



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

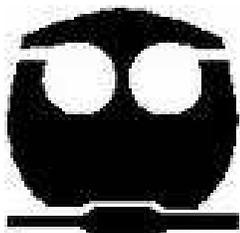
**ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN DE FENOL
UTILIZANDO LOS COMPUESTOS
 $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$**

T E S I S

**Que para obtener el título de
QUÍMICO**

PRESENTA:

Manuel Carrillo Cárdenas



MÉXICO, D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente	M en C. Lucio Antonio Reyes Chumacero
Vocal	Dr. Sigfrido Escalante Tovar
Secretario	Dr. Thangarasu Pandiyan
1er. Suplente	QFB. Emma González Chimeo
2o. Suplente	M en C. Edgar Enrique Mijangos Aranda

Sitio en donde se desarrolló el tema:

- **Departamento de Química Inorgánica, Edificio F, Laboratorio 114, Facultad de Química, UNAM.**

Asesor del tema: **Dr. Thangarasu Pandiyan**

Sustentante: **Manuel Carrillo Cárdenas**

Agradecimientos

Al doctor Thangarasu Pandiyan por su apoyo y ayuda durante el desarrollo de este proyecto y sobretodo por su amistad.

Al maestro Lucio Antonio Reyes y al doctor Sigfrido Escalante por la atención que me brindaron en la revisión de este trabajo. Sus observaciones y comentarios contribuyeron en gran medida al enriquecimiento y mejoría de esta tesis.

A todos mis compañeros del equipo de trabajo del Dr. Pandiyan por haberme prestado su ayuda siempre que pudieron y por su amistad.

A los miembros de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química que realizaron parte de los análisis requeridos para el desarrollo del proyecto.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico por el apoyo económico otorgado para la realización de este proyecto (IN202706-3) como parte del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica.

Quiero dedicar este trabajo a:

Mis padres,

María y Manuel:

Gracias por su amor, cariño y apoyo incondicional a lo largo de toda esta trayectoria desde mis primeros días.

Gracias por haber estado siempre conmigo durante mis logros y desalientos.

Mis amigos:

Gracias por haberme acompañado durante todo este tiempo. Gracias por todo su apoyo y por compartir conmigo momentos de angustia y alegría.

Mi hermana,

Mónica:

Gracias por tu gran cariño y tu ayuda siempre que la he necesitado. Tú me diste mis primeras clases y contigo comencé este largo camino. Siempre lo recordaré con gran cariño.

Mis profesores:

Gracias por compartir su experiencia y conocimientos conmigo, lo cual es invaluable para mí.

Mi corazón,

Sandra:

Gracias por todo tu apoyo y confianza, por estar en todo momento a mi lado, por devolverme el ánimo siempre que el panorama parecía completamente nublado, por llenar mi vida de alegría y sobre todo, por tu infinito amor.

Índice

1. Introducción	1
2. Antecedentes	
2.1. Compuestos fenólicos	4
2.1.1. Importancia de los compuestos fenólicos	4
2.1.2. Vías de contaminación y destino en el ambiente	6
2.1.3. Efectos en el medio ambiente	10
2.1.4. Toxicidad	12
2.2. Métodos de tratamiento de los compuestos fenólicos	14
2.2.1. Métodos convencionales	14
2.2.2. Procesos Avanzados de Oxidación (PAO)	17
2.3. Reactivo de Fenton	28
2.4. Sistemas Fenton basados en ligantes	49
Objetivos	61
3. Procedimiento experimental	
3.1. Características de los reactivos y equipo	62
3.2. Síntesis y caracterización de los complejos	
$[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$	62
3.3. Oxidación de fenol mediante la reacción de Fenton	63
3.4. Estudio de la degradación de fenol mediante RMN ^{13}C	65
4. Discusión de resultados	
4.1. Caracterización de los complejos	66
4.2. Degradación de fenol	67
4.3. Cinética de la oxidación de fenol	74
4.4. Degradación de fenol en pH=6	77
4.5. Estudio de la degradación de fenol mediante RMN ^{13}C	79

5. Conclusiones	85
Apéndice A. Abreviaturas empleadas	86
Apéndice B. Espectros de RMN ^{13}C	87
6. Referencias	90

1. Introducción

A pesar de representar un grave peligro para el medio ambiente, actualmente los compuestos fenólicos poseen una amplia gama de aplicaciones, por lo que su uso y producción en diversas industrias es una práctica cotidiana. Se sabe que estos compuestos son tóxicos para los sistemas biológicos y que su presencia en efluentes industriales produce graves daños a los ecosistemas¹. De ahí que el desecho inadecuado de fenoles en tiraderos o su combustión parcial a bajas temperaturas son inaceptables para diversos organismos de protección ambiental. Debido a la baja biodegradación que pueden mostrar² y a su alta acumulación en los suelos³ es necesario desarrollar una técnica que sea capaz de mineralizar eficientemente los compuestos fenólicos. Actualmente, diversos grupos de investigación en el mundo están trabajando en el tratamiento de contaminantes tóxicos por diferentes métodos.

Los métodos basados en la producción de radicales libres tienen la capacidad de oxidar diversos contaminantes gracias a la alta reactividad de estas especies⁴, por lo que han sido estudiadas ampliamente en los últimos años. A pesar de que existen diferentes medios para la producción de radicales $\cdot\text{OH}$, el uso del reactivo de Fenton merece especial atención debido a que es un proceso rápido, de bajo costo y fácil de operar a temperatura ambiente⁵.

Una de las principales ventajas de este método es que el peróxido de hidrógeno empleado no genera productos secundarios tóxicos y al combinarlo con una sal de hierro en disolución es capaz de oxidar compuestos orgánicos en condiciones suaves. La principal desventaja del reactivo de Fenton es que las sales de hierro sólo pueden reaccionar con el peróxido de hidrógeno en un medio

¹ Torres y Calva, 2002

² WHO, 1994a

³ WHO, 1994a

⁴ Andreozzi et al., 1999

⁵ Andreozzi et al., 1999

ácido⁶, lo cual delimita un intervalo de pH poco conveniente para el tratamiento de agua de desecho. Por lo tanto, diversas investigaciones se han enfocado en el desarrollo de nuevos catalizadores de la reacción de Fenton para poder utilizarlos en valores de pH neutros o básicos. Por ejemplo, se ha hallado que algunos complejos solubles de hierro logran catalizar la oxidación de pesticidas en medio acuoso en un pH de 6 sin la necesidad de emplear luz UV⁷.

Ya que el radical hidroxilo es una especie altamente reactiva, el control de la velocidad de su formación (mediante la liberación lenta del Fe(II) a través del uso de quelatos) y la minimización de reacciones colaterales son cruciales para la aplicación efectiva de este proceso en el tratamiento de agua y en la remediación ambiental⁸. Con el fin de entender mejor el proceso Fenton y de mejorarlo, se han desarrollado numerosas investigaciones que han permitido aumentar el conocimiento sobre el radical hidroxilo en medio acuoso y la química relacionada con éste.

En este proyecto se estudia la influencia que tienen dos ligantes tipo piridilo sobre el hierro cuando éste actúa como catalizador de la reacción de Fenton, tanto en medio ácido como en un medio con un pH cercano a la neutralidad, y el papel que juegan los ligantes en la producción de radicales hidroxilo. Se escogieron los ligantes 1,10-fenantrolina y 2,2'-bipiridina como agentes quelantes ya que se pretende analizar el efecto que ejerce la estabilización del Fe(II) por los ligantes en la degradación de fenol. A pesar de que estos dos ligantes presentan propiedades tóxicas y pueden resultar dañinas al medio ambiente, se les seleccionó debido a que estabilizan en diferente medida el estado de oxidación (II) del Fe y a que sus respectivos complejos con Fe(II) presentan una diferente estabilidad. Se espera además, que su capacidad de formar complejos solubles con el hierro facilite la degradación del compuesto orgánico en medios no ácidos.

⁶ Andreozzi et al., 1999

⁷ Sun y Pignatello, 1992 y 1993a

⁸ Li et al., 2005

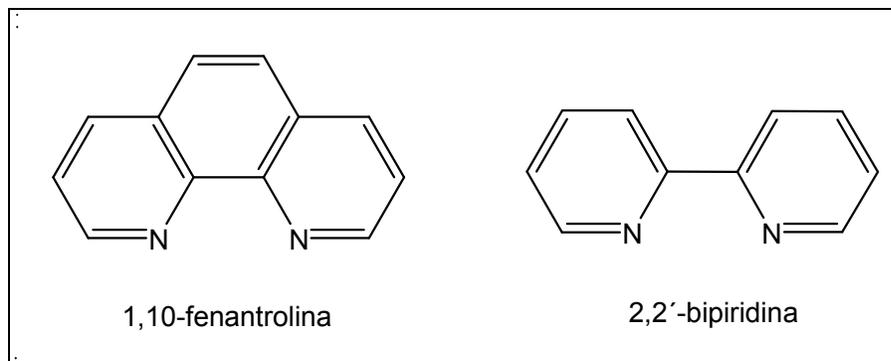


Figura 1.1 Estructura de los ligantes empleados para el estudio.

2. Antecedentes

2.1 Compuestos fenólicos

2.1.1 Importancia de los compuestos fenólicos

Los tres principales tipos de fenoles que poseen aplicaciones industriales son los cresoles o alquilfenoles, los clorofenoles y los nitrofenoles¹. Entre las industrias que los emplean se encuentran la agroindustrial, la papelera, la maderera, la farmacéutica, la textil, la alimenticia, la metalúrgica, las refinerías petroleras y las curtidorías². Algunos de los usos que se les dan a los compuestos fenólicos en la industria son como antioxidantes, intermediarios químicos, desinfectantes, colorantes, reveladores fotográficos y como aditivos de lubricantes y combustibles. También se ven involucrados en la producción o manufactura de productos tan variados como pinturas, barnices, explosivos, hule, plásticos, fármacos, pesticidas, tintes, aditivos alimenticios, colorantes, perfumes, textiles y antisépticos entre otros. La amplia gama de aplicaciones que tienen este tipo de compuestos ocasiona que se puedan introducir al medio ambiente por diferentes vías y que se dispersen en aire, suelos y agua, tanto superficial como subterránea³.

Algunos de los usos que se le dan al fenol como materia prima incluyen la producción de resinas fenólicas, resinas epóxicas, bisfenol A, caprolactama, alquilfenoles y ácido adípico⁴. Un tercio del fenol producido industrialmente se emplea en la producción de bisfenol A, que es usado ampliamente en la manufactura de resinas sintéticas y termoplásticos⁵, con lo que se obtienen materiales con buena resistencia química, térmica y mecánica, contenedores de alimentos y bebidas, componentes electrónicos y bombillas eléctricas entre otros productos. Otro tercio del fenol producido se transforma en caprolactama, la cual

¹ Patnaik, 1999, p.p. 761

² Torres y Calva, 2002

³ Patnaik, 1999, p.p. 761

⁴ Song y Schobert, 2001

⁵ Song y Schobert, 2001

se emplea en la síntesis del Nylon 6⁶, otras fibras sintéticas y poliamidas útiles en industrias como la eléctrica y la de motores. El tercio restante se emplea en la producción de resinas fenólicas que tienen aplicaciones como aislantes industriales, componentes de aeronaves, pinturas, barnices, componentes eléctricos y filtros de aire y aceite de automotores.

