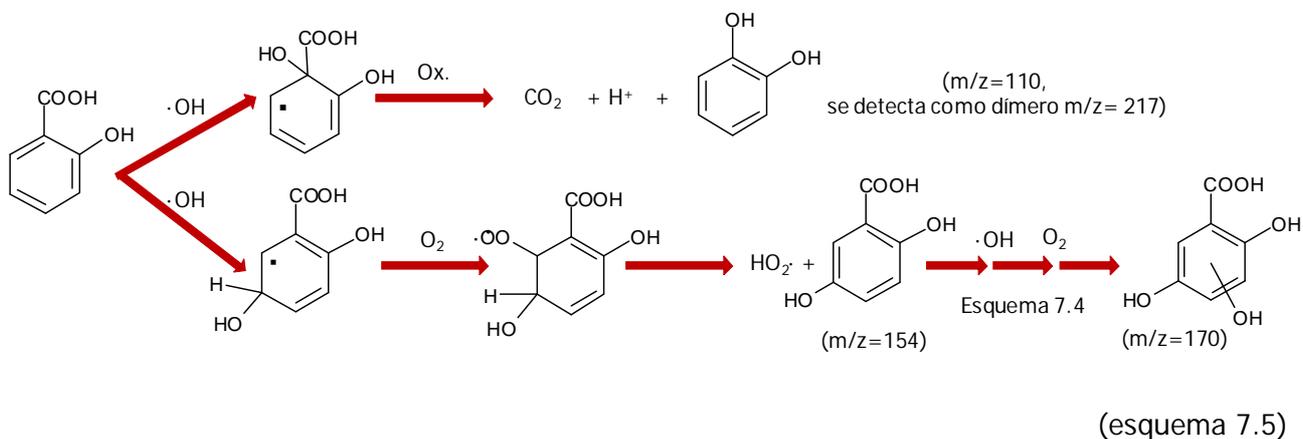
A partir de los resultados obtenidos, puede afirmarse que el catecol no es el intermediario responsable de la autocatálisis, ya que no lo es en la degradación de otros compuestos (2H5N-BA) y además es detectado antes de la transición a la fase rápida, por lo que su formación no afecta considerablemente la velocidad del proceso. En este caso, se postulan dos alternativas para la identidad del agente reductor responsable de la aceleración en la degradación del compuesto de partida.

a) Por un lado, la autocatálisis puede estar causada por la formación de un DHBA reductor a partir de la hidroxilación del salicílico, compuesto que responde a la relación m/z del intermediario detectado en la zona del tiempo de transición de la cinética. En este punto es importante la dirección de ataque del radical $\cdot\text{OH}$ al anillo, ya que, en caso de realizarse la adición en posición 3 o 5, el hidroxil derivado será de forma tipo hidroquinona o catecol, estructuras de conocido carácter reductor. Si, en cambio, el radical ataca a la posición 4 o 6 del anillo, se formará 24DH-BA o 26DH-BA compuestos que no son capaces de reducir Fe(III) (ver sección 7.4.2).

b) Una segunda posibilidad es que los compuestos responsables de la aceleración del proceso sean productos de hidroxilación del 24DH-BA o de otros DHBA, especies inestables en presencia de Fe(III) y no detectables por HPLC en las condiciones de ensayo tal como se postuló para la degradación de 24DHBA.

Comparando los perfiles cinéticos del 2H-BA y el 24DH-BA, se observa una diferencia temporal en la escala de tiempo para la transición hacia la fase rápida. En caso que la aceleración se deba a la formación de DHBA (alternativa **a**), la diferencia en el tiempo de transición puede deberse a que los intermediarios responsables de la autocatálisis en la degradación del ácido salicílico tengan un menor poder reductor de Fe(II). Si los intermediarios responsables de la autocatálisis son productos de hidroxilación de 24DH-BA (alternativa **b**), el mayor tiempo de transición para el ácido salicílico puede explicarse considerando que estos intermediarios son productos secundarios de oxidación para este compuesto, mientras que para el 24DH-BA son productos primarios, por lo que en este último caso se formarán en estadios más tempranos, llegando a la fase rápida a tiempos menores.

En el esquema 7.5 se muestra el mecanismo propuesto para la oxidación del 2H-BA. Los resultados obtenidos sugieren que los productos primarios diferentes del 2,4-DHBA que se forman podrían reaccionar con el Fe(III). Si la reactividad de estos DHBA no es lo suficientemente elevada, un ataque posterior de los radicales $\cdot\text{OH}$, formarían THBA reductores de Fe(III), que reaccionan con el catión sufriendo apertura del anillo



7.4.2 Estudio del carácter reductor de Fe(III) de los productos de reacción

En la sección anterior, se realizaron estudios de degradación de los distintos sustratos y se identificaron las masas de los intermediarios detectados a los distintos tiempos de reacción. En función de la aparición de estos productos a lo largo de la cinética, se elaboraron hipótesis acerca de la identidad de los intermediarios reductores de Fe(III) responsables de la autocatálisis observada. Muchos de estos compuestos responden al valor de m/z de DHBA o THBA. En esta sección se estudia el poder reductor de distintos DHBA y THBA, además de hidroquinona y catecol, para discriminar a cuáles isómeros de cada compuesto puede adjudicarse la aceleración de la degradación.

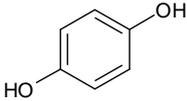
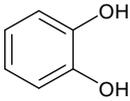
7.4.2.1. Condiciones experimentales

Con el fin de identificar los posibles responsables de la autocatálisis en la degradación de los sustratos estudiados se realizaron ensayos de producción de Fe(II) midiendo la evolución en la concentración de este ion en el tiempo al mezclar distintos compuestos aromáticos hidroxilados con soluciones de Fe(III). Para el caso particular del ácido 2,3,4 trihidroxibenzoico se aplicaron las condiciones experimentales: $[\text{Ac}]$: 2×10^{-4} a 2×10^{-3} ; $[\text{Fe(III)}]$: 2×10^{-4} a 5.6×10^{-4} . Para el resto de los compuestos, las concentraciones iniciales fueron $[\text{Ac}] = 2 \times 10^{-4}$ M; $[\text{Fe(III)}]$: 8×10^{-4} M. Los experimentos se realizaron en un reactor tipo batch de 200mL y con agitación continua.

7.4.2.2. Resultados y discusión

En la figura 7.19 se compara el poder reductor de la hidroquinona y el catecol, cuyas estructuras químicas se presentan en la tabla 7.2

Tabla 7.2. Estructuras de hidroquinona y catecol

Hidroquinona (HQ)	Catecol (Cat)
	

Teniendo en cuenta estas dos estructuras, cuando un compuesto tiene dos OH en posición “para” uno respecto del otro, se dirá que presenta estructura tipo hidroquinona, y cuando la posición de uno respecto del otro sea adyacente se dirá que presenta estructura tipo catecol. Las concentraciones iniciales utilizadas para estos experimentos fueron $2,2 \times 10^{-4} \text{M}$ para catecol e hidroquinona y $8,0 \times 10^{-4} \text{M}$ para Fe(III)

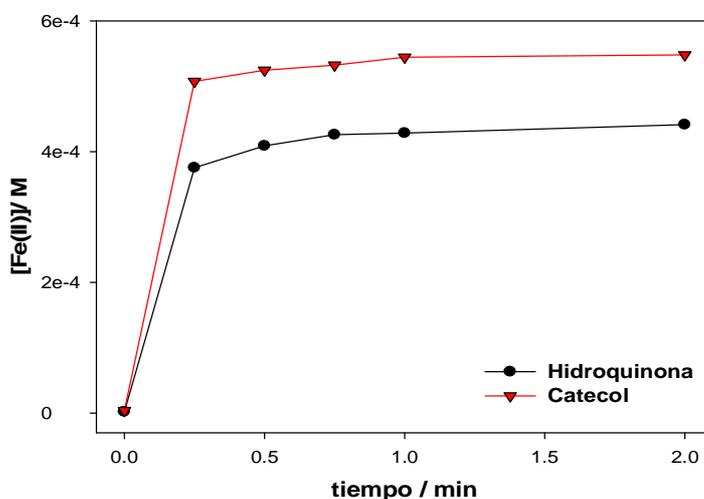
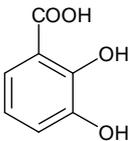
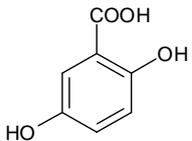
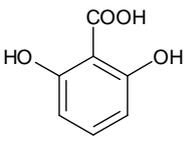
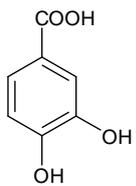


Figura 7.19. Poder reductor de Fe(III) para catecol e hidroquinona

Se observa que el catecol es ligeramente más eficiente en la reducción del Fe(III), llegando a concentraciones máximas de Fe(II) de alrededor del 60% de la concentración inicial de Fe(III) en tiempos menores a 30 segundos. En el caso de la hidroquinona la concentración máxima se alcanza aproximadamente en los mismos tiempos, pero su valor llega a cerca del 50% de la concentración de Fe(III) inicial. Estos resultados confirman lo observado por otros autores respecto al carácter reductor de estas especies.^[5, 15-17]

En la figura 7.20 se muestra la producción de Fe(II) en función del tiempo para los ácidos dihidroxilados derivados del ácido benzoico presentados en la tabla 7.3. Las concentraciones iniciales de los reactivos en estos experimentos fueron $2 \times 10^{-4} \text{M}$ y $8 \times 10^{-4} \text{M}$ para el ácido y el Fe(III), respectivamente.

Tabla 7.3. Esquema de los DHBA estudiados

2,3-DHBA	2,5-DHBA	2,6-DHBA	3,4-DHBA
			

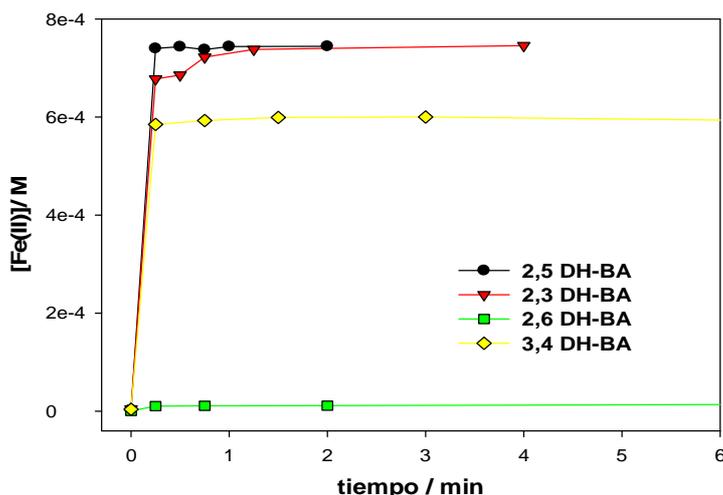


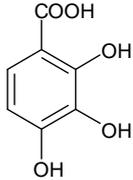
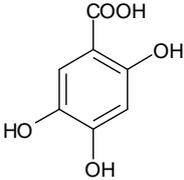
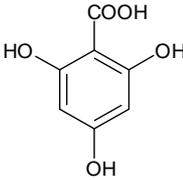
Figura 7.20. Perfil de producción de Fe(II) para distintos ácidos dihidroxilados en presencia de Fe(III)

Los resultados muestran que, si bien todos los compuestos están estrechamente relacionados estructuralmente, la posición relativa de los dos grupos OH es crucial para definir el carácter reductor del compuesto estudiado. Todos los ácidos que presentan estructura tipo catecol (2,3DH-BA y 3,4DH-BA) o hidroquinona (2,5DH-BA) son reductores del Fe(III), mientras que el compuesto con los OH ubicados en posición meta uno respecto del otro (2,6DH-BA), no afecta el estado de oxidación del catión férrico. Por otra parte, la posición del carboxilo parece tener alguna influencia en el poder reductor. Para los dos compuestos con forma catecol, aquel que tiene un OH adyacente al COOH (2,3DH-BA) reduce al Fe(III) en mayor proporción aquel que no cumple con

esta condición. El puente hidrógeno intramolecular establecido en el grupo salicilato podría estar asociado a esta diferencia.

