

CICLO CATALÍTICO DEL HIERRO DURANTE LA DESCOMPOSICIÓN DE DERIVADOS DEL ÁCIDO BENZOICO MEDIANTE LA TÉCNICA TIPO-FENTON

Bruno Caram, Daniela Nichela, Jorge Donadelli, Menana Haddou, Felipe Rodriguez Nieto, Esther Oliveros, Fernando S. García Einschlag.

Instituto de Investigaciones Fisicoquímica Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Dpto. de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Calle 64 Diag. 113, CP (1900), La Plata, Argentina

bruno.caram5@hotmail.com

Introducción: Los sistemas tipo-Fenton se basan en la descomposición térmica del peróxido de hidrógeno catalizada por sales de Fe(III). La generación de radicales HO[•], responsables de la oxidación de la materia orgánica, está mediada por la reacción entre el Fe(II) y el H₂O₂. En los sistemas tipo-Fenton la etapa limitante de la cinética es generalmente la reducción de Fe(III) a Fe(II), por lo tanto la comprensión de los factores que pueden afectar la reducción de especies de Fe(III) reviste particular relevancia. Debido a que la producción de Fe(II) a través de reacciones térmicas puede ser sustancialmente afectada por la presencia de agentes complejantes del Fe(III), en el presente trabajo se evaluó la tendencia a participar en caminos reductivos de diferentes complejos de Fe(III) con ligandos derivados del ácido benzoico (HBAs). Asimismo, se ha investigado la formación de intermediarios de reacción primarios, capaces de reducir especies férricas e influir en el ciclo catalítico Fe(II)/Fe(III).

Objetivos: El objetivo central del presente trabajo ha sido investigar los factores que gobiernan la etapa limitante de las reacciones tipo-Fenton. En este contexto, diferentes derivados del ácido benzoico fueron empleados para analizar la reactividad de sus complejos férricos, el poder reductor de diferentes compuestos di- o tri-hidroxilados estructuralmente relacionados y las distribuciones de productos primarios de oxidación en sistemas tipo-Fenton.

Resultados: Los estudios de reducción del Fe(III) fueron llevados a cabo con hidroquinona como agente reductor, a pH=3, T= 24±1°C y en oscuridad. En la Figura 1 se comparan los perfiles de producción de Fe(II) en ausencia y en presencia de los diferentes HBAs. Para todos los HBAs capaces de complejar al Fe(III) la fracción de Fe(III) reducida por hidroquinona al cabo de 10 minutos fue menor al 12%, mientras que la producción de Fe(II) observada en ausencia de ligandos orgánicos complejantes fue de al menos 75% en la misma escala de tiempo. Es interesante notar que para los complejos nitrados la producción de Fe(II) (3 a 5%) es menor que para los complejos no nitrados (8 a 12 %).

Las tendencias observadas tienen importantes implicaciones en las cinéticas de degradación de los HBAs ya que los perfiles autocatalíticos usualmente están asociados a la acumulación de intermediarios reductores. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran que la reactividad de las especies férricas hacia caminos reductivos es un factor clave adicional que puede afectar drásticamente la velocidad global de la reacción y la forma de los perfiles de degradación.

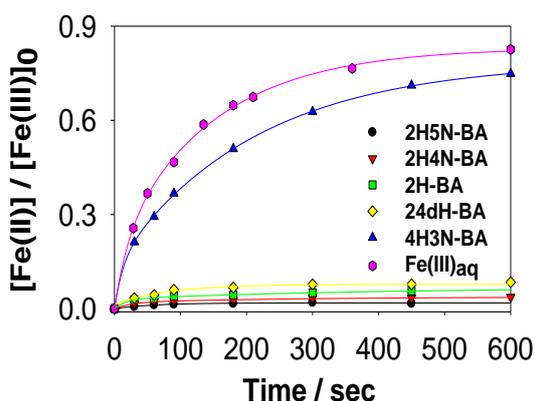


Figura 1: Producción de Fe(II) inducida por hidroquinona (HQ). $[Fe(III)]_0 = 2.0 \times 10^{-4} M$, $[HQ]_0 = 2.0 \times 10^{-4} M$, $[L]_0 = 2.0 \times 10^{-3} M$, pH 3.0