El fenol se usa como precursor de otros compuestos de importancia industrial tales como ácido salicílico, nitrofenoles, difeniléteres, fenoles halogenados y otros químicos. Se emplea también en la síntesis de antioxidantes, colorantes, anilina, plastificantes y clorofenoles⁷. Adicionalmente se usa para eliminar cieno y como desinfectante de baños, albercas, pisos y drenajes⁸. Otros usos menores del fenol incluyen la producción de pinturas germicidas, tintes, indicadores y su uso como reactivo de laboratorio.

Los metilfenoles o cresoles se usan principalmente como estabilizadores de hules y plásticos, como surfactantes, detergentes industriales y en la industria textil. La mezcla industrial de los tres isómeros se conoce como ácido cresílico, el cual también contiene pequeñas cantidades de xilenoles y de fenol⁹. Se usan también como disolventes, desinfectantes, desodorantes y como precursores de otros productos químicos¹⁰ tales como resinas sintéticas, reveladores fotográficos, explosivos, pinturas y productos agrícolas¹¹. En general los tres isómeros se emplean como lubricantes y desengrasantes. El *orto* cresol se usa como disolvente, insecticida, en la formulación de resinas epóxicas (novolac) para sellar circuitos integrados¹² y como aditivo de resinas fenólicas. El isómero *meta* se usa en la síntesis de explosivos¹³, pesticidas, herbicidas y retardantes de fuego para el

⁶ Song y Schobert, 2001

⁷ Song y Schobert, 2001

⁸ WHO, 1994b

⁹ Ayres y Hellier, 1999, p.p. 115

¹⁰ ATSDR, 2006a

¹¹ Patnaik, 1999 p.p. 766

¹² Ayres y Hellier, 1999, p.p. 115

¹³ ATSDR Cresoles

PVC y otros plásticos¹⁴. Entre los usos que se le dan al isómero *para* se encuentran la manufactura de antioxidantes empleados como aditivos del hule, fragancias, colorantes y saborizantes artificiales¹⁵.

Los clorofenoles se usan principalmente como pesticidas y germicidas. Algunos de ellos se usan como intermediarios en síntesis orgánica y otros en la obtención de colorantes¹⁶. Adicionalmente se emplean como preservativos en la industria textil, cosmética y peletera. También se producen al blanquear la pulpa de la madera para producir papel¹⁷. En particular el pentaclorofenol se usa como bactericida, herbicida, molusquicida y fungicida debido a su elevada toxicidad, aunque su principal uso es para conservar la madera y sus derivados¹⁸ protegiéndola del ataque de insectos y de microorganismos. Los nitrofenoles se usan industrialmente en la producción de fármacos, fungicidas, insecticidas, colorantes, hule y para oscurecer pieles¹⁹. Algunos otros usos que se les dan son como intermediarios en síntesis orgánica, en la conservación de tablonés y la producción de reveladores fotográficos²⁰.

2.1.2 Vías de contaminación y destino en el ambiente

Las fuentes potenciales de contaminación por compuestos fenólicos son su producción y uso industrial o de sus derivados. Una fuente importante de contaminación ambiental con fenol son las resinas fenólicas, donde el fenol se encuentra como monómero y se libera en gran medida como resultado de su descomposición térmica²¹. La mayoría de los fenoles se liberan al ambiente durante la quema de madera, combustibles, desechos municipales y tabaco²², así como en las emisiones de los automóviles²³. Los clorofenoles y los nitrofenoles

¹⁴ Ayres y Hellier, 1999, p.p. 115

¹⁵ Ayres y Hellier, 1999, p.p. 115

¹⁶ Jiménez, 2004, p.p. 104

¹⁷ ATSDR, 1999

¹⁸ Jiménez, 2004, p.p. 104

¹⁹ ATSDR, 1992

²⁰ Jiménez, 2004, p.p. 104

²¹ WHO, 1994a

²² ATSDR, 2006b

²³ ATSDR, 2006a

suelen liberarse en el medio ambiente mediante el uso de pesticidas^{24 25}. Algunas plantas, animales y microorganismos son capaces de metabolizar los pesticidas clorados, produciendo pentaclorofenol en el proceso²⁶. Los nitrofenoles son producto de la degradación de algunos pesticidas como el paratión y el nitrofen²⁷.

Los clorofenoles son liberados al ambiente principalmente en aguas residuales de industrias químicas, petroquímicas, textiles y varias más²⁸. El pentaclorofenol se libera al ambiente en las emisiones y efluentes de las industrias que se dedican al tratamiento de madera principalmente²⁹. Algunos de los clorofenoles se generan al desinfectar con cloro agua contaminada con fenol³⁰. Los clorofenoles alcanzan la atmósfera principalmente al quemar desperdicios clorados³¹, siendo los mono y diclorofenoles los más volátiles, por lo que son los que entran más fácilmente en ella. El pentaclorofenol entra en la atmósfera por su volatilización desde madera tratada con este compuesto³². Antiguamente se le empleaba como biocida del agua utilizada para enfriar equipo industrial, por lo que parte de éste se evaporaba y entraba en el medio ambiente³³.

A pesar de que los compuestos fenólicos llegan al medio ambiente principalmente como consecuencia de las actividades humanas, algunos de ellos pueden hallarse en plantas, en desechos de animales o formarse como producto de la descomposición de materia orgánica^{34,35}. En la atmósfera se producen compuestos fenólicos de forma natural mediante reacciones fotoquímicas entre

²⁴ ATSDR, 1999

²⁵ Marais et al., 2007

²⁶ ATSDR, 2001

²⁷ Marais et al., 2007

²⁸ Leyva, 1999

²⁹ ATSDR, 2001

³⁰ ATSDR, 1999

³¹ ATSDR, 1999

³² ATSDR, 2001

³³ ATSDR, 2001

³⁴ WHO, 1994a

³⁵ ATSDR, 2006b

radicales $\cdot\text{OH}$ y compuestos aromáticos (entre ellos benceno y tolueno)³⁶, los cuales son en gran medida generados o liberados por el hombre.

La mayor parte de las emisiones de compuestos fenólicos se dirigen al aire. En general, son eliminados relativamente rápido de la atmósfera por fotólisis directa o mediante reacciones fotoquímicas en las que participan radicales inorgánicos como $\cdot\text{OH}$ y $\cdot\text{NO}_3$ ^{37,38}. Este no es el caso de los clorofenoles que son más persistentes. La porción que no se degrada es arrastrada por la lluvia hacia los suelos y los cuerpos de agua³⁹. Una vez en tierra se depositan en suelos, donde resultan ser muy móviles, pudiendo alcanzar cuerpos de agua subterránea⁴⁰. En suelos es común observar su degradación por acción de microorganismos, aunque ésta no es muy eficiente si la concentración del contaminante es muy alta. La eficiencia de la biodegradación de los fenoles se ve afectada por la concentración del compuesto, la temperatura, la iluminación solar, la profundidad del suelo, la presencia de otros contaminantes y la abundancia de bacterias⁴¹. El número de bacterias capaces de utilizar al fenol es comúnmente un pequeño porcentaje del total de bacterias presentes en una muestra de suelo o de agua⁴², por lo que en ocasiones la degradación biótica del fenol no es considerable. Los clorofenoles son pobremente degradados biológicamente debido a su elevada toxicidad^{43,44}. En suelos los nitrofenoles no se pueden degradar biológicamente⁴⁵.

Ya que se han introducido en un cuerpo de agua, los compuestos fenólicos se degradan generalmente rápido gracias a que reaccionan con radicales hidroxilo

³⁶ WHO, 1994a

³⁷ ATSDR, 2006b

³⁸ ATSDR, 2001

³⁹ WHO, 1994a

⁴⁰ WHO, 1994a

⁴¹ WHO, 1994a

⁴² Hickman y Novak, 1989

⁴³ ATSDR, 1999

⁴⁴ Leyva, 1999

⁴⁵ ATSDR, 1992

o perhidroxilo en presencia de luz solar⁴⁶. Si su concentración no es muy elevada algunos microorganismos acuáticos^{47 48} son capaces de descomponerlos. Su eliminación de los mantos subterráneos es difícil debido a la ausencia de microorganismos o a las condiciones anaerobias que ahí se presentan, por lo que pueden permanecer durante meses en este medio.

La destrucción de los compuestos fenólicos mediante procesos naturales sólo se da si su concentración es baja, ya que pueden permanecer por largos periodos en el medio si se libera una gran cantidad de estos o si se les libera constantemente en un mismo lugar⁴⁹. En la tabla 2.1 se muestra la persistencia de los compuestos fenólicos en diferentes medios. El pentaclorofenol es un caso especial, ya que es relativamente estable a la hidrólisis y a la oxidación, lo que le permite permanecer horas o días en el aire, agua o suelo⁵⁰, además de que tiende a adsorberse en los sedimentos⁵¹. Debido a que es soluble en disolventes orgánicos y su sal de sodio lo es en agua, posee la capacidad de introducirse en diversos medios, lo que lo hace especialmente peligroso⁵².

Tabla 2.1 Tiempo de vida media de los compuestos fenólicos en diferentes medios.

Tipo de compuesto	Tiempo de vida media (días)		
	atmósfera	suelo	agua
Fenol	0.5	2 a 5	7 o más
Cresoles	1	7 o menos	1 a 7 ^a
Clorofenoles	60	--	60
Nitrofenoles	no conocido	1 a 3 ^b	1 a 21 ^c

^a En condiciones aerobias. Su vida media va de semanas a meses en condiciones anaerobias.

^b En condiciones aerobias. Suele ser de 14 días si las condiciones son anaerobias y de casi 40 días en medios subterráneos.

^c El tiempo aumenta con la salinidad del agua.

⁴⁶ WHO, 1994a

⁴⁷ ATSDR, 2006b

⁴⁸ ATSDR, 2006b

⁴⁹ ATSDR, 2006b

⁵⁰ ATSDR, 2001

⁵¹ ATSDR, 2001

⁵² ATSDR, 2001

2.1.3 Efectos en el medio ambiente

En las aguas de desecho la concentración del fenol y sus derivados suele encontrarse en nivel milimolar⁵³. Aunque esta concentración no represente un problema grave para la salud de las personas, los organismos acuáticos se ven afectados considerablemente, lo que produce un deterioro del medio ambiente. Los organismos acuáticos están en riesgo en cualquier tipo de agua que se contamine con fenol, ya sea continental u oceánica⁵⁴. La Agencia de Protección Ambiental (EPA por sus siglas en inglés) establece un nivel aceptable de fenol en aguas naturales de 0.3 ppm, por debajo del cual la vida acuática no resulta dañada.