Además de catecol, hidroquinona y DHBA, se estudió la capacidad reductora de los THBA presentados en la tabla 7.4.

Tabla 7.4. Estructura de los THBA estudiados

2,3,4-THBA	2,4,5-THBA	2,4,6-THBA
		

En la figura 7.21 se muestra la producción de Fe(II) en función del para los tres THBA estudiados bajo condiciones iniciales similares: $[THBA]=8 \times 10^{-4}M$, $[Fe(III)]=2 \times 10^{-4}M$

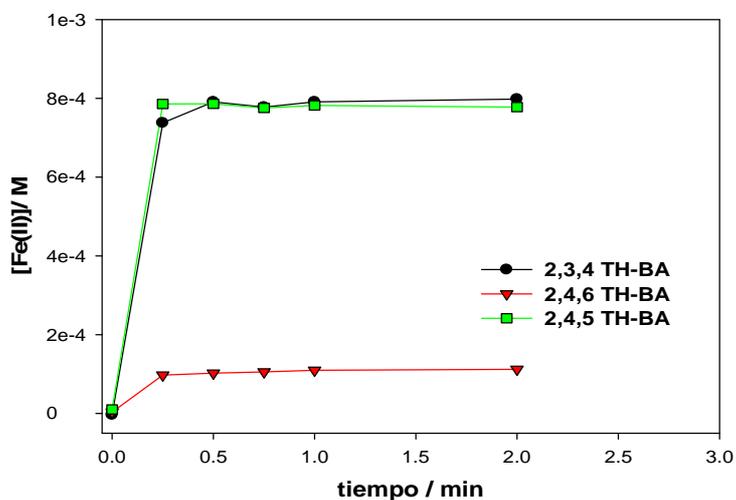
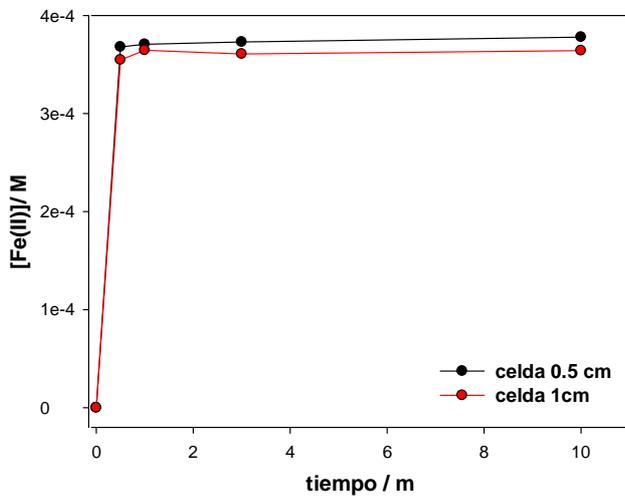


Figura 7.21. Poder reductor para ácidos trihidroxilados derivados del ácido benzoico

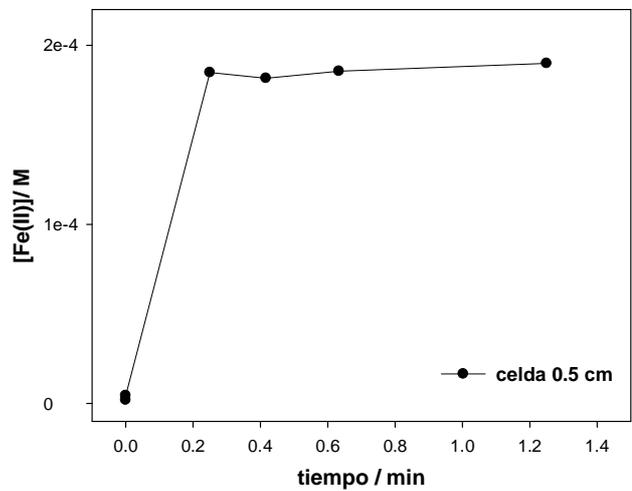
Los resultados presentados en la figura 7.21 indican que tanto el 245TH-BA como el 234TH-BA son buenos reductores de Fe(III). Este resultado está de acuerdo con lo observado para los DHBA, ya que ambos compuestos presentan estructuras tipo hidroquinona y catecol. El 246TH-BA, no posee este tipo de estructuras, todos sus grupos OH están ubicados en posición meta uno respecto del otro. Teniendo en cuenta esta configuración, y haciendo una correlación con lo

observado para 24DH-BA, se podría esperar que el 246TH-BA no fuera una especie reductora. Sin embargo, los resultados indican que sí reduce al ión férrico y que, al igual que los otros THBA, lo hace rápidamente. De todos modos la $[Fe(II)]$ a la que se llega es mucho más baja para los demás compuestos trihidroxilados. Estos experimentos muestran que todos los THBA ensayados son reductores y, por lo tanto, podrían estar asociados a los perfiles autocatalíticos.

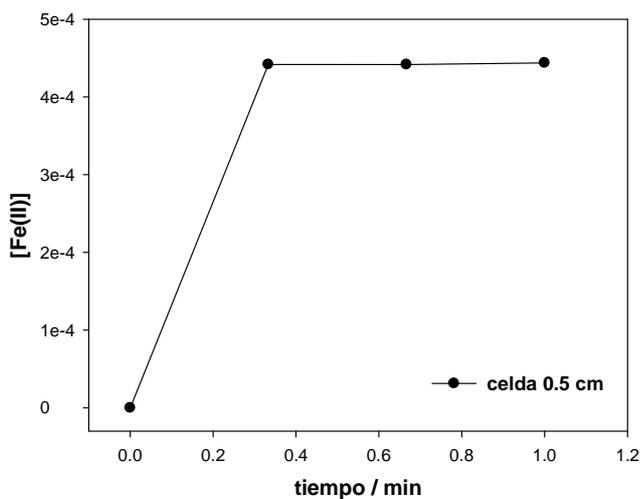
Con el fin de determinar si el poder reductor varía con las concentraciones iniciales en la solución, se realizaron ensayos de producción de $Fe(II)$ en distintas relaciones $[Acido]/[Fe(III)]$, utilizando el 2,3,4-THBA como compuesto modelo. En las figuras 7.22 se muestran los resultados de estos experimentos.



a)



b)



c)

Figura 7.22. Perfil de producción de $Fe(II)$ a distintos valores de la relación $[Acido]/[Fe(III)]$, para Acido = 2,3,4-THBA

Las condiciones iniciales para los experimentos efectuados fueron las siguientes: a) $[234\text{TH-BA}] = 2,1 \times 10^{-4}\text{M}$, $[\text{Fe(III)}] = 4,0 \times 10^{-4}\text{M}$, b) $[234\text{TH-BA}] = 9,7 \times 10^{-4}\text{M}$, $[\text{Fe(III)}] = 2,0 \times 10^{-4}\text{M}$, c) $[234\text{TH-BA}] = 2,1 \times 10^{-3}\text{M}$, $[\text{Fe(III)}] = 5,6 \times 10^{-4}\text{M}$. Se observa que en todas las condiciones estudiadas, el ácido actúa como un rápido y efectivo reductor del Fe(III).

Adicionalmente, ensayos de HPLC realizados antes y después de la adición de Fe(III) a las soluciones de THBA, muestran que, luego de reaccionar con el ion, los ácidos trihidroxilados no son detectables en los cromatogramas, sugiriendo que al reducir el Fe(III) se descomponen abriendo el anillo aromático. En la bibliografía especializada se han propuesto mecanismos para la oxidación de catecoles y DHBA reductores por reacción con cationes^[12, 17]. Estos autores proponen que los compuestos reducen al Fe(III) y/o Cu(II), dando compuestos quinónicos. Hasta donde sabemos, nadie ha reportado información acerca del mecanismo de reacción de THBA con Fe(III).

7.5 Conclusiones

* La degradación de los compuestos estudiados en este capítulo mediante procesos tipo-Fenton presenta perfiles cinéticos autocatalíticos para la disminución de la concentración del sustrato y para el consumo de H_2O_2 , a excepción del 4H3N-BA, en el cual la forma de "S" invertida no es tan marcada. Todos los perfiles son fielmente descritos por la ecuación 3.15.

* A pesar de poseer estructuras químicas estrechamente relacionadas, los perfiles de degradación presentan notorias diferencias.

* Las velocidades de degradación no están correlacionadas con las reactividades de los compuestos frente a radicales $\cdot\text{OH}$ presentadas en el capítulo 6.

* El estudio de los intermediarios de reacción indica que los productos responsables de la aceleración en la degradación de los compuestos de partida no son los mismos en cada caso. Para el 4H3N-BA, los resultados indican que la 3-nitrohidroquinona sería el compuesto reductor de Fe(III) causante de la autocatálisis. Para el 2H4N-BA y el 2H5N-BA, la aceleración parece deberse a la formación de un compuesto reductor producto de la hidroxilación del compuesto de partida. Debido a la posición de los grupos en la molécula, la generación de intermediarios reductores está más favorecida para el 2H4N-BA, lo que se ve reflejado en su menor tiempo de transición a la fase rápida. Para los compuestos no nitrados, no se detecta ningún compuesto aromático en la zona de la cinética en la que comienza la autocatálisis. Este comportamiento sugiere que los intermediarios responsables de la aceleración se degradan por apertura del anillo al reaccionar con Fe(III).

* Los estudios de poder reductor confirman que, de acuerdo con lo reportado en literatura, tanto catecol como hidroquinona, son compuestos reductores de Fe(III).

* En el caso de los DHBA, la capacidad de oxidarse en presencia de Fe(III), está asociada a la posición relativa de los grupos OH. Los compuestos con estructura tipo catecol o hidroquinona son reductores, mientras que aquellos que presentan los OH en posición "meta" uno respecto del otro no lo son. Además, aquellos sustratos que poseen un OH adyacente al carboxilo, exhiben una mayor capacidad reductora que aquellos que tienen el hidroxilo en otra posición.

*Todos los THBA son reductores, presentando mayor eficiencia aquellos que poseen forma catecol o hidroquinona. Estudios realizados por HPLC, sugieren que, al reaccionar con Fe(III), los THBA generan productos de apertura del anillo. Estos resultados sugieren que compuestos del tipo THBA y/o sus isómeros son los responsables de la autocatálisis observada durante la degradación de 24DH-BA y posiblemente también lo sean en el caso de 2H-BA.

7.6 Bibliografía

- [1] K.Q. Wu, Y.D. Xie, J.C. Zhao, H. Hidaka, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 144 (1999) 77-84.
- [2] D. Prato-Garcia, R. Vasquez-Medrano, M. Hernandez-Esparza, *Solar Energy* 83 (2009) 306-315.
- [3] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36 (2006) 1-84.
- [4] A. Georgi, A. Schierz, U. Trommler, C.P. Horwitz, T.J. Collins, F.D. Kopinke, *Applied Catalysis B-Environmental* 72 (2007) 26-36.
- [5] Y.X. Du, M.H. Zhou, L.C. Lei, *Journal of Hazardous Materials* 136 (2006) 859-865.
- [6] D. Nichela, L. Carlos, F.G. Einschlag, *Applied Catalysis B: Environmental* 82 (2008) 11-18.
- [7] F. Chen, W.H. Ma, J.J. He, J.C. Zhao, *Journal of Physical Chemistry A* 106 (2002) 9485-9490.
- [8] J.H. Ma, W.J. Song, C.C. Chen, W.H. Ma, J.C. Zhao, Y.L. Tang, *Environmental Science & Technology* 39 (2005) 5810-5815.
- [9] R.Z. Chen, J.J. Pignatello, *Environmental Science & Technology* 31 (1997) 2399-2406.
- [10] L. Carlos, D. Fabbri, A.L. Capparelli, A.B. Prevot, E. Pramauro, F.G. Einschlag, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 201 (2009) 32-38.
- [11] V. Arantes, A.M.F. Milagres, *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 273-279.
- [12] J. Xu, R.B. Jordan, *Inorganic Chemistry* 27 (1988) 4563-4666.
- [13] L. Carlos, D. Fabbri, A.L. Capparelli, A. Bianco Prevot, E. Pramauro, F.S. García Einschlag, *Chemosphere* 72 (2008).