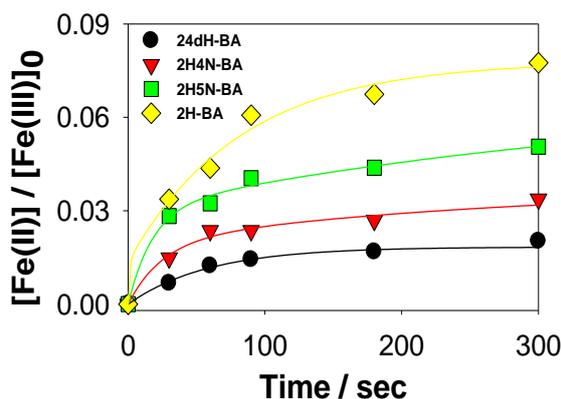


Figura 2: Producción de Fe(II) observada en presencia de complejos férricos durante los primeros 5 minutos.

El papel de los intermediarios de reacción en el ciclo del hierro fue evaluado mediante el estudio de los productos primarios de oxidación por HPLC-DAD y LC-MS. El análisis de las distribuciones de los productos muestra que los átomos de carbono del anillo unidos a un grupo nitro son prácticamente inertes, mientras que el ataque por parte del HO[•] es dirigido hacia posiciones *orto* y *para* respecto de los sustituyentes -OH.

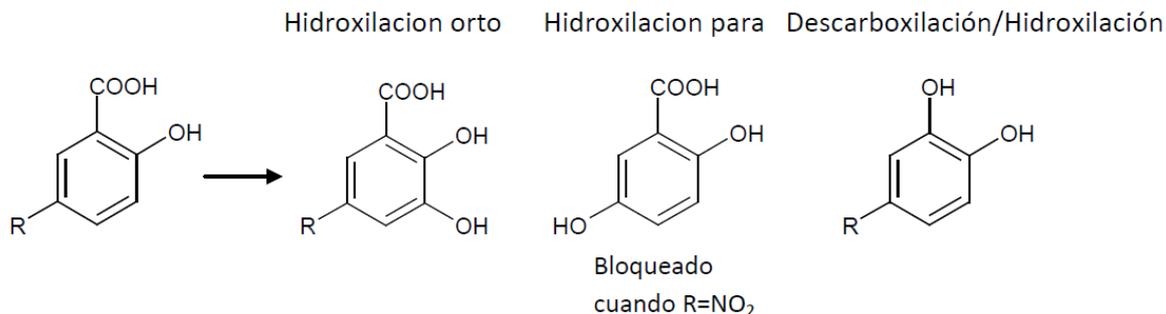


Figura 3: Principales vías de hidroxilación observadas.

Los resultados de LC-MS mostraron que, a diferencia de lo observado para los sustratos nitrados, los intermediarios aromáticos formados a partir de los sustratos no nitrados experimentaron rápidamente la apertura del anillo. Esto sugiere que la presencia de grupos nitro ejerce un efecto de estabilización de los intermediarios aromáticos.

Los experimentos de reducción que se muestran en la Tabla 1 confirman que, entre los derivados aromáticos di-hidroxilados, las estructuras similares a la hidroquinona y el catecol fueron capaces de producir Fe(II), mientras que los compuestos relacionados con el resorcinol fueron incapaces de reducir el Fe(III). En contraposición, todos los derivados del ácido trihidroxibenzoico fueron capaces de reducir al Fe(III).

Tabla 1. Habilidad de reducir al $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ de di- y trihidroxiderivados del ácido benzoico, $[\text{Fe(III)}]_0 = [\text{HBA}]_0 = 0.8 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3.0$ y $24 \text{ }^\circ\text{C}$

| Compuesto | tipo-Cat | tipo-HQ | tipo-Res | $[\text{Fe(II)}]/\text{mM}^{\#}$ |
|-----------|----------|---------|----------|----------------------------------|
| 23dHBA | + | - | - | 0.74 |
| 24dHBA | - | - | + | n.d. |
| 25dHBA | - | + | - | 0.74 |
| 26dHBA | - | - | + | 0.01 |
| 34dHBA | + | - | - | 0.61 |
| 234tHBA | + | - | + | 0.76 |
| 245tHBA | + | + | + | 0.78 |
| 246tHBA | - | - | + | 0.11 |

[#] tipo-Cat, tipo-HQ y tipo-Res se refieren a estructuras unidas a dos grupos $-\text{OH}$ en posiciones *orto*, *para* y *meta*, respectivamente.