El límite de toxicidad conocido para protozoarios, hongos y bacterias es de 33 a 144 mg de fenol por litro⁵⁵. En el caso de las algas, este límite es un poco menor⁵⁶. Una concentración de fenol entre 3 y 7 mg/l puede ser fatal para crustáceos y peces⁵⁷. Los anfibios son sensibles al fenol especialmente en estado embrionario, los cuales resultan afectados a concentraciones de 0.5 mg/l⁵⁸. En peces expuestos al fenol se observa un ritmo cardiaco reducido, daño en el epitelio de las agallas, causando en ocasiones pérdida de su función, daños en el hígado, riñones, intestinos y vasos sanguíneos⁵⁹. La muerte se precede de inmovilidad, pérdida de equilibrio, parálisis y relajación respiratoria. Una concentración mayor a 10 mg/L de fenol produce la muerte de los peces en unas cuantas horas⁶⁰.

Los cresoles tienen efectos similares a los que produce el fenol sobre el medio ambiente. Para algunos crustáceos como los camarones, los cresoles son

⁵³ De et al., 1997

⁵⁴ WHO, 1994a

⁵⁵ WHO, 1994a

⁵⁶ WHO, 1994a

⁵⁷ WHO, 1994b

⁵⁸ Buikema et al., 1979

⁵⁹ WHO, 1994a

⁶⁰ Patnaik, 1999, pp.765-766

letales en concentraciones de 0.15 a 2.7 mg/l⁶¹. Para el salmón se observan efectos similares en concentraciones un poco menores, que van de 0.15 a 1 mg/l⁶².

Todos los clorofenoles son perjudiciales para el medio ambiente, pero el pentaclorofenol es el que representa un mayor peligro. Se ha observado que para algunas algas unicelulares como *Chlorella* los clorofenoles son dañinos en concentraciones entre 3.198 y 1.227 mg/L dependiendo del clorofenol utilizado⁶³. Para crustáceos como la dafnia y peces como la tilapia se observan concentraciones letales desde 0.76 y 0.645 mg/L respectivamente⁶⁴. Además, el pentaclorofenol inhibe el crecimiento de los peces a niveles tan bajos como 1.74 µg/l⁶⁵.

Los efectos tóxicos de los nitrofenoles en medios acuosos sobre algas y peces se han dado a conocer a niveles tan bajos como 1 µM⁶⁶. Estos compuestos comienzan a ser letales para crustáceos a partir de una concentración de 0.056 mg/L y para algunos peces como la carpa lo son desde una concentración de 0.092 mg/L⁶⁷. Los nitrofenoles producen graves daños a las plantas al afectar su metabolismo en concentraciones de hasta 10 µM o menos, inhibiendo el crecimiento, la transpiración, la absorción de nutrientes y la germinación⁶⁸.

En general, los compuestos fenólicos no tienden a bioconcentrarse⁶⁹. Sólo los clorofenoles con un mayor número de átomos de cloro en el anillo lo hacen

⁶¹ McLeese et al., 1981

⁶² McLeese et al., 1981

⁶³ Yen et al., 2002

⁶⁴ Yen et al., 2002

⁶⁵ Buikema et al., 1979

⁶⁶ Howe et al., 1994

⁶⁷ Yen et al., 2002

⁶⁸ Harrison et al., 2005

⁶⁹ WHO, 1994b

debido a que resultan ser bastante solubles en grasas⁷⁰. A pesar de ello, su bioamplificación es relativamente baja⁷¹ con excepción de algunos nitrofenoles.

2.1.4 Toxicidad

Los compuestos fenólicos se absorben fácilmente por todas las vías de exposición. Pueden ser ingeridos, inhalados o absorbidos a través de la piel. Una vez dentro del organismo se distribuyen rápidamente a todos los tejidos⁷². En general, todos los fenoles son irritantes para la piel, los ojos y las mucosidades, pudiendo causar quemaduras graves si la exposición es muy prolongada. Los efectos que presentan estos compuestos sobre la salud van desde pequeñas molestias como dolor de cabeza, hasta daños en el hígado y riñones, el sistema nervioso y el inmunológico, arritmias cardíacas, coma y muerte^{73,74}. El grado de perjuicio depende de la cantidad de material a la que se expone el individuo, del tiempo durante el cual lo hizo y de la vía de exposición. Se ha observado en estudios con animales que los clorofenoles son capaces de atravesar la placenta y causar daños al feto⁷⁵. Aunque no se tiene absoluta certeza de que los fenoles sean carcinógenos, se les ha asociado a una mayor propensión a desarrollar cáncer^{76,77}, además de que se ha observado que algunos de ellos aumentan la capacidad de otras sustancias para producir tumores^{78,79}. En la tabla 2.2 se resumen las características mencionadas de los compuestos fenólicos.

⁷⁰ ATSDR, 1999

⁷¹ ATSDR, 1999

⁷² WHO, 1994a

⁷³ ATSDR, 2006b

⁷⁴ Patnaik, 1999, pp. 761-771

⁷⁵ ATSDR, 1999

⁷⁶ ATSDR, 2006b

⁷⁷ ATSDR, 1999

⁷⁸ ATSDR, 2006a

⁷⁹ ATSDR, 1992

Tabla 2.2. Principales usos, propiedades tóxicas y efectos en el medio ambiente de los compuestos fenólicos.

Tipo de compuesto	Principales usos	Principales vías de liberación al ambiente	Efectos en el ambiente	Toxicidad
Fenol	<p>Manufactura de diversas resinas y plásticos. Usado como desinfectante.</p>	<p>Liberación constante desde las resinas fenólicas y la quema de madera y combustibles. En menor medida se libera por descomposición de materia orgánica.</p>	<p>Resulta fatal para organismos acuáticos como peces y crustáceos en concentraciones por debajo de 10 mg L^{-1}. Los embriones de algunos anfibios son sensibles a una concentración de 0.5 mg L^{-1}.</p>	<p>Irrita piel, ojos y mucosas. Puede causar quemaduras graves. Produce convulsiones, anorexia, arritmias cardíacas, daña el hígado y riñones. Puede llegar a ser mortal en dosis altas.</p>
Cresoles	<p>Detergentes industriales, lubricantes, disolventes y desengrasantes.</p>	<p>Quema de carbón, madera y desechos municipales. Presente en efluentes industriales. En menor medida por actividad bacteriana y desechos animales.</p>	<p>Son letales para crustáceos y peces en concentraciones alrededor de 1 mg L^{-1}.</p>	<p>Produce quemaduras graves en la piel, alteraciones en los riñones, en la sangre y en el sistema nervioso, pudiendo ser fatal.</p>
Clorofenoles	<p>Pesticidas y germicidas. Usados en el blanqueo del papel.</p>	<p>Efluentes industriales, principalmente de la industria papelera, mederera y textil. Se produce al clorar agua contaminada con fenol. Uso de pesticidas clorados. Llegan a la atmósfera por la quema de desperdicios clorados o desde la madera tratada con PCF.</p>	<p>Resultan altamente tóxicos para los organismos acuáticos. La concentración letal de los clorofenoles varía entre 17 y menos de 1 mg L^{-1}. El PCF es particularmente peligroso ya que inhibe el crecimiento de los peces a niveles de menos de $2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ además de que tiende a bioacumularse.</p>	<p>Irritan ojos, piel y mucosas. Causan daños al hígado, riñones, sangre, pulmones y al sistema inmunológico. Presentan propiedades teratogénicas.</p>
Nitrofenoles	<p>Fungicidas, insecticidas y colorantes.</p>	<p>Uso de pesticidas, emisiones de la industria manufacturera y en pequeñas cantidades desde el escape de los automóviles.</p>	<p>Presentan efectos tóxicos sobre algas y peces a concentraciones del orden de $1 \mu\text{M}$. Afectan el metabolismo de las plantas en concentraciones de $10 \mu\text{M}$ produciéndoles graves daños.</p>	<p>Todos son irritantes. Algunos pueden producir dolor de cabeza, aceleración del pulso, dificultad para respirar, coma y muerte.</p>

2.2 Métodos de tratamiento de los compuestos fenólicos

2.2.1 Métodos convencionales

Los efluentes industriales portadores de fenoles suelen tratarse mediante métodos convencionales, entre los que se encuentran la extracción con disolventes, adsorción, biodegradación y oxidación química. Aunque estos métodos son útiles, presentan algunas desventajas tales como altos costos, formación de contaminantes adicionales como productos secundarios, restricción en su aplicabilidad a determinados compuestos y sobretodo una degradación incompleta de los contaminantes⁸⁰. Debido a su toxicidad, solubilidad y estabilidad en agua⁸¹ los fenoles no son eliminados eficientemente por estos métodos. A continuación se describen brevemente algunos de ellos.

- a) Incineración: La incineración es el método más común para la destrucción de compuestos fenólicos⁸². En este procedimiento, los fenoles son disueltos en disolventes combustibles y quemados en una cámara de combustión equipada especialmente para tal efecto⁸³. Sin embargo, el desecho inadecuado de fenoles mediante el tratamiento por combustión a baja temperatura son inaceptables para la Agencia de Protección Ambiental (o EPA por sus siglas en inglés).
- b) Oxidación Química: El propósito de la oxidación química en el tratamiento de agua es convertir las especies químicas no deseables en compuestos que sean inofensivos, menos dañinos, biodegradables, o que puedan ser eliminados más fácilmente en tratamientos posteriores⁸⁴. Se busca que los agentes oxidantes empleados en este proceso no produzcan residuos tóxicos, que muestren una alta eficiencia, que su manejo sea sencillo, que no interfieran con otros procesos de pre o postratamiento y, de ser posible,

⁸⁰ Shin-ya et al., 2005

⁸¹ Kavitha y Palanivelu, 2004

⁸² Patnaik, 1999, p.p. 762

⁸³ Patnaik, 1999, p.p. 762

⁸⁴ Tünay, 2003

que su costo no sea demasiado elevado⁸⁵. Los oxidantes más comúnmente utilizados son oxígeno, permanganato de potasio, peróxido de hidrógeno, dióxido de cloro (ClO₂) e hipoclorito de sodio⁸⁶.

Al recurrir a la oxidación química existe la posibilidad de que se genere una gama de contaminantes debido a las reacciones entre los productos intermedios o entre estos y el oxidante mismo, por lo que la viabilidad del proceso debe ser analizada mediante pruebas previas⁸⁷.

c) Biodegradación: Es común que para el tratamiento del agua de desecho de algunas industrias se empleen tratamientos biológicos. Sin embargo, cuando los compuestos disueltos son recalcitrantes o demasiado tóxicos para los microorganismos, estos tratamientos pueden verse inhibidos o la flora microbiana puede ser simplemente destruida⁸⁸. Este es el caso de los compuestos fenólicos. Para evitarlo se recurre a cepas de bacterias específicas⁸⁹ o a una etapa previa de aclimatación de los microorganismos⁹⁰.