- [14] G. Cravotto, A. Binello, S. Di Carlo, L. Orio, Z.-L. Wu, B. Ondruschka, *Environmental Science and Pollution Research* 17 (2010) 674-687.
- [15] R. Chen, J.J. Pignatello, *Environmental Science and Technology* 31 (1997) 2399-2406.
- [16] F. Chen, W. Ma, J. He, J. Zhao, *Journal of Physical Chemistry A* 106 (2002) 9485-9490.
- [17] R. Liu, B. Goodell, J. Jellison, A. Amirbahman, *Environmental Science and Technology* 39 (2005) 175-180.

Capítulo 8. Tratamiento de los derivados de ácido benzoico por procesos foto Fenton

“Un rayo estalló en el cielo y abrió en dos la oscuridad.”

Ray Bradbury (Crónicas marcianas)

“Conseguí una de las cosas que quería: un poco de luz.

La suficiente para ayudarnos...”

J.R.R. Tolkien (El Señor de los anillos)

8.1 Introducción

Los procesos tipo Fenton cuentan con varias ventajas, entre ellas el fácil manejo y el bajo costo de los reactivos. Sin embargo poseen también ciertas limitaciones, si bien la oxidación del compuesto de partida suele ser completa, muchas veces existen productos de reacción, como el oxalato, capaces de complejar al Fe(III) bloqueando su intervención en el ciclo catalítico. Esto produce una mezcla de reacción final rica en compuestos de bajo peso molecular, menos tóxicos que el sustrato de partida, con lo que la mineralización deseada no es completa. Además, la fase lenta puede prolongarse mucho, haciendo los tiempos de reacción muy largos, lo que resulta poco práctico desde el punto de vista industrial. La estrategia más frecuentemente utilizada en los procesos Fenton y relacionados para incrementar sustancialmente las velocidades globales de reacción y aumentar de manera importante las eficiencias de mineralización es el uso de irradiación

visible y/o UV (procesos foto Fenton) ^[1-3]. El aumento se debe mayormente a la fotólisis de los complejos de Fe(III), ya sea acuoso complejos o complejos con ligandos orgánicos, que se disocian en el estado excitado para dar Fe(II) y el ligando oxidado. En este capítulo se estudia la degradación de los compuestos presentados en el capítulo 6, utilizando Fe(III) y H₂O₂ como aditivos y empleando radiación UV/Vis para estimular el proceso. El análisis incluye la comparación de los resultados obtenidos en el capítulo 7 y la caracterización de los procesos fotoquímicos asociados a los complejos férricos de los sustratos modelo.

8.2 Materiales y métodos

8.2.1. Reactivos

Los compuestos empleados en los experimentos fueron los ácidos 2,4-dihidroxibenzoico -2,4DH-BA- (≥98%, Fluka), 2-hidroxi, 5-nitrobenzoico -2,5H5N-BA- (98%, Aldrich), 4-hidroxi-3-nitrobenzoico -4,3H3N-BA- (98%, Aldrich) y 2-hidroxi-4-nitrobenzoico -2,4H4N-BA- (97%, Aldrich). Además se utilizó H₂O₂ (perhydrol 30%, Merck), H₂SO₄ (98%, Merck), HClO₄ (71%, Merck), NaOH (99%, Merck), FeCl₃ (anhidro 99%, Sigma), Fe(ClO₄)₂ · H₂O (98%, Aldrich) y Fe(ClO₄)₃ · H₂O (cloruro <0.01%, Aldrich). En los ensayos cromatográficos se empleó Acetonitrilo grado HPLC-ACN-(Merck). El aire analítico fue suministrado por AGA. Las soluciones se prepararon utilizando agua purificada Milli-Q (Millipore). Las soluciones de Fe(III) fueron preparadas y utilizadas inmediatamente con el fin de evitar la precipitación de Fe(III).

8.2.2. Determinaciones Analíticas

8.2.2.1. Fuentes de radiación y reactores fotoquímicos

Como fuentes de radiación se utilizaron tres tipos de lámparas. Para las experiencias realizadas con radiación policromática se empleó la lámpara Philips HPK 125 descrita en el capítulo 6. Para los experimentos realizados con radiación monocromática se utilizó una lámpara que presenta un máximo de emisión a $\lambda=350$ y un ancho de banda reducido (≈ 20 nm) Rayonet RPR (Southern N.E. Ultraviolet Co., Branford, CT). En los experimentos realizados para la determinación del efecto de la longitud de onda se empleó una lámpara de Xenón Osram XBO/1, 150 W.

Se utilizaron dos reactores diferentes en los distintos tipos de ensayos realizados. Para la fotólisis de ácidos en presencia de Fe(III) y exceso de benceno (secciones 8.4.2.2 y 8.4.2.3), así como en la determinación del efecto de la longitud de onda, se utilizó un reactor similar al descrito en el capítulo 7, pero con la boca para alimentación de gases ubicada en la parte superior, de modo que la solución en su interior puede ser homogeneizada por agitación magnética. Este reactor está construido con pyrex, material que absorbe completamente la radiación de longitudes de onda

menores a 300 nm. El H_2O_2 absorbe en el UV hasta λ cercanas a 300 nm, por lo tanto en los experimentos realizados en este reactor y en presencia de peróxido de hidrógeno la fotólisis del H_2O_2 puede despreciarse. Para los ensayos realizados bajo irradiación monocromática, se empleó como foto reactor un cilindro de vidrio de 1.8 cm de diámetro y 25 cm de alto. Además se aplicó agitación continua para homogeneizar la muestra y se utilizó un ventilador para minimizar los cambios de temperatura durante los experimentos de larga duración. En la figura 8.1 se muestra el dispositivo experimental utilizado en los experimentos realizados bajo irradiación monocromática.



Figura 8.1. Dispositivo experimental utilizado en los ensayos realizados bajo radiación monocromática

8.2.2.2. Espectrofotometría UV-Vis y métodos colorimétricos

Las mediciones espectrofotométricas se realizaron empleando los equipos descritos en el capítulo 2 y 7. Las determinaciones de H_2O_2 y de Fe(II) se realizaron colorimétricamente como se detalla en el capítulo 2.

8.2.2.3 HPLC

La cuantificación de los sustratos en las mezclas de reacción se realizó por HPLC utilizando el instrumento Shimadzu y la columna descritos en el capítulo 6. Las fases móviles fueron preparadas mezclando diferentes proporciones de ACN con un buffer acuoso a pH 3 (11mM H_3PO_4 y 6.4 mM de trietilamina). Se utilizaron dos fases móviles compuestas por 10/90 y 25/75 (v/v) ACN/ buffer acuoso. El flujo establecido fue 1mLmin^{-1} .

Para la cuantificación del fenol producido durante la irradiación de los sustratos en presencia de benceno, se emplearon distintas fases móviles según el compuesto de estudio. Utilizando los mismos solventes descritos anteriormente, se empleó para los sustratos 2H4N-BA y 2H-BA una mezcla ACN/buffer acuoso de 25/75. Para los 4OH3N-BA, 2OH5N-BA y 2,4DH-BA se utilizó una mezcla ACN/buffer acuoso de 40/60.

8.2.2.4. Determinación de Carbono orgánico total (TOC)

La evolución del TOC determinada con el equipamiento descrito en la sección 2.2.2.5. del capítulo 2.

8.2.2.5 Tratamiento numérico de los datos.

En los ensayos en los que se evaluó la generación foto inducida de Fe(II) por irradiación de los complejos, debió utilizarse un método de deconvolución de los espectros ya que los complejos férricos de los sustratos estudiados presentan valores significativos de absorbancia en el máximo de absorción del complejo de Fe(II)-o-fenantrolina utilizado para la cuantificación. Para realizar el análisis de estas medidas, se recurrió al software KINESIM presentado en los capítulos 2 y 7.

8.3 Estudios cinéticos

8.3.1. Condiciones experimentales

Los experimentos foto Fenton fueron realizados en el reactor de pyrex descrito en la sección 8.2.2.1. El pH inicial en todos los ensayos fue 3.0. Durante el desarrollo de las corridas cinéticas se observó una pequeña disminución del pH hasta valores de alrededor de 2.6, luego el pH aumentó hasta un valor final de 2.8. Las concentraciones iniciales de sustrato, Fe(III) y H₂O₂ variaron de 0.25 a 2.3 mM, de 0.1 a 1.0 mM y de 2.0 a 8.0 mM respectivamente. El peróxido de hidrógeno fue agregado inmediatamente después del encendido de la lámpara en cada corrida experimental. Todos los experimentos se realizaron bajo agitación continua y burbujeo con aire. Para caracterizar las cinéticas se analizaron los perfiles de los compuestos de partida (UV/Vis y HPLC), H₂O₂ y TOC.

8.3.2. Resultados y discusión

Se realizaron ensayos de degradación de los sustratos modelo bajo irradiación y empleando las mismas concentraciones iniciales de reactivo que las correspondientes a los experimentos presentados en la sección 7.3.2 ($[S]_0 = 1.0\text{mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5.2 \times 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{Fe(III)}]_0 = 1 \times 10^{-4}\text{ M}$, pH 3.0 y $t^\circ = 25 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$). En este caso se aplicó irradiación policromática (lámpara HPK 125) y se utilizó un reactor de Pyrex. Los resultados se ilustran en la figura 8.2.

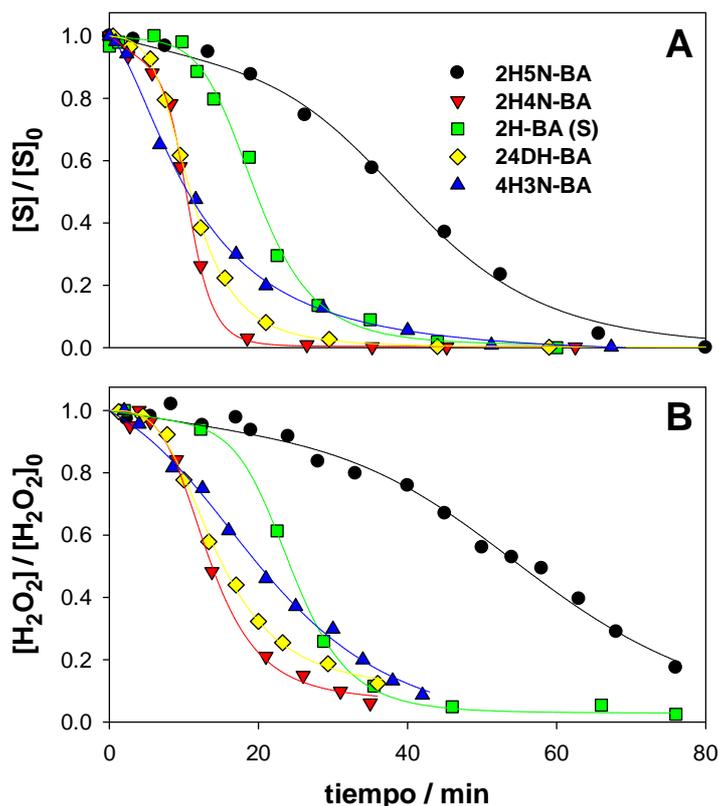


Fig. 8.2. Perfiles de concentración normalizados obtenidos en procesos tipo Fenton fotoquímicos (A) Sustratos modelo. (B) H_2O_2 . Las líneas fueron graficadas ajustando con la ecuación (3.15)

La figura 8.2 muestra que los perfiles obtenidos en los ensayos foto-Fenton también presentan cinéticas de tipo auto-catalítico. Sin embargo, la comparación con los resultados de la figura 7.4 del capítulo 7 indica que en presencia de radiación la fase inicial lenta es más corta. Este comportamiento puede explicarse considerando la contribución de procesos fotoinducidos como la fotorreducción los acuo complejos férricos predominantes a pH 3 por transferencia de carga de esfera interna del ligando al metal (LMCT)^[4-6]. En estadíos tempranos, este proceso ofrece una vía adicional de formación de Fe^{2+} como alternativa a la reacción limitante de la fase lenta [2.9]-[2.11], incrementando sustancialmente la velocidad de producción de $Fe(II)$ y $HO\cdot$ ^[7]:



El análisis de los perfiles de peróxido de hidrógeno indica que, a diferencia de lo que se observa en los sistemas tipo-Fenton, el aditivo se agota completamente poco después del consumo total del sustrato.

