

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

Bruno F. Caram, Fernando S. García Einschlag, Luciano Carlos

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

bruno.caram5@hotmail.com

PALABRAS CLAVE: Fenton, cinética, ácido benzoico

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 este tipo de sistemas la etapa limitante de la cinética es la reducción de Fe(III) a Fe(II) y 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 especiación del Fe(III), en el presente trabajo se evaluó la tendencia de diferentes complejos férricos -formados con ligandos derivados del ácido benzoico (HBAs)- a participar en caminos reductivos. Asimismo, para los HBAs estudiados, 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).

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. Para todos los HBAs capaces de formar complejos férricos la fracción de Fe(III) reducida 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.

El papel de los intermediarios de degradación de los HBAs 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 de los radicales hidroxilo es dirigido hacia posiciones orto y para respecto de los sustituyentes -OH.

Por otra parte, experimentos realizados con los complejos férricos de los HBAs y diferentes reductores en ausencia de H₂O₂ 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 realizaron 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. Los resultados 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.

Las tendencias observadas tienen importantes implicaciones respecto de las cinéticas de degradación de los HBAs. En los sistemas tipo-Fenton la naturaleza autocatalítica de los perfiles de degradación de sustratos aromáticos usualmente se atribuye a la acumulación de intermediarios reductores. Sin embargo, los resultados del presente trabajo muestran

que la reactividad de las especies férricas es un factor clave adicional que puede afectar drásticamente las velocidades de reacción.