Se ha observado que son pocos los grupos de microorganismos capaces de degradar compuestos fenólicos⁹¹, aunque se han empleado algunas especies de hongos^{92,93} y de bacterias^{94,95} con los que se han obtenido resultados favorables inclusive con clorofenoles^{96,97}. En ocasiones, se puede facilitar la degradación de compuestos recalcitrantes con poblaciones bacterianas mixtas⁹⁸. En los últimos años se ha investigado el desempeño

⁸⁵ Jiménez, 2004, p.p. 248

⁸⁶ Jiménez, 2004, p.p. 248

⁸⁷ Jiménez, 2004, p.p. 248

⁸⁸ Pérez et al., 2001

⁸⁹ Leyva, 1999, p.p. 12

⁹⁰ Halmann, 1999, p.p. 283

⁹¹ Ryan et al., 2007

⁹² Ryan et al., 2007

⁹³ Hirvonen et al., 2000

⁹⁴ Patnaik, 1999, p.p. 763

⁹⁵ Hirvonen et al., 2000

⁹⁶ Hirvonen et al., 2000

⁹⁷ Mileski et al., 1988

⁹⁸ Halmann, 1999, p.p. 283

que muestran algunas enzimas en la degradación de compuestos fenólicos^{99 100}. Se ha observado que el uso de enzimas presenta ciertas ventajas sobre otros métodos físicos o químicos, como condiciones suaves de tratamiento, el empleo de cantidades relativamente pequeñas de enzima y la capacidad de manejar grandes volúmenes de efluentes¹⁰¹. Sin embargo, también se han observado algunas limitaciones como la baja estabilidad de las enzimas y caídas drásticas en su actividad¹⁰², además de que son poco eficientes en la degradación de compuestos aromáticos.

d) Adsorción: Debido a su fácil manejo y a su capacidad para retener contaminantes orgánicos, el carbón activado ha sido usado ampliamente en el tratamiento de agua¹⁰³. Este método se basa en la adsorción de los contaminantes en la superficie del adsorbente. La principal desventaja del proceso es que no destruye a los contaminantes, sino que sólo son transferidos de una fase a otra¹⁰⁴, con lo cual es necesario un tratamiento posterior para eliminarlos.

A causa de su falta de selectividad, el carbón activado adsorbe la gran mayoría de la materia orgánica presente en el medio, lo que reduce su capacidad de acumular contaminantes durante el tratamiento¹⁰⁵. La regeneración del carbón activado usualmente involucra procesos térmicos o químicos, los cuales resultan ser bastante costosos¹⁰⁶, además de que una porción del adsorbente se pierde entre cada ciclo de adsorción y regeneración¹⁰⁷. Adicionalmente, su capacidad de adsorción va disminuyendo gradualmente¹⁰⁸. En las últimas décadas se ha comenzado a estudiar la adsorción de contaminantes orgánicos sobre algunos otros

⁹⁹ Karam y Nicel, 1997

¹⁰⁰ Hatta et al., 1999

¹⁰¹ Shin-ya et al., 2005

¹⁰² Shin-ya et al., 2005

¹⁰³ Ilisz et al., 2002

¹⁰⁴ Zhou y Lei, 2006

¹⁰⁵ Ilisz et al., 2002

¹⁰⁶ Bercic y Pintar, 1996

¹⁰⁷ Ilisz et al., 2002

¹⁰⁸ Bercic y Pintar, 1996

materiales como las arcillas¹⁰⁹ para intentar reducir los efectos mencionados.

- e) Extracción con disolventes: En el caso de efluentes con una elevada concentración de fenol, el método más conveniente para un primer tratamiento es la extracción con disolventes¹¹⁰. Esto se debe a que el fenol puede ser recuperado por medio de la extracción, siendo económicamente provechoso, mientras que al mismo tiempo se reduce drásticamente la concentración del contaminante en el efluente¹¹¹. El fenol restante puede eliminarse posteriormente con algún otro método¹¹². Si no es posible recuperar los compuestos orgánicos no es conveniente extraerlos con disolventes orgánicos debido a que, al igual que en el caso de la adsorción, se requiere de un tratamiento adicional para eliminarlos definitivamente de la fase orgánica.

2.2.2 Procesos Avanzados de Oxidación (PAO)

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) se definen como aquellos en los que se generan radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) como especie oxidante en fase acuosa^{113,114}. Estos radicales son los responsables de oxidar a los contaminantes orgánicos presentes¹¹⁵ gracias a su alto potencial de reducción estándar, que es de 2.73 V^{116,117,118}. Esta especie se encuentra entre los oxidantes más fuertes empleados en el tratamiento químico del agua de desecho (tabla 2.3) teniendo un potencial de reducción muy cercano al del flúor. El radical hidroxilo es una especie extremadamente inestable y altamente reactiva que ataca a la mayoría de los

¹⁰⁹ Ilisz et al., 2002

¹¹⁰ Yang et al., 2006

¹¹¹ Yang et al., 2006

¹¹² Yang et al., 2006

¹¹³ Gogate y Pandit, 2004a, p.p. 502

¹¹⁴ Espulgas, et al., 2002

¹¹⁵ Espulgas, et al., 2002

¹¹⁶ Pignatello et al., 2006

¹¹⁷ Kavitha y Palanivelu, 2004

¹¹⁸ Pérez et al., 2002

compuestos orgánicos con velocidades del orden de 10^6 a $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^{119, 120, 121}. En el caso particular de los compuestos aromáticos la velocidad a la que se adicionan a ellos es del orden de 10^9 a $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ¹²². Se caracterizan por su pobre selectividad de ataque, lo cual es una propiedad útil en un oxidante usado en el tratamiento de agua y en la remediación ambiental¹²³. Estos radicales OH se generan naturalmente en la atmósfera debido a la interacción de la luz solar con el ozono¹²⁴ y son responsables de la degradación de la mayoría de los contaminantes que se llegan a ella. Una de las grandes ventajas de los PAOs es que generalmente se pueden llevar a cabo en condiciones normales de temperatura y presión, o al menos a valores cercanos a ellos¹²⁵.

Además del elevado potencial de reducción de los radicales $\cdot\text{OH}$, éstos presentan velocidades de oxidación más rápidas que los oxidantes empleados tradicionalmente en el tratamiento de aguas de desecho como son el KMnO_4 o el H_2O_2 ¹²⁶. Debido a estas características, los radicales hidroxilo reaccionan con la mayoría de los compuestos orgánicos y también con varios compuestos inorgánicos a velocidades elevadas¹²⁷.

¹¹⁹ Haag y Yao, 1992

¹²⁰ Andreozzi et al., 1999

¹²¹ Espulgas et al., 2002

¹²² Walling, 1975

¹²³ Andreozzi et al. 1999

¹²⁴ Spiro y Stigliani, 2004, p.p.192

¹²⁵ Andreozzi et al., 1999

¹²⁶ Gogate y Pandit, 2004a, p.p. 502

¹²⁷ Gogate y Pandit, 2004a, p.p. 502

Tabla 2.3 Potenciales estándar de reducción de diferentes oxidantes

Especie	E° (voltios)
Flúor (F ₂)	2.89
Radical hidroxilo (\cdot OH)	2.73 ^a
Oxígeno atómico (O)	2.43
Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	1.76
Permanganato (MnO ₄ ⁻)	1.69
Ácido hipocloroso (HClO)	1.63
Cloro (Cl ₂)	1.39
Bromo (Br ₂)	1.09
Yodo (I ₂)	0.62

^a Pignatello et al., 2006

En el proceso de degradación de contaminantes mediante PAO se generan compuestos hidroxilados y compuestos carbonílicos, obteniéndose como productos al final del proceso principalmente ácidos orgánicos y compuestos oxigenados de bajo peso molecular, los cuales en general resultan menos tóxicos y más fáciles de biodegradar que los compuestos originales¹²⁸. La mineralización completa de los contaminantes hasta CO₂, H₂O y moléculas inorgánicas simples generalmente sólo se logra con tratamientos prolongados¹²⁹, por lo que se recomienda que se usen los PAOs sólo como métodos de pretratamiento para efluentes que contienen residuos resistentes a los métodos convencionales de tratamiento o mezclas complejas de contaminantes, como es el caso de los efluentes industriales¹³⁰. Con estos métodos, se logra reducir la toxicidad del agua a un nivel adecuado para ser tratada posteriormente por métodos

¹²⁸ Hirvonen et al., 2000

¹²⁹ Hirvonen et al., 2000

¹³⁰ Gogate y Pandit, 2004a; p.p. 502

convencionales¹³¹, como por ejemplo, mediante tratamiento biológico. Desafortunadamente, también pueden formarse algunos productos tóxicos durante el proceso de oxidación mediante el uso de PAOs^{132 133}, los cuales pueden ser en ocasiones inclusive más tóxicos que los contaminantes originales, y algunos pueden persistir en el medio debido a su baja reactividad con los oxidantes¹³⁴.

Algunos PAOs requieren un alto consumo de energía eléctrica¹³⁵ o el uso de reactivos caros como el peróxido de hidrógeno y el ozono¹³⁶, por lo que actualmente no pueden remplazar a los tratamientos convencionales más baratos como la degradación biológica¹³⁷. Otro aspecto que hay que tener en cuenta es que sólo los efluentes con bajos contenidos de materia orgánica pueden ser tratados sustentablemente con los PAO, debido a que una concentración elevada de contaminantes orgánicos daría lugar a un mayor consumo de energía o de los reactivos involucrados en el proceso¹³⁸. Sin embargo, a pesar de estos factores, los PAO resultan una alternativa atractiva para el tratamiento de aguas de desecho demasiado tóxicas como para someterlas únicamente a un tratamiento biológico.

Los PAO emplean una variedad de combinaciones de energía, reactivos y catalizadores para generar *in situ* al radical hidroxilo¹³⁹. Algunos de los PAOs estudiados para la degradación de fenol y sus derivados son los siguientes:

- a) UV/H₂O₂: Este método se basa en la capacidad que tiene la radiación con una longitud menor a 280 nm para descomponer homolíticamente el peróxido de hidrógeno¹⁴⁰. Como resultado de esta descomposición, se

¹³¹ Gogate y Pandit, 2004a; p.p. 502

¹³² Hirvonen et al., 2000

¹³³ Baird, 2001, p.p. 506

¹³⁴ Hirvonen et al., 2000

¹³⁵ Pérez et al., 2002

¹³⁶ Espulgas et al., 2002

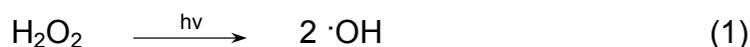
¹³⁷ Andreozzi et al., 1999

¹³⁸ Andreozzi et al., 1999

¹³⁹ Hirvonen et al., 2000

¹⁴⁰ Andreozzi et al., 1999

producen dos radicales hidroxilo por cada fotón absorbido de acuerdo a la siguiente reacción¹⁴¹:



Algunas desventajas de este proceso se deben al pequeño coeficiente de extinción molar del peróxido de hidrógeno, el cual es de sólo $18.6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ a una longitud de onda de 254 nm, por lo que sólo una pequeña porción de la radiación incidente es aprovechada¹⁴². Algunos de los contaminantes presentes, así como también partículas en suspensión, pueden absorber parte de la radiación UV como si fuesen una especie de filtro, reduciendo así, la cantidad de radiación que alcanza al H_2O_2 y que logra disociarlo^{143, 144}.