En la figura 8.3 se muestran los perfiles de TOC para los experimentos descritos en la figura 8.2.

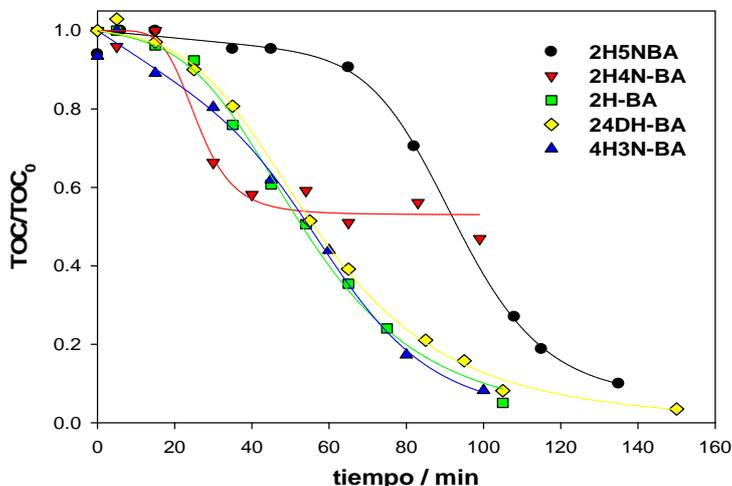
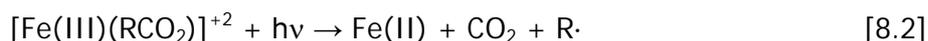


Figura 8.3. Evolución temporal del TOC para los procesos foto-Fenton descritos en la figura 8.1

Los perfiles de TOC también muestran forma de S invertida y, excepto para el sustrato 2H4N-BA, se observa generalmente que los tiempos requeridos para una disminución del 85% en los valores de TOC son alrededor del doble de los tiempos requeridos para el consumo total de H_2O_2 . Es interesante mencionar que en los experimentos no fotoquímicos, los valores de TOC final nunca descienden del 85% del TOC inicial y la concentración residual de H_2O_2 es distinta de cero. No obstante para los ensayos realizados bajo irradiación, el H_2O_2 se consume completamente mientras que el TOC, a excepción del 2H4N-BA, sigue disminuyendo hasta valores del 10% incluso después de agotado el peróxido de hidrógeno. Estos resultados sugieren que la disminución del carbono orgánico total en los estadios finales de la reacción no está ligada a la presencia de H_2O_2 .

Las diferencias antes mencionadas sugieren una importante contribución de reacciones fotoquímicas en las que participan productos de degradación, posiblemente complejos formados entre el Fe(III) y aniones tales como oxalato o formiato generados en las etapas finales de la oxidación^[2, 8, 9].



La comparación entre los diferentes sustratos muestra que, el orden de reactividad es el mismo que el observado para los sistemas tipo-Fenton. Los parámetros obtenidos a partir del análisis cuantitativo de los perfiles normalizados de HPLC con la Eq. 3.15 se presentan en la tabla 8.1.

Tabla 8.1. Parámetros cinéticos para los compuestos modelo calculados con la ecuación (3.15)

Compuesto	a	b	c	D
2H5N-BA	0.006 ± 0.001	44 ± 2	4.7 ± 0.7	0.00 ± 0.03
2H4N-BA	0.018 ± 0.003	11.0 ± 0.2	6.8 ± 0.6	0.004 ± 0.007
4H3N-BA	0.01 ± 0.01	13 ± 2	1.7 ± 0.1	0.00 ± 0.05
24DH-BA	0.003 ± 0.003	11.1 ± 0.2	3.7 ± 0.1	0.001 ± 0.005
2H-BA	0.002 ± 0.004	19.9 ± 0.8	5.1 ± 0.8	0.01 ± 0.03

Los resultados de la tabla 8.1 muestran que, como se observó en el capítulo 7 para los ensayos no fotoquímicos, aunque los compuestos estén relacionados estructuralmente, se observan cambios notables en las escalas de tiempo, manteniéndose en los dos sistemas el orden de estabilidad relativa de los sustratos. Sin embargo, para los experimentos realizados bajo irradiación las diferencias son menos notorias. Los valores de la tabla 8.1 muestran que, en los sistemas foto-Fenton, las “velocidades iniciales aparentes” varían entre 2.31×10^{-3} (2H-BA) y 1.8×10^{-2} (2H4N-BA) min^{-1} . Asimismo, los “tiempos medios aparentes” varían entre 11.0 (2H4N-BA) y 44.4 (2H5N-BA) min. Tendencias similares se observan para los perfiles de H_2O_2 .

Factor de foto estimulación

Con el objeto de realizar una estimación de la importancia relativa de las vías foto-estimuladas hemos definido el parámetro “factor de fotoestimulación” (**PEF**) ^[10] mediante la siguiente ecuación:

$$PEF = \frac{k_{App}^{Phot} - k_{App}^{Dark}}{k_{App}^{Phot}} \quad (\text{Eq.8.1})$$

Donde k_{app}^{Phot} y k_{app}^{Dark} representan las constantes aparentes de velocidad en presencia y en ausencia de radiación, respectivamente. El valor de PEF es un índice que permite evaluar la contribución de los procesos foto-inducidos en los sistemas foto-Fenton. Para cinéticas sencillas se podrían emplear las constantes de velocidad para calcular el PEF, sin embargo, tal como se expuso en los capítulos 2 y 3, las cinéticas auto-catalíticas son complejas y no pueden caracterizarse mediante una única constante de velocidad. Ya que un solo parámetro es insuficiente para caracterizar completamente los perfiles autocatalíticos y el PEF puede ser dependiente del grado de conversión, el empleo de un parámetro global resulta una elección más apropiada desde el punto

de vista práctico. Se puede definir un factor de fotoestimulación promedio o global (PEF_{eff}) a partir de los valores de "tiempo medio" obtenidos de las cinéticas sigmoideas. Este parámetro puede obtenerse determinando gráficamente en los perfiles el tiempo necesario para alcanzar la mitad de la concentración inicial, o analíticamente a partir del valor de "b" calculado mediante la Eq. 3.15. Vale la pena aclarar que para leyes de velocidad simples, independientemente del orden de reacción (que determina la dependencia de la velocidad con las concentraciones iniciales de reactivos), el tiempo medio siempre es inversamente proporcional a la constante de velocidad. Por lo tanto se puede proponer la siguiente relación para calcular el PEF_{eff} :

$$PEF_{eff} = 1 - \frac{t_{1/2}^{Phot}}{t_{1/2}^{Dark}} \quad (\text{Eq.8.2})$$

Empleando esta ecuación se calcularon los valores del PEF_{eff} para los perfiles de HPLC y H_2O_2 correspondientes a los 5 sustratos estudiados. Los resultados, expresados como porcentajes, se muestran en la Tabla 8.2:

Tabla 8.2.

	PEF_{HPLC}	$PEF_{H_2O_2}$
4H3N-BA	30 %	16 %
2H4N-BA	18 %	13 %
24DH-BA	20 %	24 %
2H-BA (S)	30 %	25 %
2H5N-BA	62 %	64 %

Excepto en el caso del 4H3N-BA que tiene un comportamiento decididamente diferente a los demás compuestos, el porcentaje de estimulación fotoquímica crece con la estabilidad de los sustratos en ausencia de radiación (sistemas tipo-Fenton)



Una tendencia similar (mayor fotoestimulación para condiciones en las que la reacción térmica es más lenta) ha sido reportada en estudios previos relacionados con la degradación del sustrato nitrobenzeno en diferentes condiciones experimentales [7]. Este comportamiento puede ser interpretado asumiendo que las velocidades de las reacciones fotoinducidas dependen mayormente del flujo fotónico y no dependen significativamente de la naturaleza del sustrato o de las

condiciones de reacción. Por lo tanto, cuanto más lenta es la reacción térmica, mayor es el efecto de la estimulación de las vías fotoinducidas. Más aún, se ha reportado que el NBE entra en la fase catalítica después de un grado de conversión del 10%^[11], de este modo asumiendo una cinética de orden cero para la fase lenta, puede mostrarse fácilmente que el tiempo de transición, como se definió en el capítulo 2, está dado por $t_{Tr} = 0.1/k_{app}$ donde $k_{app} = k_{Dark} + k_{Phot}$. Esta ecuación demuestra que si k_{Phot} es relativamente constante, las contribuciones relativas de los procesos fotoinducidos aumentan a medida que k_{Dark} disminuye.

8.4 Producción fotoinducida de Fe(II) y/o fenol

8.4.1. Efecto de la longitud de onda de irradiación

En la sección anterior, se demostró el efecto favorable de la irradiación del sistema sobre las cinéticas de degradación de los sustratos estudiados, en comparación con los sistemas tipo-Fenton puramente térmicos. Este beneficio se refleja no solo en la disminución de los tiempos globales de la reacción sino en un notorio incremento en el grado de mineralización. En esta sección se analiza el efecto de la longitud de onda sobre la estabilidad de los compuestos y la generación foto inducida de Fe(II). Estos estudios permiten evaluar la contribución a la degradación de los sustratos, de procesos fotoquímicos asociados a los complejos férricos y comparar las velocidades de foto producción de Fe(II) en distintas condiciones.

8.4.4.1. Condiciones experimentales

El efecto de la longitud de onda se evaluó analizando la variación de los espectros de los complejos férricos de los sustratos y mediante de determinaciones de la producción de Fe(II) bajo irradiación en distintas condiciones. Los ensayos se realizaron en un reactor de pyrex. Las concentraciones iniciales empleadas para los sustratos y Fe(III) fueron $1 \times 10^{-3} M$ mientras que en el caso del oxalato férrico se utilizó una concentración de $1 \times 10^{-4} M$. Como fuente de radiación se empleó la lámpara de Xenon descrita en la sección 8.2.2.1. Para los experimentos realizados a $\lambda > 400 \text{ nm}$, se utilizó un filtro adecuado, cuyo espectro se muestra en la figura 8.7.

8.4.4.2. Resultados

En la sección anterior se evaluó la contribución de la radiación en la degradación de los compuestos en los sistemas foto Fenton. En esta sección se analiza el efecto de la longitud de onda de la radiación aplicada sobre la estabilidad de los complejos y la formación de Fe(II) a partir de la

fotólisis de los mismos. En la figura 8.4 se muestran los perfiles normalizados de absorbancia en el máximo de absorción para cada complejo, en función del tiempo de irradiación las soluciones.