Además, los experimentos realizados con complejos de Fe-HBAs y diferentes reductores en ausencia de H_2O_2 (Figura 4) mostraron que la hidroquinona es más eficiente que el catecol y el 4-nitrocatecol para el reciclado del Fe(II). Teniendo en cuenta esta tendencia, se llevaron cabo experimentos adicionales para examinar el efecto de la adición inicial de hidroquinona, catecol y 4-nitrocatecol sobre los perfiles cinéticos de 2H5N-BA en un sistema tipo-Fenton (Figura 5). Los resultados obtenidos sugieren que los intermediarios de reacción con estructura similar a la de la hidroquinona pueden jugar un papel crítico en los perfiles de degradación de los HBAs estudiados.

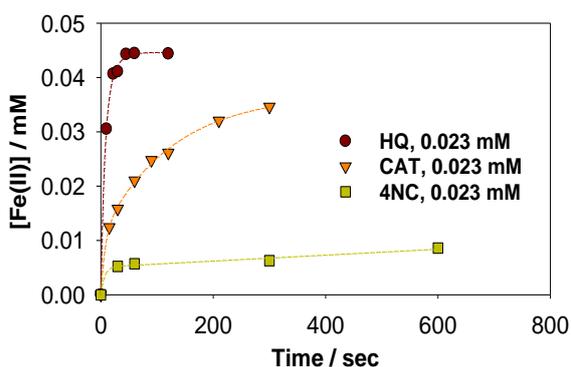


Figura 4: Producción de Fe(II) obtenida en presencia de diferentes dihidroxi derivados aromáticos. $[\text{Fe(III)}_{\text{aq}}]_0 = 4.4 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{agente reductor}]_0 = 0.2 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 3.0$ y 24°C . Agentes reductores: HQ = Hidroquinona, CAT = Catecol, 4NC = 4-nitrocatecol.

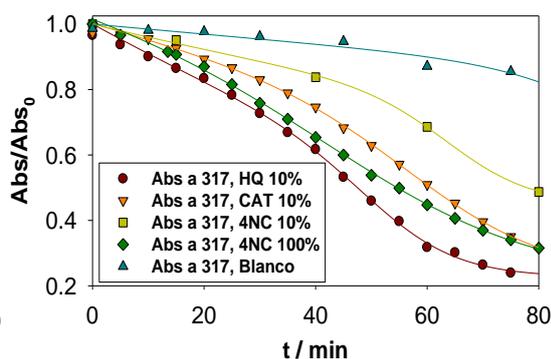


Figura 5: Perfiles de absorbancia normalizados obtenidos a 317 nm durante la degradación autocatalítica de 2H5N-BA en presencia de diferentes agentes reductores de Fe(III). $[\text{2H5NBA}]_0 = 1 \text{ mM}$, $[\text{Fe(III)}]_0 = 0.1 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5.2 \text{ mM}$.

Conclusiones: Las tendencias observadas tienen implicaciones importantes respecto de las cinéticas de degradación de los HBAs. La naturaleza autocatalítica de los perfiles de degradación usualmente se atribuye a la acumulación de intermediarios reductores. Sin embargo, los resultados obtenidos en el presente trabajo resaltan que la reactividad de las especies férricas es un factor clave adicional que puede afectar drásticamente la velocidad de la reacción global y la forma de los perfiles de degradación. En consecuencia, se ha demostrado que el comportamiento autocatalítico observado durante las etapas iniciales de oxidación es una consecuencia no solo de la formación de intermediarios *in situ*, sino también de la tendencia de los complejos férricos a participar en vías reductoras.