- b) O_3/UV : Este método consiste básicamente en irradiar con luz UV de una longitud de onda de 254 nm el sistema acuoso saturado con ozono¹⁴⁵. Esta radiación suministra la energía necesaria para que se lleve a cabo la siguiente reacción global¹⁴⁶:



El ozono puede actuar de dos formas: es capaz de oxidar al compuesto orgánico directamente, o puede descomponerse en medio acuoso para generar radicales libres (principalmente $\cdot\text{OH}$) que son mejores oxidantes que el ozono mismo¹⁴⁷.

Este método presenta dos limitaciones importantes en su uso: la baja solubilidad del ozono en agua y la necesidad de producirlo en el lugar

¹⁴¹ Espulgas et al., 2002

¹⁴² Andreozzi et al., 1999

¹⁴³ Gogate y Pandit, 2004b, p.p. 560

¹⁴⁴ Andreozzi et al., 1999

¹⁴⁵ Andreozzi et al., 1999

¹⁴⁶ Espulgas et al., 2002

¹⁴⁷ Tünay, 2003

donde se pretende utilizar¹⁴⁸. Por lo general esto trae como consecuencia altos costos de instalación y de operación, al igual que un consumo de energía eléctrica elevado¹⁴⁹. Además, el exceso de ozono tiene que ser eliminado, para prevenir que este gas tóxico se escape a la atmósfera. Se ha probado que el uso de ozono es muy útil como pretratamiento para aumentar la biodegradabilidad de aguas de desecho con mezclas complejas de contaminantes orgánicos difíciles de eliminar biológicamente¹⁵⁰ como lo son algunos compuestos fenólicos. También ha demostrado mejorar las características de las aguas de desecho para tratarlas fisicoquímicamente mediante coagulación y adsorción en carbón activado¹⁵¹. Otra ventaja que presenta es que el coeficiente de extinción molar del ozono es de $3600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, mucho más alto que el del H_2O_2 ¹⁵².

- c) $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$: Otra forma de lograr la descomposición del ozono con la consecuente producción de radicales $\text{OH}\cdot$ es adicionar peróxido de hidrógeno a una disolución acuosa de ozono^{153,154}:



Este proceso presenta la ventaja de poder efectuarse en condiciones de pH casi neutras obteniendo buenos resultados¹⁵⁵. Puede hacerse más eficiente si se suministra radiación UV¹⁵⁶, aunque esto trae consigo un aumento en el consumo de energía eléctrica para su producción.

- d) Fotocatálisis heterogénea: Este es uno de los métodos que ha mostrado mejores resultados en comparación con los demás PAO. Se basa en la interacción entre un semiconductor que funciona como catalizador y

¹⁴⁸ Túnay, 2003

¹⁴⁹ Halmann, 1996 p.p. 283

¹⁵⁰ Túnay, 2003

¹⁵¹ Túnay, 2003

¹⁵² Andreozzi et al., 1999

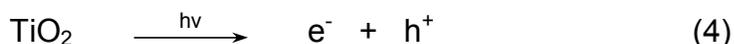
¹⁵³ Andreozzi et al., 1999

¹⁵⁴ Espulgas et al., 2002

¹⁵⁵ Gogate y Pandit, 2004b, p.p. 564

¹⁵⁶ Espulgas et al., 2002

radiación UV. Se han estudiado varios semiconductores, pero se ha observado que el TiO_2 presenta mayores ventajas sobre los demás¹⁵⁷, mostrando una alta estabilidad, buen desempeño y bajo costo^{158 159}. En un primer paso, la radiación UV absorbida promueve electrones de la banda de valencia del semiconductor hacia su banda de conducción, dejando pares de huecos de electrones en la superficie del semiconductor^{160,161,162}:



Estos puntos cargados pueden reaccionar directamente con los compuestos orgánicos presentes destruyéndolos¹⁶³, o pueden reducir el oxígeno disuelto para formar el ion radical superóxido, $\text{O}_2^{\cdot-}$, mientras que los huecos restantes son capaces de oxidar el agua o los iones hidroxilo adsorbidos en la superficie del catalizador generando radicales $\cdot\text{OH}$ ¹⁶⁴:



Estas reacciones son de suma importancia debido a que la concentración de agua y de iones OH^- adsorbidos en la superficie del catalizador es bastante alta¹⁶⁵. Este método tiene la gran ventaja de que se logra obtener una completa mineralización de los contaminantes a temperatura ambiente y presión atmosférica¹⁶⁶, además de que es posible emplear luz solar¹⁶⁷ o de la región del UV cercano¹⁶⁸. Si se le compara con otro tipo de tratamiento convencional, como la biodegradación, se pueden eliminar los contaminantes casi por completo en un tiempo más corto¹⁶⁹.

¹⁵⁷ Espulgas et al., 2002

¹⁵⁸ Andreozzi, 1999

¹⁵⁹ Gogate y Pandit, 2004a, p.p. 524

¹⁶⁰ Espulgas et al., 2002

¹⁶¹ Andreozzi et al., 1999

¹⁶² Doong et al., 2000

¹⁶³ Espulgas et al., 2002

¹⁶⁴ Andreozzi et al., 1999

¹⁶⁵ Andreozzi et al., 1999

¹⁶⁶ Gogate y Pandit, 2004a, p.p. 515

¹⁶⁷ Mathews, 1992

¹⁶⁸ Gogate y Pandit, 2004a, p.p. 515

¹⁶⁹ Gogate y Pandit, 2004a, p.p. 524

Sin embargo, cuando se aplica este método a escala industrial se presentan algunos problemas como la dificultad de irradiar uniformemente toda la superficie del catalizador con la misma intensidad debido a fenómenos de opacidad, dispersión, poca penetración de la radiación y absorción local de la luz¹⁷⁰, lo que disminuye la cantidad de radiación que se aprovecha. En cuanto al diseño del reactor, se presenta la necesidad de que al menos una cara de este sea transparente a la luz UV, con lo que se limita su tamaño debido al riesgo de fractura¹⁷¹. Si el catalizador se emplea como partículas finas suspendidas en el medio, su recuperación es un proceso muy largo y costoso¹⁷². El desgaste provocado por el uso continuo del catalizador¹⁷³ y el hecho de que durante el proceso de oxidación una parte importante de los pares de huecos de electrones se recombinen reducen su eficiencia¹⁷⁴. Actualmente se llevan a cabo investigaciones en esta área con el fin de obtener catalizadores de TiO₂ dopado que presenten un espectro de absorción más amplio y un mayor rendimiento¹⁷⁵.

- e) Cavitación: Este método se define como el fenómeno de formación, crecimiento y subsecuente colapso de microburbujas o cavidades en un intervalo de tiempo extremadamente pequeño (milisegundos), con lo que se libera una gran cantidad de energía¹⁷⁶. Se basa en el hecho de que cuando un líquido se expone a ondas sonoras de una frecuencia mayor a 15 kHz, las ondas de presión llevan a la formación de microburbujas en el líquido¹⁷⁷ que contienen pequeñas cantidades de gases disueltos y de vapor del medio que lo rodea¹⁷⁸. Conforme estas microburbujas crecen, llega un momento en el que son demasiado grandes e implotan violentamente alcanzando temperaturas de varios cientos de grados Kelvin y presiones de

¹⁷⁰ Gogate y Pandit, 2004a, p.p. 524

¹⁷¹ Gogate y Pandit, 2004a, p.p. 524

¹⁷² Gogate y Pandit, 2004a, p.p. 524

¹⁷³ Gogate y Pandit, 2004a, p.p. 525

¹⁷⁴ Andreozzi et al., 1999

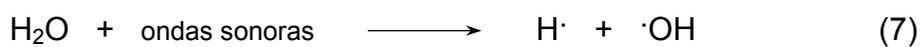
¹⁷⁵ Andreozzi et al., 1999

¹⁷⁶ Gogate y Pandit, 2004a, p.p. 525

¹⁷⁷ Halmann, 1996, p.p. 281

¹⁷⁸ Kidak e Ince, 2006

cientos de atmósferas en áreas puntuales en el líquido^{179 180}. Bajo estas condiciones, las moléculas de gas atrapadas en las cavidades son fragmentadas térmicamente para disociarse formando radicales libres¹⁸¹. En el caso del agua las especies formadas por este mecanismo son principalmente radicales hidrógeno e hidroxilo¹⁸²:



Esto lleva a la formación de otras especies oxidantes como los radicales peroxi y superóxido, así como también peróxido de hidrógeno¹⁸³. La degradación de los contaminantes orgánicos, puede llevarse a cabo por el ataque de las especies oxidantes formadas, o mediante pirólisis, ocasionada por las altas temperaturas alcanzadas al momento del colapso de las microburbujas¹⁸⁴.

Además de la radiación ultrasónica, existen otros métodos para producir las microcavidades en el líquido, como por ejemplo, el uso de aparatos hidráulicos que hacen pasar al líquido a través de un pasaje estrecho¹⁸⁵. Algunos problemas que presenta la aplicación de esta técnica involucran el alto costo de aplicar radiación ultrasónica a escala industrial, la dificultad de obtener materiales adecuados para los transductores que generen las ondas ultrasónicas y el alto consumo de energía requerida para obtener altas frecuencias¹⁸⁶.

¹⁷⁹ Halmann, 1996, p.p. 281

¹⁸⁰ Kidak e Ince, 2006

¹⁸¹ Kidak e Ince, 2006

¹⁸² Kidak e Ince, 2006

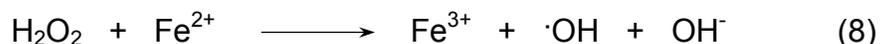
¹⁸³ Kidak e Ince, 2006

¹⁸⁴ Gogate y Pandit, 2004a, p.p. 503

¹⁸⁵ Gogate y Pandit, 2004a, p.p. 506

¹⁸⁶ Gogate y Pandit, 2004a, p.p. 506

- f) Reactivo de Fenton: Este método se basa en la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ mediante la reacción entre el peróxido de hidrógeno y sales de hierro (II) en condiciones de pH ácidas de acuerdo con la reacción global¹⁸⁷:



Se ha demostrado que el reactivo de Fenton es capaz de destruir compuestos tóxicos como fenoles y herbicidas¹⁸⁸. El uso del reactivo de Fenton para el tratamiento de aguas resulta bastante atractivo debido a que no se requiere el uso de reactivos ni aparatos especiales, además de que el hierro es un metal abundante y que se encuentra de manera natural en los ecosistemas, por lo cual se considera que presenta una toxicidad baja¹⁸⁹. Por otro lado, tanto el hierro como el peróxido de hidrógeno resultan ser bastante fáciles de manejar¹⁹⁰ y los productos de su descomposición son ambientalmente seguros^{191,192}. Si el pH del medio de reacción es cercano a 3.0, se puede obtener la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} , con lo cual el hierro se logra regenerar y se puede considerar un verdadero catalizador¹⁹³.