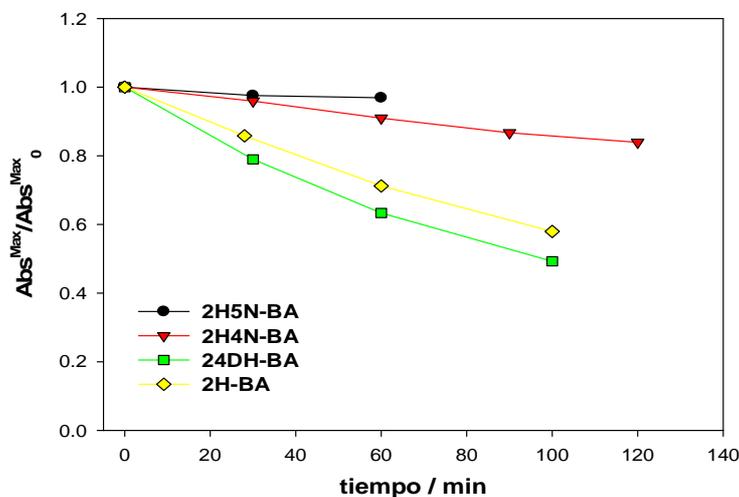


Figura 8.4 Degradación de los diferentes complejos irradiando a $\lambda > 300$ nm (Abs^{Max} / Abs^{Max}_0)

El análisis de la figura muestra que existe degradación de los complejos más o menos apreciable dependiendo del ácido considerado. La irradiación del 2H5N-BA durante 60 minutos, provoca una disminución de sólo el 3% en la absorbancia inicial. El complejo férrico del 2H4N-BA se degrada un 16% luego de 120 minutos de irradiación. A los 100 minutos de irradiación el 2H-BA alcanza una degradación del 42%, mientras que 24DH-BA en este mismo tiempo, disminuye su absorbancia inicial en un 51%. Claramente se ve que los ácidos no nitrados son más lábiles en presencia de radiación.

En la figura 8.5 se muestra la producción de Fe(II) al irradiar, con longitudes de onda mayores a 300 nm, soluciones de los 5 ácidos estudiados en presencia de Fe(III). Asimismo se incluyen los perfiles obtenidos en presencia de oxalato y en ausencia de los ligandos orgánicos.

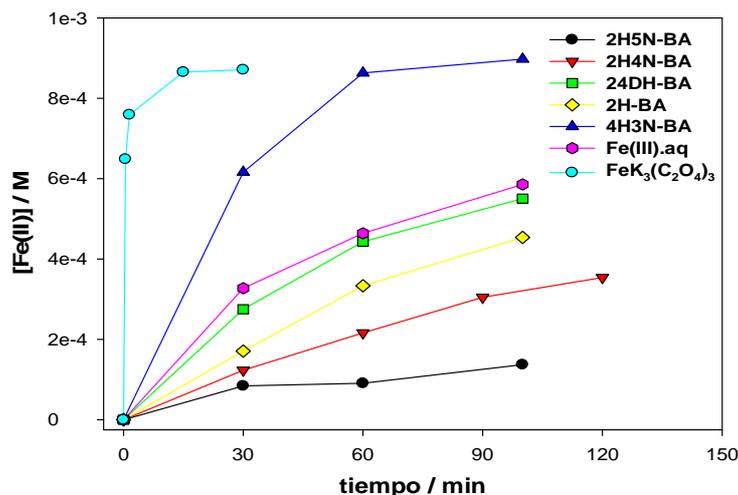


Figura 8.5 Producción de Fe(II) irradiando a $\lambda > 300 \text{ nm}$.

Analizando el gráfico se observa que la velocidad de generación de Fe(II) sigue la tendencia

$Fe/Oxal >> 4H3N-BA >> Fe(III)-aq \approx 24DH-BA > 2H-BA > 2H4N-BA > 2H5N-BA$

Las velocidades iniciales de producción de Fe(II) calculadas a partir de estos perfiles valen: Fe-Oxal = $1,3 \times 10^{-4} \text{ M/min}$, 4H3N-BA = $20,5 \times 10^{-6} \text{ M/min}$, Fe(III)-aq = $10,9 \times 10^{-6} \text{ M/min}$ 24DH-BA = $9,2 \times 10^{-6} \text{ M/min}$, 2H-BA = $5,7 \times 10^{-6} \text{ M/min}$, 2H4N-BA = $4,1 \times 10^{-6} \text{ M/min}$, 2H5N-BA = $2,8 \times 10^{-6} \text{ M/min}$. Estos resultados muestran una menor producción de Fe(II) a partir de la fotólisis de los complejos de los ácidos nitrados, respecto de los complejos de los ácidos no nitrados. Cabe destacar el comportamiento del 4H3N-BA. En este caso, al no formar complejos con Fe(III), la única contribución que puede hacer el ácido es la absorción de una fracción de la irradiación incidente, de modo que quedan menos fotones disponibles para la producción de Fe(II) (efecto de filtro interno). A pesar de esta disminución en la radiación efectiva, la gran velocidad de generación de Fe(II) en presencia de 4H3N-BA, es incluso superior al efecto de filtro interno que presenta este ácido respecto del Fe(III)aq.

En la figura 8.6 se muestra la comparación en las velocidades de formación de Fe(III) al irradiar una solución de Fe(III)-oxalato a diferentes longitudes de onda

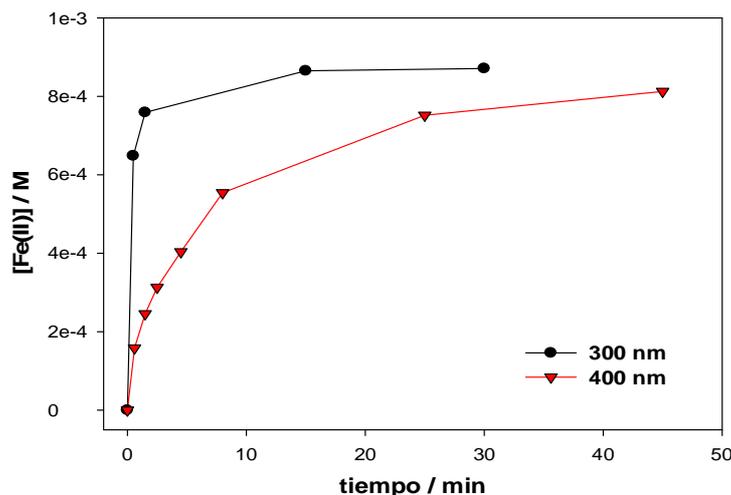
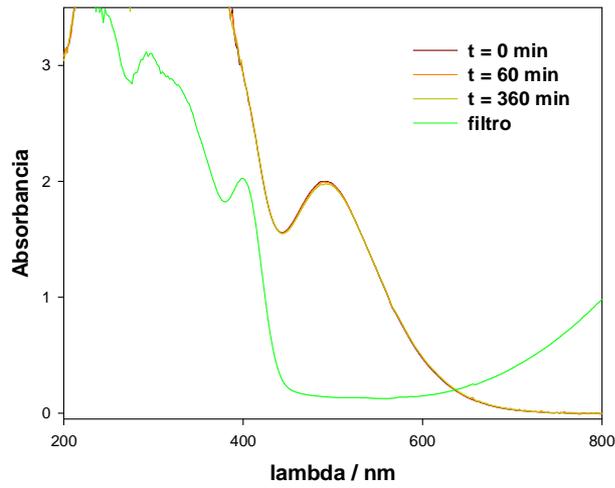


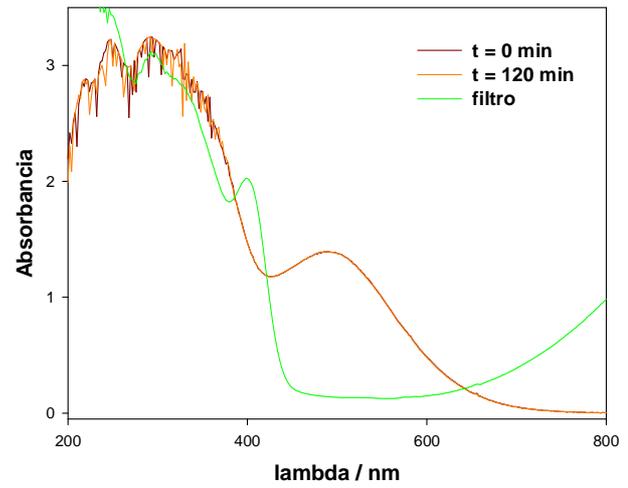
Figura 8.6. Producción de Fe(II) con Ferrioxalato: $\lambda > 300$ nm (UV/Vis) vs. $\lambda > 400$ nm (Vis)

Los resultados presentados en la figura 8.6 muestran un marcado aumento en la velocidad de producción de Fe(II) cuando se utiliza un rango más amplio del espectro. Las velocidades de foto generación de Fe(II) calculadas a partir de estos resultados son; $\lambda > 300$ nm (UV/Vis): 12.96×10^{-4} M/min, $\lambda > 400$ nm (visible): 2.64×10^{-4} M/min. Los resultados obtenidos con la solución de Fe(III)-oxalato dejan en claro que este complejo es fotosensible incluso al ser irradiado por luz visible.

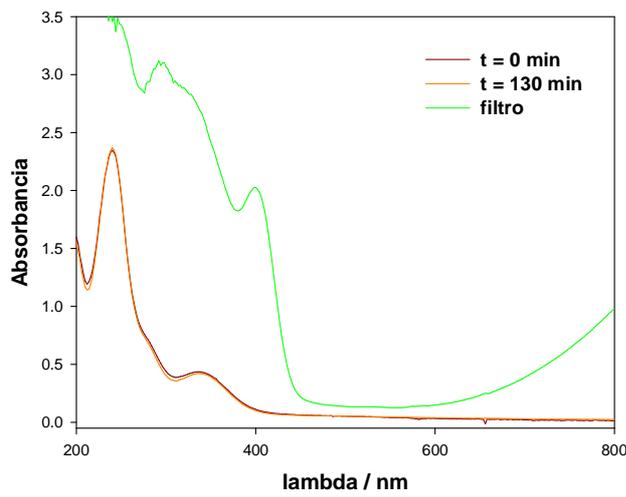
Con el objeto de caracterizar en forma preliminar las propiedades fisicoquímicas de los complejos férricos, se analizó la estabilidad frente a la radiación visible de los complejos formados con los ácidos derivados del ácido benzoico irradiando soluciones de los complejos en presencia de un filtro que bloquea el paso de radiaciones de longitudes de onda menores a 400 nm. En las figuras 8.7 se muestran los espectros de absorbancia de los complejos a distintos tiempos de irradiación, así como, en algunos casos, el espectro del filtro utilizado.



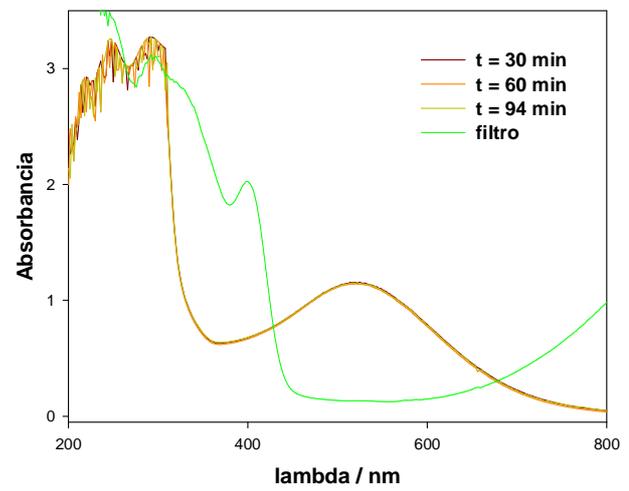
a)



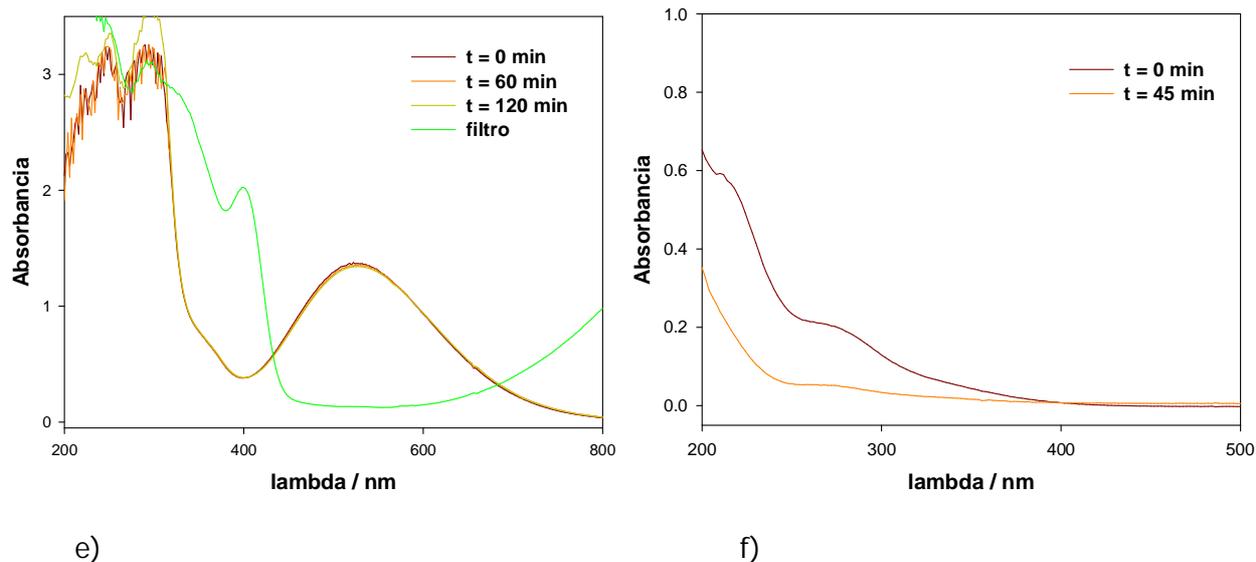
b)



c)



d)



Figuras 8.7. Estabilidad Frente a la Radiación Visible: $\lambda > 400$ nm (Vis). a) 2H5N-BA-Fe(III) b) 2H4N-BA-Fe(III) c) 4H3N-BA-Fe(III) d) 24DH-BA-Fe(III) e) 2H-BA-Fe(III) f) $\text{FeK}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

Los resultados muestran que, excepto para el ligando oxalato, todos los complejos son estables bajo irradiación visible ($\lambda > 400$ nm). Esto indica que los complejos no están sometidos a procesos fotoquímicos en el rango del espectro que corresponde a la banda de transferencia de carga ligando-metal, absorción responsable de la coloración característica de cada especie compleja. Por lo tanto, se puede descartar la degradación de los compuestos de partida entre la preparación de las soluciones y el agregado de H_2O_2 /encendido de la lámpara UV, debida a la luz ambiental. Los resultados del 4H3N-BA muestran que el $\text{Fe(III)}_{\text{Aq}}$, cuando es irradiado con longitudes de onda mayores a 400 nm, tampoco se fotolisa apreciablemente en la ventana temporal analizada

8.4.2 Estudios realizados bajo irradiación policromática

Para comprender el rol de la foto reducción de Fe(III) en los sistemas foto Fenton y con el objeto de valorar el efecto de la formación de complejos férricos en la producción de Fe(II) se planeó un set adicional de experimentos. Los perfiles de concentración de Fe(II) se estudiaron en ausencia de H_2O_2 , ya que las especies ferrosas reaccionan muy rápidamente en presencia de este aditivo ^[12]. En contraposición, en soluciones sin H_2O_2 ^[13, 14] la oxidación de Fe(II) por oxígeno disuelto o por especies formadas en la mezcla de reacción es comparativamente mucho más lenta en soluciones de pH 3.

8.4.2.1. Irradiación en ausencia de scavenger y de H_2O_2

8.4.2.1.i. Medida de Fe(II)

En la Figura 8.8 se muestran los perfiles de concentración de Fe(II) obtenidos, en ausencia de H_2O_2 , por irradiación de soluciones acuosas de Fe(III) y los diferentes sustratos. Las condiciones iniciales de reacción empleadas fueron: $[S]_0 = 1 \times 10^{-4}$ M, $[Fe(III)]_0 = 1 \times 10^{-4}$ M, pH 3.0, $T=24^\circ C$, lámpara HPK 125 con reactor de Pyrex

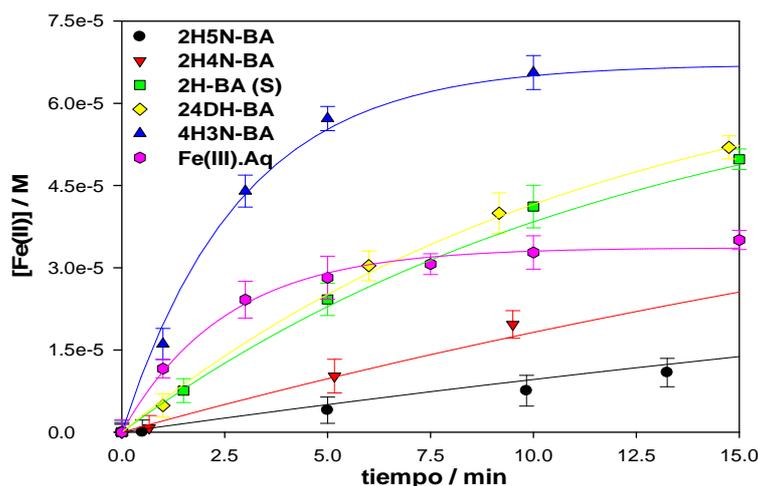


Fig.8.8. Producción de Fe(II) durante la irradiación de complejos férricos de los sustratos modelo y el complejo acuo-Fe(III) (Fe(III)aq) en ausencia de H_2O_2

Puede apreciarse que en los primeros 6 minutos las concentraciones de Fe^{2+} producidas obedecen el siguiente orden:



Cabe destacar que, para los experimentos realizados con distintas concentraciones iniciales, si se considera la zona inicial de los perfiles, el orden de reactividad se mantiene independientemente de las condiciones empleadas, ya que a pesar de haber variado las concentraciones tanto de Fe(III) como de los diferentes ácidos un orden de magnitud (1×10^{-4} a 1×10^{-3} M) (y por ende haber variado no sólo sensiblemente la absorbancia total sino también la estequiometría de los complejos de los sustratos nitrados entre 1:1 y 2:1) el orden de reactividad no se altera. Estos resultados sugieren que ni los efectos de filtro interno ni las diferencias en las estequiometrías de complejación juegan un rol preponderante en el comportamiento observado.

Los perfiles de la Figura 8.8 muestran que para escalas de tiempo posteriores a los 10 minutos tres de los sustratos (4H3N-BA, 24DH-BA y 2H-BA) producen mayor cantidad de Fe(II) que

el propio Fe(III). Aq mientras que los otros dos sustratos (2H4N-BA y 2H5N-BA) producen una cantidad mucho menor de Fe(II). Este comportamiento muestra que la presencia de sustratos con diferente estructura afecta notablemente el ciclo redox del hierro en estos sistemas

En el caso particular del 4H3N-BA este compuesto no forma complejos y, entonces, solo actúa como filtro interno de la radiación para el Fe(III)aq. Por lo tanto, la mayor cantidad de Fe(II) observada en presencia de este sustrato con respecto a la solución de Fe(III) libre de compuestos orgánicos, no puede asociarse a procesos fotoquímicos. Es importante destacar que estas tendencias han sido observadas para todas las condiciones estudiadas que involucra un amplio rango de concentraciones.

Finalmente, el análisis de los porcentajes de degradación de los sustratos, obtenidos por HPLC para los ensayos de la Figura, muestra que luego de 8 minutos de irradiación los diferentes sustratos experimentan degradaciones de entre el 3.2 y el 7 % aproximadamente (a las 2hs. los grados de conversión estuvieron entre el 26 y el 51%). Como se mencionó anteriormente, los acuosos complejos de Fe(III) producen radicales HO[•] mientras el Fe(III) se foto reduce [2, 4, 5, 15]. Este puede ser también el caso para los complejos de Fe(III) con los sustratos modelo, ya que poseen ligandos acuosos. Por lo tanto, la oxidación de sustratos por los HO[•] formados pueden producir intermediarios capaces de reducir al Fe(III). Por esta razón, excepto para las soluciones de Fe(III)aq, las tendencias observadas en la producción de Fe(II) no corresponden solo a procesos fotoquímicos, sino que, al igual que los procesos auto-catalíticos observados en sistemas Fenton, están altamente correlacionadas con la generación in situ de intermediarios reductores capaces de modificar la relación [Fe(II)]/[Fe(III)]^[14].

8.4.2.2. Irradiación en presencia de scavenger y ausencia de H₂O₂

8.4.2.1.i Medida de Fe(II)

Con el objeto de minimizar el rol de los intermediarios de degradación de los ácidos en la producción de Fe(II), se realizaron experimentos de irradiación en ausencia de H₂O₂ y en presencia de un scavenger de radicales HO[•] tratando de mantener, dentro de lo posible, a los sustratos inalterados. Se seleccionó al benceno como scavenger debido a su relativamente baja absorción de la radiación por encima de 300 nm y porque no forma complejos con Fe(III). Con el empleo de benceno en concentraciones de hasta 19 mM (cerca de su límite de solubilidad) los HO[•] fueron efectivamente secuestrados, ya que, en todos los casos, los grados de conversión de los sustratos fueron despreciables aun luego de 35 minutos de irradiación (no superaron el 2.5%).

La Figura 8.9. muestra los perfiles de concentración de Fe(II) obtenidos durante los primeros minutos de irradiación. Las condiciones iniciales empleadas fueron: [S]₀ = 2 x10⁻⁴ M,

$[Fe(III)]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[benceno] = (1.9 \times 10^{-2} \text{ M})$ pH 3.0, $T=24^\circ\text{C}$, lámpara HPK 125 con reactor de Pyrex.

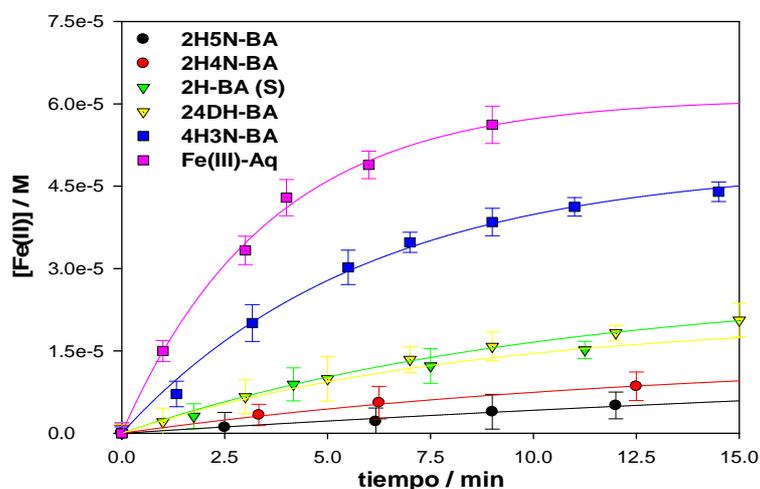


Fig. 8.9. Producción de Fe(II) durante la irradiación de complejos férricos de los compuestos modelo y del Fe(III)aq, en ausencia de H_2O_2 y en presencia de benceno como scavenger de radicales oxhidrilo.