Una desventaja de este método es que la mezcla de los reactivos empleados resulta ser un tanto agresiva, por lo que el reactor se tiene que recubrir con un material resistente al ácido con el fin de evitar problemas de corrosión¹⁹⁴. Para que la reacción de Fenton se lleve a cabo el pH del medio debe ser ácido, de no ser así, el hierro pierde su actividad catalítica debido a la formación de complejos de $\text{Fe}(\text{II})$ y la precipitación del hierro como hidróxidos de $\text{Fe}(\text{III})$ ¹⁹⁵, además de que el potencial de oxidación del radical $\cdot\text{OH}$ disminuye al aumentar el pH¹⁹⁶. Estos factores limitan el pH de

¹⁸⁷ Espulgas et al., 2002

¹⁸⁸ Andreozzi et al., 1999

¹⁸⁹ Andreozzi et al., 1999

¹⁹⁰ Kavitha y Palanivelu, 2004

¹⁹¹ Zazo et al., 2005

¹⁹² Pignatello, 1992

¹⁹³ Andreozzi et al., 1999

¹⁹⁴ Gogate y Pandit, 2004a, p.p. 525

¹⁹⁵ Gogate y Pandit, 2004a, p.p. 526

¹⁹⁶ Gogate y Pandit, 2004a, p.p. 526

operación dentro de un pequeño intervalo. Desafortunadamente, durante el proceso de degradación pueden generarse lodos que tendrán que ser tratados posteriormente¹⁹⁷, aunque se han realizado estudios que demuestran que es posible reutilizar el hierro ya usado como catalizador nuevamente obteniendo muy buenos resultados¹⁹⁸, con lo que la contaminación del agua con los reactivos empleados se minimiza.

En el caso de la oxidación de fenol con este reactivo se obtienen como primeros productos hidroquinona y *p*-benzoquinona, las cuales son incluso más tóxicas que el fenol mismo¹⁹⁹. Esto no representa gran problema, ya que estos compuestos son degradados por el mismo reactivo de Fenton después de que se forman, sin embargo hay que procurar que su oxidación sea lo más completa posible. Se ha observado que el proceso de oxidación con el uso del reactivo de Fenton se ve favorecido con la presencia de luz UV o solar, lo cual presenta una ventaja en cuanto a costos sobre otros métodos que requieren radiación UV descritos anteriormente²⁰⁰. Otra ventaja del uso del reactivo de Fenton es la presencia de especies oxidantes adicionales a los radicales ·OH, como por ejemplo complejos de hierro de valencia alta con moléculas de agua o ligantes orgánicos, que son relativamente inalteradas por la presencia de compuestos consumidores de radicales²⁰¹.

El uso del reactivo de Fenton se ha venido empleado en la degradación de fenol, clorofenoles y nitrofenoles desde hace ya varios años²⁰². De hecho, se ha logrado obtener la completa mineralización de los contaminantes cuando se usa esta técnica acompañada de luz UV-VIS (proceso foto-

¹⁹⁷ Andreozzi et al., 1999

¹⁹⁸ Kavitha y Palanivelu, 2004

¹⁹⁹ Zazo et al., 2005

²⁰⁰ Gogate y Pandit, 2004a, p.p. 532

²⁰¹ Gogate y Pandit, 2004a, p.p. 532

²⁰² Kavitha y Palanivelu, 2004

Fenton)²⁰³. Algunos estudios han demostrado que la degradación fotocatalítica de contaminantes como el clorofenol es más eficiente cuando se emplea el reactivo de Fenton que cuando se emplean otras técnicas que han mostrado un buen desempeño, como el uso de semiconductores²⁰⁴. Además, ha mostrado desarrollar velocidades de degradación más rápidas que los procesos de fotólisis con luz UV, fotólisis heterogénea y ozonización²⁰⁵. A pesar de ello, se sabe de algunos compuestos que son resistentes a la oxidación con este reactivo como algunos ácidos orgánicos y compuestos orgánicos halogenados²⁰⁶.

Cabe señalar que ninguno de los métodos descritos presenta una solución absoluta para el tratamiento de los contaminantes, por lo que dependiendo del tipo de efluente a tratar, se suelen emplear combinaciones de ellos con el fin de lograr una mayor eficiencia en el proceso de oxidación.

2.3 Reactivo de Fenton

El reactivo de Fenton se compone de la mezcla de peróxido de hidrógeno y alguna sal de hierro (II)²⁰⁷ siendo capaz de oxidar diversos compuestos orgánicos. Aunque este hallazgo se dio a conocer hace ya más de un siglo²⁰⁸, el mecanismo detallado del proceso sigue siendo hoy en día cuestión de debate. En esta sección se discutirán las dos propuestas principales. La primera está basada en la producción de radicales hidroxilo y la segunda, postulada posteriormente y que parece estar siendo favorecida cada vez más por la acumulación de resultados experimentales, atribuye la oxidación de los compuestos orgánicos a una especie de hierro de alta valencia. A pesar de los experimentos que apoyan el segundo mecanismo, no ha sido posible descartar completamente el primero de ellos, por lo que se sigue usando para explicar los resultados obtenidos en la oxidación de

²⁰³ Kavitha y Palanivelu, 2004

²⁰⁴ Doong et al., 2000

²⁰⁵ Espulgas et al., 2002

²⁰⁶ Gogate y Pandit, 2004a, p.p. 527

²⁰⁷ Fenton, 1894

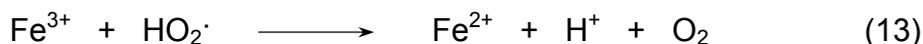
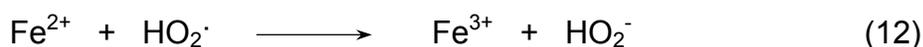
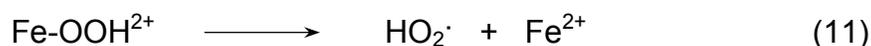
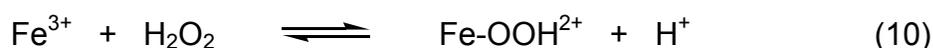
²⁰⁸ Fenton, 1894

compuestos orgánicos con este reactivo. A continuación se describe el mecanismo basado en el radical $\cdot\text{OH}$ y más adelante el que se basa en la especie de hierro de alta valencia.

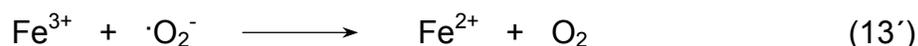
El mecanismo propuesto inicialmente implica la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ debido a la reducción del peróxido de hidrógeno por el hierro (II) en un primer paso²⁰⁹:



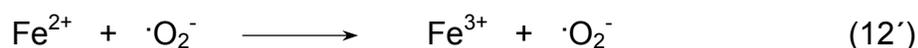
El Fe^{3+} formado reacciona en medio acuoso ácido con el H_2O_2 presente siguiendo un mecanismo que involucra radicales hidroxilo e hidroperoxilo donde se regenera el Fe^{2+} ^{210,211}:



Se propone que la reacción (13) debe ser escrita más apropiadamente como



y la reacción (12) como:



si se considera el equilibrio ácido-base del radical hidroperoxilo ($\text{pK}_a=4.8$).

Se puede observar que en estas reacciones el Fe^{3+} descompone al H_2O_2 mientras se reduce a Fe^{2+} , produciendo H_2O y O_2 en el proceso²¹². El Fe^{2+} resultante puede continuar reaccionando con el peróxido para continuar con la producción de radicales $\cdot\text{OH}$. Esta serie de reacciones nos muestra que (i) el hierro actúa como catalizador, lo que permite utilizar cantidades pequeñas del

²⁰⁹ Haber y Weiss, 1934

²¹⁰ Haber y Weiss, 1934

²¹¹ Chamarro et al., 2001

²¹² Maciel et al. 2004

metal y (ii) que se puede hacer uso de Fe(II) ó (III) como parte del reactivo de Fenton, ya que participa en un ciclo redox. Aunque las mezclas de Fe(III) y H₂O₂, llamadas tipo Fenton, también son capaces de oxidar compuestos orgánicos, se ha demostrado que estas mezclas lo hacen de una manera más lenta comparadas con aquellas en las que se emplea Fe(II)²¹³.

De acuerdo con este modelo, los radicales hidroxilo son los responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos (RH) en agua^{214,215,216}, lo que puede llevar, si las condiciones son adecuadas, a la completa mineralización de los contaminantes orgánicos²¹⁷. Las reacciones de oxidación se efectúan de manera no selectiva con la mayoría de los compuestos orgánicos²¹⁸ y puede llevarse a cabo mediante (i) la adición del radical hidroxilo a enlaces múltiples con suficiente densidad electrónica, (ii) la abstracción de un hidrógeno de los grupos alquilo o hidroxilo, aunque en menor medida, o (iii) por transferencia electrónica²¹⁹ (figura 2.1).

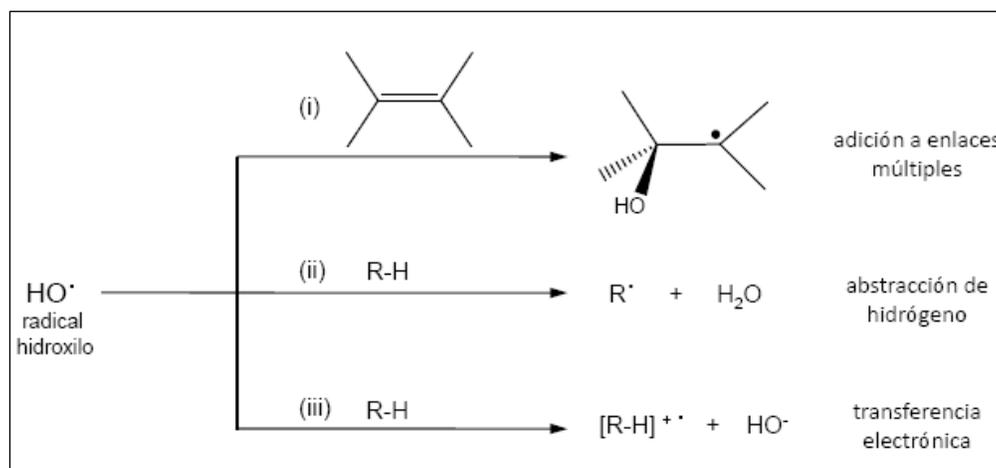


Figura 2.1 Posibles reacciones del radical hidroxilo con sustratos orgánicos (tomada de Bossmann et al., 1998).

²¹³ Gallard y De Laat, 2000

²¹⁴ Haber y Weiss, 1934

²¹⁵ Walling, 1975

²¹⁶ Pignatello, 1992

²¹⁷ Gogate y Pandit, 2004b. p.p. 574

²¹⁸ Benítez et al., 2001

²¹⁹ Bossmann et al., 1998

El radical orgánico R· generado mediante la abstracción de hidrógeno reacciona instantáneamente con el oxígeno disuelto formando un radical peroxilo²²⁰.



Este inicia la cadena de reacciones de radicales libres que lleva a la oxidación subsecuente de los productos formados²²¹ (eventualmente hasta CO₂ y H₂O) o puede participar en alguna de las siguientes reacciones²²²:



Los radicales peroxilo son reducidos por el Fe²⁺ o por el H₂O₂ para formar hidroperóxidos, los cuales reaccionan mediante un proceso tipo-Fenton para obtener radicales alcoxilo²²³. Estos últimos pueden abstraer hidrógenos de enlaces C-H de manera más selectiva que los ·OH²²⁴ (figura 2.2).

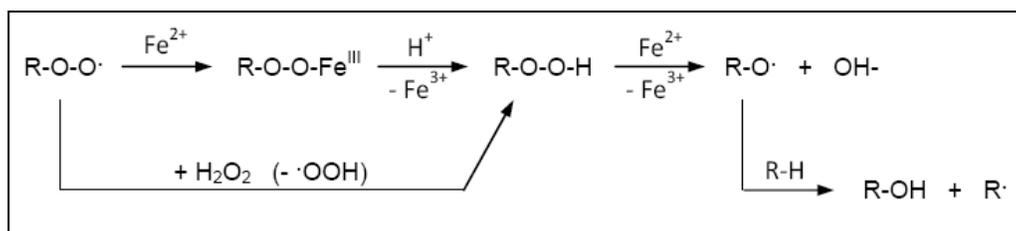
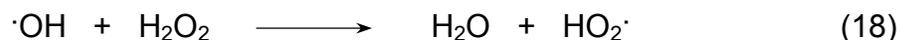
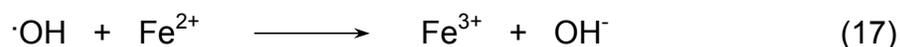


Figura 2.2 Posibles reacciones de los radicales peroxilo y alcoxilo. Tomada de Gozzo, 2001.

Adicionalmente, los radicales ·OH generados en la reacción de Fenton pueden ser consumidos mediante alguna de las siguientes reacciones²²⁵:



²²⁰ Gogate y Pandit, 2004b. p.p. 574

²²¹ Gogate y Pandit, 2004b. p.p. 574

²²² Utset et al., 2000

²²³ Gozzo, 2001

²²⁴ Masarwa et al., 2005

²²⁵ Maciel et al., 2004

Generalmente, los radicales $\text{HO}_2\cdot$ no son de gran relevancia en el proceso de oxidación debido a que tienen una reactividad baja comparados con los radicales $\cdot\text{OH}$ ^{226,227}, sin embargo, pueden dar lugar a la formación del radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), que también es capaz de oxidar algunos compuestos difíciles de eliminar²²⁸. Parece ser que el oxígeno disuelto en el medio juega un papel importante en la oxidación de los contaminantes orgánicos mediante el uso del reactivo de Fenton, sobre todo en la mineralización de éstos^{229,230}. El oxígeno actúa como aceptor de electrones y reemplaza en parte al H_2O_2 en esta función²³¹.

Usualmente la reacción de Fenton se lleva a cabo en medio ácido, particularmente en el intervalo de pH de 2 a 4. Por arriba de $\text{pH}=4$, la concentración de hierro en disolución disminuye drásticamente debido a la formación de hidróxidos insolubles^{232,233}, con lo que la eficiencia del proceso de oxidación se ve considerablemente reducida. Por otro lado, si el pH es menor a 2.5 la eficiencia de la oxidación también disminuye, aunque por otros motivos. Por debajo de este valor de pH se observa la formación del complejo hexaacuo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, mientras que a un pH de 3 la especie predominante es el complejo hidroxilo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$ (figura 2.3). De estas dos especies, la que predomina a un pH de 3 reacciona más rápido con el H_2O_2 ²³⁴. Adicionalmente, el consumo de los radicales $\cdot\text{OH}$ por los iones hidronio se vuelve considerable en medios altamente ácidos²³⁵.

²²⁶ Maciel et al., 2004

²²⁷ Sun y Pignatello, 1993b

²²⁸ Smith et al., 2006

²²⁹ Utset et al., 2000

²³⁰ Sun y Pignatello, 1993b

²³¹ Utset et al., 2000

²³² Kwon et al., 1999

²³³ Torrades et al., 2003

²³⁴ Benítez et al., 2001

²³⁵ Benítez et al., 2001

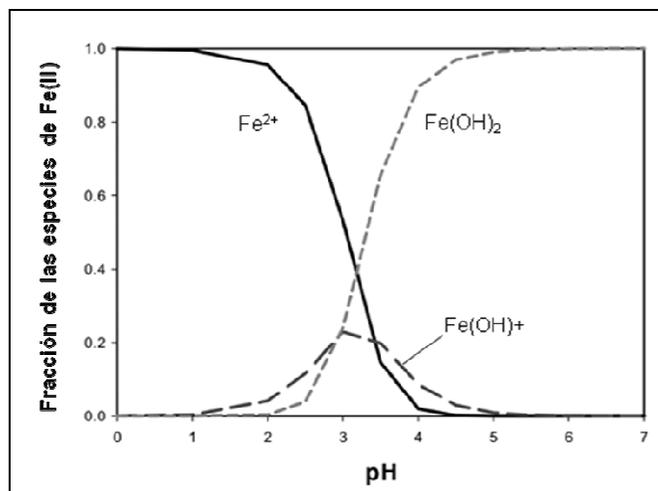


Figura 2.3 Diagrama de especiación de Fe(II) en medio acuoso. Pignatello et al., 2006

Gracias a que el hierro se encuentra en el ciclo redox mostrado en las reacciones (9) a (13) es posible iniciar el proceso de oxidación partiendo de una sal de Fe(III) en lugar de una de Fe(II). A la mezcla de Fe³⁺ y H₂O₂ se le conoce usualmente como reactivo “tipo Fenton” para diferenciarlo de la mezcla de Fe²⁺ y H₂O₂. Aún cuando esto es cierto, se observan algunas diferencias entre ambos procesos. Cuando se parte de Fe²⁺ éste reacciona rápidamente con el peróxido (reacción 9), generando la especie oxidante que destruye al contaminante objetivo, sin embargo, cuando se inicia el proceso con Fe³⁺, éste reacciona en un inicio con el peróxido reduciéndose a Fe²⁺ (reacciones 10 y 11). Una vez que el hierro se encuentra en un estado de oxidación de 2+, es entonces cuando reacciona con el peróxido para generar la especie oxidante (reacción 9). Debido a que las reacciones 10 y 11 son más lentas que la reacción 9²³⁶, la degradación de la materia orgánica es más lenta si se emplea inicialmente Fe³⁺ en lugar de Fe²⁺.

La mezcla de Fe³⁺ y H₂O₂ lleva inmediatamente a la formación de complejos peroxo de Fe(III)^{237 238}, cuya disociación en Fe²⁺ y HO₂[·]/O₂^{·-} es el paso limitante en

²³⁶ Chen y Pignatello, 1997

²³⁷ Gallard et al., 1999

²³⁸ Pignatello et al., 1999

la descomposición del H_2O_2 en disolución acuosa²³⁹. Se ha propuesto que a un pH < 2.5 el complejo formado entre el H_2O_2 y el Fe(III) en la reacción 10 es $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+}$, debido a que la especie predominante de Fe(III) por debajo de un pH de 2.5 es el Fe^{3+} “libre” (figura 2.4). En el intervalo de pH entre 2.5 y 3 la especie predominante de Fe(III) es el $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, por lo que su respectivo complejo con H_2O_2 resulta ser $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+$, encontrándose ambas especies en un equilibrio ácido-base²⁴⁰. En disoluciones con un pH mayor a 3.5 el Fe^{3+} se observa la formación de hidróxidos insolubles, con lo que el Fe(III) pierde su actividad catalítica²⁴¹.

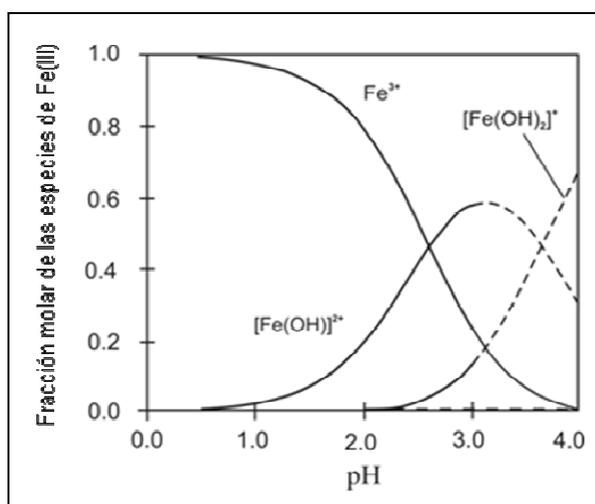


Figura 2.4 Diagrama de especiación del Fe(III) en medio acuoso en el intervalo de pH de 0 a 4. (modificado de Gallard et al., 1999)

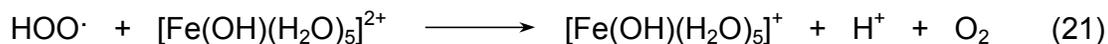
La reducción de Fe(III) a Fe(II) por el H_2O_2 en ausencia de luz se lleva a cabo en tres pasos consecutivos. En primer lugar se forma un complejo Fe(III)- H_2O_2 . Después se lleva a cabo una transferencia electrónica en la esfera interna del complejo con lo que el Fe(III) se reduce a Fe(II). Por último se efectúa una transferencia electrónica en la esfera interna controlada por difusión entre un segundo complejo Fe(III)- H_2O_2 y el radical hidroperoxilo formado en el segundo paso para regenerar el Fe(II)²⁴²:

²³⁹ De Laat y Gallard, 1999

²⁴⁰ Gallard et al., 1999

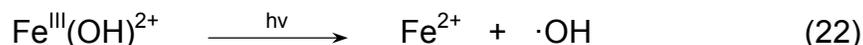
²⁴¹ Torrades et al., 2003

²⁴² Bossmann et al., 1998



El último paso es irreversible y por lo tanto la reacción global está desplazada hacia la reducción del hierro y la oxidación del peróxido a O_2 ²⁴³.

Cuando la mezcla se irradia con luz UV o incluso con luz visible, lo cual se conoce como proceso “foto-Fenton”²⁴⁴, la eficiencia de la reacción se ve elevada considerablemente^{245,246}. La radiación proporciona la energía necesaria para que se lleve a cabo la fotólisis de los complejos hidroxilo de Fe^{3+} (obtenido mediante cualquiera de las reacciones (9), (12) ó (17), o añadido externamente), lo que conduce a la regeneración del Fe^{2+} y a la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ ^{247, 248}:



La intensificación que se presenta con la irradiación del sistema se debe a que mediante la fotoreducción del $\text{Fe}(\text{III})$ a $\text{Fe}(\text{II})$ se generan radicales $\cdot\text{OH}$ adicionales a los producidos en la reacción 9 y además se regenera de una manera más rápida el $\text{Fe}(\text{II})$, el cual queda disponible para continuar reaccionando con el H_2O_2 a través de la reacción 9. Con esta variante del reactivo de Fenton es posible alcanzar una mineralización extensiva de los contaminantes²⁴⁹.