Puede apreciarse que durante los primeros 15 minutos los perfiles de concentración de Fe^{2+} obtenidos en presencia de scavenger y ausencia de H_2O_2 siguen el orden

$Fe(III).Aq > 4H3N-BA > 2H-BA > 24DH-BA > 2H4N-BA > 2H5N-BA$

Es interesante notar que, como en los ensayos presentados en la sección anterior, en estos experimentos el orden de reactividad se mantiene independientemente de la concentración de ácido empleada (2×10^{-4} a $1 \times 10^{-3} \text{ M}$). Por otro lado los espectros UV/Vis iniciales y finales obtenidos para los diferentes sustratos en presencia de scavenger no muestran cambios significativos en las escalas temporales medidas. Este resultado está de acuerdo con los perfiles de HPLC. Por este motivo puede afirmarse que, en los experimentos realizados en presencia de benceno, la tasa de radiación disponible para reducir al Fe(III) es constante y prácticamente igual a su valor inicial. El hecho de que el orden de reactividad no dependa de las concentraciones de ácidos empleadas pero sí dependa fuertemente de la presencia o ausencia de scavenger, confirma que ni los efectos de filtro interno ni las diferencias de estequiometría (de los complejos de los sustratos nitrados) son determinantes para las tendencias observadas mientras que sí lo es la formación de intermediarios reductores.

Debe destacarse que, de acuerdo con las eficiencias de fotoproducción de Fe(II), se hubiera esperado una estabilidad mucho mayor para el 2H4N-BA que para los sustratos 2H-BA y 24DH-BA en los sistemas foto Fenton. Sin embargo, a partir de los perfiles cinéticos obtenidos tanto en los sistemas irradiados (figura 8.2 A) como en los no fotoquímicos (figura 7.4 A), se observa un comportamiento opuesto. Esta relativa baja estabilidad del 2H4N-BA está asociada a la contribución de las reacciones térmicas ya que este sustrato entra rápidamente en la fase rápida aun en ausencia de irradiación por la formación de intermediarios reductores de Fe(III) durante los estadios tempranos de su degradación.

Excepto para el Fe(III)aq, la producción de Fe(II), como se esperaba, es menor en presencia de scavenger de radicales HO·. En particular, la cantidad de Fe(II) producida es notablemente más baja para los sustratos nitrados que forman complejos con Fe(III). Debe remarcarse que, para los experimentos realizados en ausencia de los sustratos modelo, hay una mayor producción de Fe(II) a partir de las soluciones de Fe(III) saturadas con benceno que en las soluciones sin benceno. Esta diferencia puede explicarse considerando que en los ensayos realizados en presencia de scavenger, las medidas de HPLC muestran la formación de productos secundarios, entre ellos dihidroxibencenos. Por lo tanto, la formación de intermediarios reductores derivados del benceno puede ser la razón de la mayor producción de Fe(II) observada para las soluciones férricas saturadas con benceno. De lo anterior se desprende que la adición de benceno no resulta en una completa supresión de reacciones térmicas que involucran especies reductoras de Fe(III).

8.4.2.2.ii Medida de fenol

En los ensayos realizados en presencia de scavenger, también se determinó la producción de fenol. Suponiendo que la reacción de fotoproducción de Fe(II) predominante es [8.1], la cantidad de Fe²⁺ generado debe ser proporcional a los ·OH producidos. Teniendo en cuenta el exceso de scavenger que hay en la mezcla de reacción, estos ·OH reaccionan prácticamente en su totalidad con el benceno dando fenol como producto primario. En la figura 8.10 se muestran los resultados de la producción de fenol para el experimento presentado en la figura 8.9.

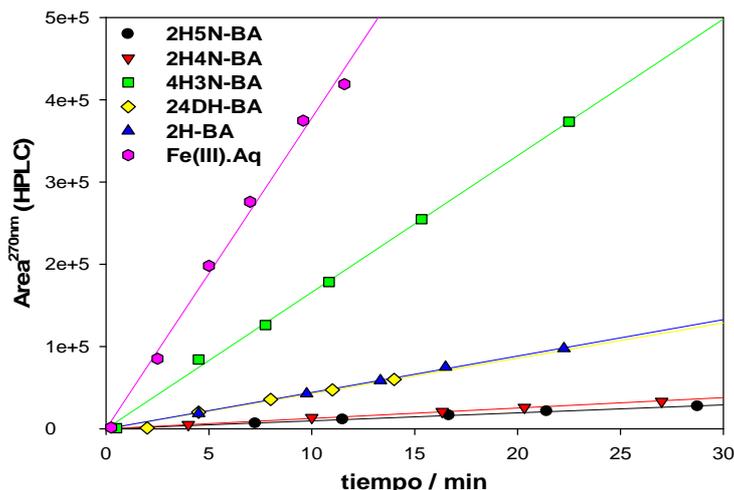
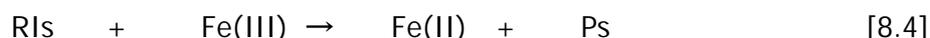


Fig.8.10. Producción de fenol durante la irradiación de complejos férricos de los compuestos modelo y del complejo (Fe(III)aq) en ausencia de H₂O₂ y en presencia de benceno como secuestrador de radicales oxhidrilo.

Los resultados obtenidos muestran que la producción de fenol sigue la misma tendencia que la de Fe(II), confirmando que la generación de radicales HO· está acoplada a la reducción de Fe(III).

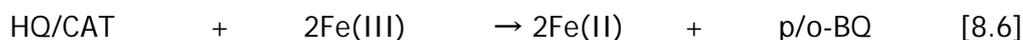
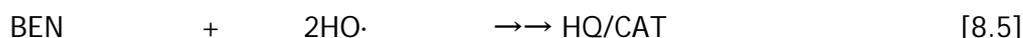
Rol de los intermediarios de reacción

Como se indicó anteriormente, la figura 8.8 sugiere una contribución importante de las reacciones térmicas a la reducción de Fe(III). Esta contribución está asociada con la generación inmediata de productos por oxidación de los sustratos particulares, siendo la única excepción el Fe(III)aq, el cual, después de 6 minutos, muestra un plateau para el Fe(II), ya que en ausencia de materia orgánica no pueden formarse intermediarios reductores. Por ende, tanto los efectos de filtro interno relativamente bajos anteriormente mencionados como los incrementos marcados de la producción de Fe(II) en ausencia de un scavenger de radicales HO·, conducen a la conclusión de que los intermediarios de degradación de los sustratos modelo (RIs) estimulan la producción de Fe(II) a través de procesos no fotoquímicos tipo



Donde RIs y Ps corresponden a los intermediarios reductores formados a partir de los sustratos modelo y sus productos oxidados respectivamente. En contraste, para los experimentos que se

muestran en la figura 8.9, que fueron realizados en presencia de benceno, los intermediarios reductores de Fe(III) provienen del scavenger de HO·



Donde BEN, HQ, CAT y BQ corresponden a benceno, hidroquinona, catecol y benceno respectivamente. Dado la gran concentración de scavenger utilizada, la contribución de los intermediarios de degradación de cada sustrato en particular a la producción de Fe(II) puede ser despreciada. Más aún, los intermediarios reductores producidos en presencia de benceno ([8.5]) son los mismos independientemente del sustrato modelo estudiado. No obstante, su producción es fuertemente dependiente de la fotoactividad de los complejos férricos irradiados. De allí que los perfiles que se muestran en la figura 8.9 son indudablemente mucho más representativos de las eficiencias de foto reducción de que los observados en la figura 8.8.

Los experimentos de la figura 8.9 sugieren que la foto reducción de los complejos férricos formados con los sustratos modelo es menos eficiente que la foto reducción del Fe(III)aq. Estas tendencias están de acuerdo con los resultados obtenidos por otros autores en tratamientos foto-electro-Fenton ^[16]. Finalmente, los resultados muestran que las eficiencias de foto reducción de los complejos formados con nitroderivados (2H4N-BA y 2H5N-BA) son más bajas que aquellas que corresponden a los no nitrados (2H-BA y 24DH-BA). La secuencia de fotoestimulación 4H3N-BA > 24DH-BA > 2H4NBA (tabla 8.2) coincide con el orden de fotoproducción de Fe(II) (Figs 8.8 y 8.9), ya que en los sistemas tipo-Fenton térmicos estos compuestos presentan, para grados de conversión entre 20 y 70%, perfiles de degradación muy similares (Fig 7.4, presentada en el capítulo 7). En contraposición, cuando procesos no fotoquímicos tienen contribuciones disímiles no existe, necesariamente, una relación entre la eficiencia de fotoproducción y el factor de foto estimulación. De hecho, aunque las eficiencias de fotoproducción de Fe(II) de los complejos con 2H-BA y 24DH-BA son prácticamente idénticas, el factor de foto estimulación es mayor para 2H-BA que para 24DH-BA, ya que 2H-BA muestra una fase lenta mucho más larga en los sistemas tipo Fenton. Finalmente, la inversión observada para la producción de Fe(II) entre el Fe(III)aq y el 4H3N-BA en las figuras 8.8 y 8.9, puede explicarse teniendo en cuenta tanto la contribución de los efectos de filtro interno (que son evidentes en la figura 8.9 y se relacionan con la absorción del 4H3N-BA a $\lambda > 300$ nm) como la fuerte contribución de los intermediarios de la oxidación de 4H3N-BA a los perfiles mostrados en la figura 8.8. Esta última contribución permite explicar el hecho que,

aunque el 4H3N-BA tiene la menor reactividad frente a los radicales HO·, muestra la fase lenta más corta entre todos los sustratos estudiados tanto en sistemas tipo Fenton como foto Fenton.

8.4.2.3 En presencia de scavenger y de H₂O₂

8.4.2.3.i Medida de fenol

En presencia de H₂O₂, el Fe(II) generado por fotólisis de los complejos reacciona rápidamente con el peróxido de hidrógeno, produciendo ·OH. Por lo tanto la concentración de fenol medida en estas condiciones está relacionada con los radicales generados tanto en la reacción [8.1] como por la reacción de Fenton. En la figura 8.11 se muestra la velocidad de producción de fenol para soluciones de los ácidos y/o Fe(III) en presencia de H₂O₂ y en exceso de scavenger. Las condiciones iniciales de reacción en estos ensayos fueron: [S]₀ = 1 x10⁻³ M, [Fe(III)]₀ = 1 x10⁻⁴ M, [H₂O₂]=5x10⁻³M, [benceno] = 1.9 x10⁻² M pH 3.0, t°=24°C, lámpara HPK 125 y con reactor de Pyrex.

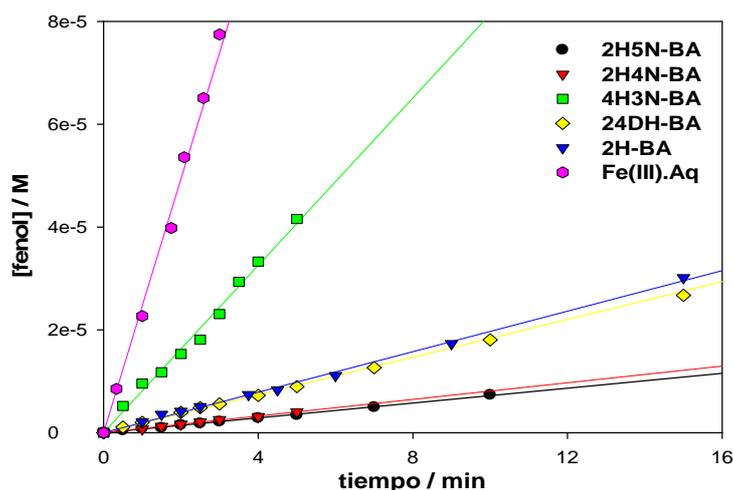


Fig.8.11 . Producción de fenol durante la irradiación de complejos férricos de los compuestos modelo y del complejo Fe(III)aq, en presencia de H₂O₂ y exceso de benceno como secuestrador de radicales oxhidrilo.

Los resultados que se observan en la figura 8.11 indican que la tendencia en la producción de fenol para este sistema es la misma a la observada en ausencia de peróxido de hidrógeno, siendo el orden de producción de radicales HO· el siguiente: Fe(III)aq>>4H3N-BA >> 2H-BA > 24DHBA > 2H4NBA > 2H5NBA. Se observa que la eficiencia de producción de radicales es menor para los ácidos nitrados complejantes que para aquellos no nitrados, lo que sugiere un efecto del grupo nitro en la estabilización por complejación del Fe(III) frente a la radiación.

8.4.3 Estudios realizados bajo irradiación monocromática ($\lambda=350\pm 20\text{nm}$)

8.4.3.1. Irradiación en presencia de scavenger y ausencia de H_2O_2

8.4.3.1.i Medida de Fe(II)

Los ensayos realizados en presencia de benceno bajo irradiación monocromática, permiten estimar los rendimientos cuánticos relativos de fotoproducción de Fe(II) de cada complejo (en el caso de 2HBA, 24DH-BA, 2H4N-BA, 2H5N-BA) y el efecto de filtro interno (en el caso del 4H3N-BA) en comparación con el complejo acuoso de Fe(III) a una longitud de onda determinada. A causa de la baja intensidad de la lámpara empleada en estos ensayos, la velocidad de fotoproducción de Fe(II) es considerablemente más baja. Por este motivo y, debido a que los complejos férricos de los sustratos presentan valores de absorbancia significativos en la longitud de onda del máximo del complejo de o-fenantrolina utilizado para la cuantificación de Fe(II), la interferencia de los complejos de Fe(III) en la determinación de Fe(II) no es despreciable en estas condiciones. Las medidas experimentales de absorbancia en función de λ , fueron deconvolucionadas por regresión bilineal utilizando el software KINESIM. Este tratamiento permitió obtener el aporte de cada especie a la absorbancia total. En la figura 8.12 se presentan, para un ejemplo representativo, los espectros de absorción del complejo formado entre Fe(II) y o-fenantrolina, así como los espectros de los complejos de estequiometría 1:1 y 2:1 de 2H4N-BA con el Fe(III) obtenidos empleando KINESIM

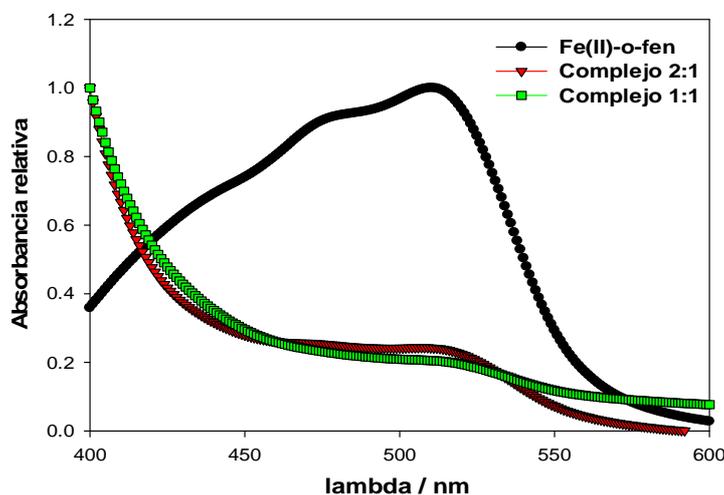


Fig.8.12. Espectros de absorción de los complejos 2:1, 1:1 y Fe(II)-o-fenantrolina obtenidos por el tratamiento numérico de los datos con KINESIM

Una vez discriminadas las contribuciones de cada especie, se puede obtener el perfil de concentración de Fe(II). En la figura 8.13 se muestra un ejemplo de la producción de Fe(II) bajo irradiación a $\lambda=350\text{ nm}$ para el 2H4N-BA. Las condiciones de reacción iniciales en estos ensayos

fueron: [benceno] = 1.9×10^{-2} M, lámpara Rayonet RPR y reactor de pyrex. Para los experimentos con complejos 2:1 se utilizaron las siguientes concentraciones de ácido y hierro: $[S]_0 = 1.51 \times 10^{-3}$ M, $[Fe(III)] = 6.97 \times 10^{-4}$ M. En los ensayos con complejos 1:1 las concentraciones empleadas fueron: $[S]_0 = 7.1 \times 10^{-4}$ M, $[Fe(III)]_0 = 8.3 \times 10^{-4}$ M

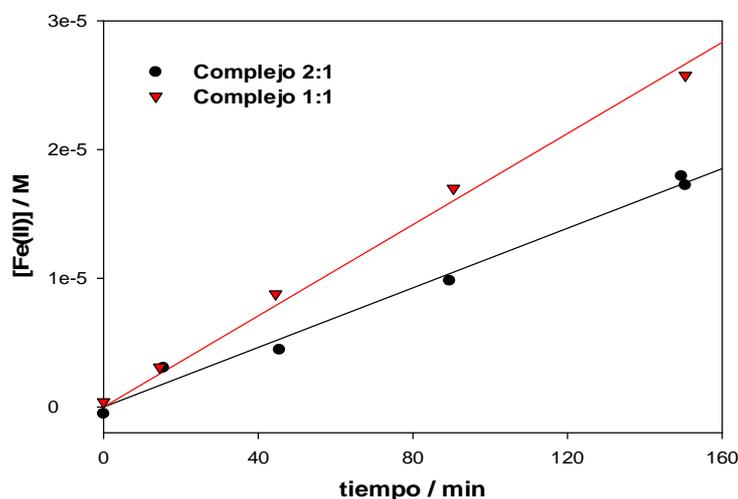


Fig.8.13. Producción de Fe(II) durante la irradiación de complejos férricos de 2H4N-BA, en ausencia de H_2O_2 y exceso de benceno como secuestrador de radicales oxhidrilo.

Los resultados obtenidos de la figura 8.13 muestran una velocidad de generación fotoestimulada de Fe(II) muy similar para los dos complejos que forma el Fe(III) con 2H4N-BA, siendo esta muy baja en ambos casos, resultados que se correlacionan con los obtenidos al irradiar con luz policromática (figura 8.9). Las tendencias observadas con la radiación policromática coinciden con los resultados obtenidos bajo irradiación monocromática.

8.5 Conclusiones

* El orden de "inestabilidad" de los diferentes sustratos tanto para los sistemas tipo-Fenton como para los sistemas foto-Fenton es el siguiente:



esto confirma que hay una contribución muy importante de las reacciones no fotoquímicas en el comportamiento que se observa en los sistemas bajo irradiación.

* La magnitud de la aceleración de las etapas iniciales de degradación por efecto de la irradiación

(el PEF entre sistemas tipo-Fenton y foto-Fenton) decrece en el sentido:



esta tendencia está asociada a dos efectos:

a) Si se supone que la contribución fotoquímica está limitada por el flujo de radiación, se puede considerar un aporte de estos procesos aproximadamente constante. En estas condiciones el efecto de la radiación será más notorio cuanto más lenta sea la reacción oscura. Este efecto se ve claramente ejemplificado al comparar los comportamientos 2H-BA vs. 24DH-BA y 2H5N-BA vs. 2H4N-BA

b) En el caso particular en el que las reacciones térmicas sean similares, la mayor aceleración estará asociada a la mayor eficiencia de fotoproducción de Fe(II). Este efecto se aprecia comparando los comportamientos de 4H3N-BA, 24DH-BA y 2H4N-BA, cuyos perfiles térmicos son bastante similares si se analizan grados de conversión entre 20 y 70%. Se observa que la tendencia en la fotoestimulación 4H3N-BA > 24-DHBA > 2H4N-BA coincide con el orden de fotoproducción de Fe(II).

* La eficiencia de producción de Fe(II) en ausencia de H₂O₂ y ausencia de scavenger de radicales HO· es la siguiente: 4H3N-BA > Fe(III).Aq > 24DH-BA > 2H-BA > 2H4N-BA > 2H5N-BA esta secuencia se explica considerando tres efectos:

a) los relativamente bajos efectos de filtro interno que producen los ácidos sin complejar, en este caso esto aplica solamente al 4H3N-BA

b) las bajas eficiencias de foto-producción de Fe(II) de los complejos de los sustratos nitrados

c) la alta eficiencia de formación de DHB-reductores del 4H3N-BA en primer lugar y del 24DHBA en segundo lugar.

* La eficiencia de foto-producción de Fe(II) en ausencia de H₂O₂ y presencia de benceno como scavenger de HO· es la siguiente: Fe(III).Aq > 4H3N-BA > 2H-BA > 24DH-BA > 2H4N-BA > 2H5N-BA este ordenamiento se explica considerando dos efectos:

a) los efectos de filtro interno. En particular, se puede ver claramente la diferencia entre 4H3N-BA y Fe(III).Aq. Para los otros ácidos no nitrados este análisis resulta un poco más difícil porque también pesa la baja eficiencia de foto-reducción de los complejos. Por otra parte, en las relaciones de concentración estudiadas, los sustratos nitrados forman cantidades apreciables de complejos 2:1 y en ese caso no hay efectos de filtro interno por parte de los ácidos libres en exceso.

b) la eficiencia cuántica del complejo formado. Cuanto menor es el valor de este parámetro, como es el caso de los complejos férricos los sustratos nitrados, menor será la eficiencia de producción de Fe(II)

* De todo lo anterior se desprende que, en sistemas foto-Fenton, el orden relativo de las velocidades de degradación está gobernado por varios factores que involucran en primer lugar tanto la estructura del sustrato como de sus intermediarios de oxidación y en segundo lugar cuestiones relacionadas con reacciones fotoquímicas cuya contribución depende tanto de los efectos de filtro interno como de las eficiencias de foto-reducción de las diferentes especies de Fe(III) (libre, complejos 1:1 y complejos 2:1).

8.6 Bibliografía

- [1] A. Serra, X. Domènech, C. Arias, E. Brillas, J. Peral, *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 12-21.
- [2] V. Kavitha, K. Palanivelu, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 170 (2005) 83-95.
- [3] J.J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 944-951.
- [4] H.J. Benkelberg, P. Warneck, *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 5214-5221.
- [5] L. Lopes, J. de Laat, B. Legube, *Inorganic Chemistry* 41 (2002) 2505-2517.
- [6] L. Wang, C. Zhang, H. Mestankova, F. Wu, N. Deng, M.B. Gang Pan, G. Mailhot, *Photochemical & Photobiological Sciences* 8 (2009) 1059 - 1065.
- [7] L. Carlos, D. Fabbri, A.L. Capparelli, A.B. Prevot, E. Pramauro, F.G. Einschlag, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 201 (2009) 32-38.
- [8] D. Prato-Garcia, R. Vasquez-Medrano, M. Hernandez-Esparza, *Solar Energy* 83 (2009) 306-315.
- [9] M. Skoumal, C. Arias, P.L. Cabot, F. Centellas, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, E. Brillas, *Chemosphere* 71 (2008) 1718-1729.
- [10] D. Nichela, M. Haddou, F. Benoit-Marquiè, M.T. Maurette, E. Oliveros, F.S. García Einschlag, *Applied Catalysis B: Environmental* 98 (2010) 171-179.
- [11] D. Nichela, L. Carlos, F.S. García Einschlag, *Appl. Catal.*, B 82 (2008) 11-18.
- [12] A. Machulek, J.E.F. Moraes, L.T. Okano, C.A. Silverio, F.H. Quina, *Photochemical & Photobiological Sciences* 8 (2009) 985-991.
- [13] R. Andreozzi, R. Marotta, *Water Research* 38 (2004) 1225-1236.

- [14] G. Mailhot, L. Hykrdova, J. Jirkovsky, K. Lemr, G. Grabner, M.B. Bolte, *Applied Catalysis B-Environmental* 50 (2004) 25-35.
- [15] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36 (2006) 1-84.
- [16] E. Guinea, C. Arias, P.L. Cabot, J.A. Garrido, R.M. Rodriguez, F. Centellas, E. Brillas, *Water Research* 42 (2008) 499-511.