En un pH entre 2.5 y 3, el complejo hidroxilo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ es la especie predominante de $\text{Fe}(\text{III})$ ^{250 251} (figura 2.3). Esta especie presenta un alto coeficiente de extinción molar, lo que lleva a un mejor aprovechamiento de la luz y como consecuencia a una mayor producción de radicales $\cdot\text{OH}$ ²⁵². En cuanto a la

²⁴³ Bossmann et al., 1998

²⁴⁴ Pignatello, 1992

²⁴⁵ Sun y Pignatello, 1993b

²⁴⁶ Anrdeozzi, et al. 1999

²⁴⁷ Faust y Hoigne, 1990

²⁴⁸ Anrdeozzi et al., 1999

²⁴⁹ Pignatello et al., 1999

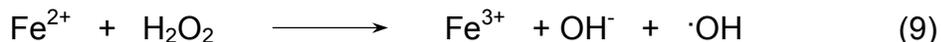
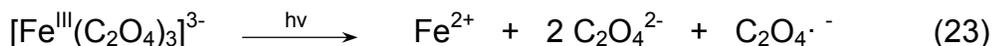
²⁵⁰ Torrades et al., 2003

²⁵¹ Gallard et al., 1999

²⁵² Torrades et al., 2003

radiación empleada, se observa una mayor eficiencia para este proceso en el intervalo de 280 a 370 nm²⁵³, aunque algunos investigadores aseguran que en este sistema es posible absorber fotones de hasta 550 nm²⁵⁴.

Otra mejora que se ha observado en el proceso foto-Fenton es la introducción de algunos ligantes en el sistema. Los complejos férricos con carboxilatos son fotoreactivos y su fotólisis (mediante transferencia de carga ligante-metal) conduce a la reducción del hierro y al desprendimiento de CO₂²⁵⁵. Uno de los ligantes con los que se obtiene un mejor desempeño en la oxidación de contaminantes es el oxalato²⁵⁶. Debido a que el coeficiente de extinción molar de los complejos de Fe(III) y oxalato es mayor al correspondiente del complejo Fe(OH)²⁺, se observa un mejor rendimiento en la fotoregeneración del Fe(II) con este ligante²⁵⁷. Además, estos complejos pueden absorber luz en la región del visible (por encima de 570 nm)²⁵⁸, con lo que el alto costo relacionado al uso de luz UV se ve disminuido, pudiendo hacer uso inclusive de luz solar^{259,260}. La irradiación del ferrioxalato en medio ácido genera CO₂ y Fe²⁺, que en combinación con H₂O₂ mantiene una producción constante de radicales ·OH mediante la reacción (1)²⁶¹. En este caso las reacciones se pueden representar como:



Al poder irradiar la mezcla con longitudes de onda de la región del visible, se evita que la eficiencia de la fotoreducción del Fe³⁺ disminuya debido a la fuerte

²⁵³ Benkelberg y Warneck, 1995

²⁵⁴ Sun y Pignatello, 1993b

²⁵⁵ Sun y Pignatello, 1993b

²⁵⁶ Hislop, y Bolton, 1999

²⁵⁷ Torrades et al., 2003

²⁵⁸ Gogate y Pandit, 2004b. p.p. 574

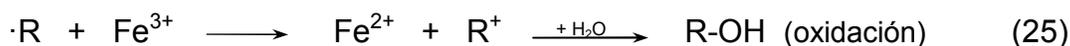
²⁵⁹ Torrades et al., 2003

²⁶⁰ Pérez et al., 2002

²⁶¹ Andreozzi et al., 1999

absorción de luz UV que presentan algunos compuestos aromáticos o los productos de su degradación²⁶².

Adicionalmente, en condiciones anaerobias el destino del radical orgánico formado puede seguir alguno de los siguientes pasos²⁶³:



La oxidación se favorece cuando R· es un radical terciario o cuando se encuentra presente un grupo capaz de estabilizar una carga positiva, mientras que la reducción es la principal vía cuando R· es un radical conjugado a un carbonilo u otro grupo que estabilice un carbanión²⁶⁴. Cuando R· es un radical primario o secundario se favorece la dimerización²⁶⁵.

Existen varios factores que afectan la eficiencia del proceso Fenton. Estudios cinéticos demuestran que la velocidad de descomposición del H₂O₂ por el hierro depende del pH, de las concentraciones iniciales de Fe(II) ó (III) y de H₂O₂, de la relación molar Fe/H₂O₂ y de la formación de complejos de Fe(II) ó (III) con ligantes orgánicos o inorgánicos²⁶⁶.

Para obtener un buen rendimiento en la oxidación de compuestos orgánicos, se debe procurar que la concentración de Fe²⁺ sea adecuada, ya que si es demasiado alta, los radicales ·OH formados reaccionarán principalmente con el Fe²⁺ en disolución (reacción 17), por lo que la eficiencia de la oxidación de los contaminantes orgánicos será baja²⁶⁷. El efecto que la concentración inicial de Fe³⁺ tiene sobre las velocidades de reacción se atribuye principalmente a la

²⁶² Andreozzi et al., 1999

²⁶³ Masarwa et al., 2005

²⁶⁴ Gozzo, 2001

²⁶⁵ Gozzo, 2001

²⁶⁶ Gallard et al., 1999

²⁶⁷ López-Cueto et al., 2004

aceleración del paso de iniciación en la descomposición del H_2O_2 (reacciones 10 y 11), ya que una mayor concentración inicial de iones Fe(III) trae como consecuencia una mayor concentración de complejos peroxo²⁶⁸.

Del mismo modo, un aumento en la concentración de H_2O_2 favorece la formación de estos complejos peroxo de Fe(II) ó (III) , acelerando la descomposición de H_2O_2 y aumentando la velocidad de formación de radicales $\cdot\text{OH}$. Esto se traduce en una descomposición más rápida de los contaminantes, pero si la concentración inicial de H_2O_2 es demasiado alta, se obtiene el efecto contrario²⁶⁹ debido a que el peróxido consume los radicales $\cdot\text{OH}$ mediante la reacción (18).

Los aniones inorgánicos presentes en el medio también influyen en las reacciones involucradas en el proceso Fenton. Entre los efectos ocasionados por la presencia de estos iones están la formación de complejos de Fe(II) ó (III) que pueden afectar la reactividad de las especies de hierro en disolución, el consumo de los radicales $\cdot\text{OH}$ por estos iones para dar lugar a radicales inorgánicos mucho menos reactivos ($\cdot\text{Cl}^-$, $\cdot\text{Cl}_2^-$ y $\text{SO}_4\cdot^-$) y algunas reacciones de oxidación que involucran a estos radicales^{270,271}. Se ha observado que los aniones nitrato y perclorato tienen muy poca influencia en el proceso Fenton, mientras que los cloruros y los sulfatos ocasionan que la eficiencia de la oxidación de compuestos orgánicos disminuya^{272 273}. Los carbonatos consumen los radicales $\cdot\text{OH}$ para dar lugar al radical $\text{CO}_3\cdot^-$, que es mucho menos reactivo que el $\cdot\text{OH}$ ²⁷⁴. Por ello, tienen un efecto negativo en la degradación de contaminantes mediante el reactivo de Fenton y en general en todos los PAOs.

²⁶⁸ Gallard y De Laat, 2000

²⁶⁹ Gallard y De Laat, 2000

²⁷⁰ Pignatello, 1992

²⁷¹ De Laat et al., 2004

²⁷² Pignatello, 1992

²⁷³ De Laat et al., 2004

²⁷⁴ Andreozzi et al., 1999

Hasta este punto todos los esquemas de reacciones planteados y la explicación de los fenómenos observados en el proceso Fenton se han basado en el modelo propuesto inicialmente por Haber y Weiss²⁷⁵ que implica la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ y que asume a éstos como la especie responsable de la oxidación de los compuestos orgánicos. Por otro lado, este modelo se ha puesto en duda y se ha propuesto la existencia de otra u otras especies oxidantes diferentes a los radicales $\cdot\text{OH}$ libres en disolución^{276,277,278}. Incluso algunos estudios cinéticos y termodinámicos indican que la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ no es favorable en la reacción de Fenton²⁷⁹.

Un hecho que respalda la teoría de un oxidante alternativo al radical hidroxilo es la observación de que en la oxidación de algunos compuestos con el reactivo de Fenton, la velocidad de reacción no disminuye en presencia de captadores de radicales como el alcohol tertbutilico, tal como se esperaría si el mecanismo procediese vía radicales²⁸⁰. Sin embargo, en sistemas con ligantes se ha observado que el ion ferrilo también es capaz de reaccionar con estos captadores²⁸¹. Por otro lado, se ha encontrado en otros experimentos que la oxidación sí es inhibida con captadores de radicales como 2,6-ditertbutil-4-metilfenol, lo que apoya un mecanismo por radicales libres²⁸². Mediante espectroscopía EPR se ha demostrado que indudablemente los radicales $\cdot\text{OH}$ participan en la reacción de Fenton^{283 284}, aunque no necesariamente sea esta la especie responsable de la oxidación de la materia orgánica.

Otro argumento a favor de un oxidante diferente al $\cdot\text{OH}$ en la reacción de Fenton es que se observan algunas diferencias entre el proceso de oxidación

²⁷⁵ Haber y Weiss, 1934

²⁷⁶ Pignatello, 1992

²⁷⁷ Bossmann et al., 1998

²⁷⁸ Wink et al., 1994

²⁷⁹ Masarwa et al., 2005, p.p. 1938

²⁸⁰ Gogate y Pandit, 2004a, p.p. 525

²⁸¹ Yamazaki y Piette, 1991

²⁸² Mac Faul et al., 1998

²⁸³ Yamazaki y Piette, 1991

²⁸⁴ Jiang et al., 1993

efectuado mediante este reactivo y mediante radicales $\cdot\text{OH}$ auténticos producidos por radiólisis (reacción 1)²⁸⁵. Un ejemplo de ello se observa en el efecto cinético del isótopo deuterio obtenido cuando se efectúa la oxidación de algún sustrato mediante el uso de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ y cuando se emplea el reactivo de Fenton^{286,287}. En este último caso los resultados obtenidos se asemejan más a los que se obtienen cuando se emplea como oxidante a algún complejo de oxohierro de valencia alta²⁸⁸. Estos estudios sugieren que la especie oxidante en cuestión presenta una reactividad ligeramente menor y una selectividad mayor que los radicales $\cdot\text{OH}$ ²⁸⁹.

Otra diferencia observada entre ambos procesos es la distribución de los productos obtenidos de la oxidación de compuestos orgánicos^{290,291,292}. Un ejemplo de ello es la epoxidación de alquenos, la cual no se logra fácilmente mediante la oxidación con $\cdot\text{OH}$, pero sí con complejos ferrilo²⁹³. Por otro lado, es bien sabido que cuando el radical hidroxilo reacciona con algunos compuestos saturados como el ciclohexano en un disolvente orgánico, se obtienen principalmente dímeros, mientras que con el reactivo de Fenton se obtienen productos oxigenados²⁹⁴. Otra diferencia de este tipo se observa en el caso de la oxidación de la piridina. Cuando este compuesto reacciona con radicales $\cdot\text{OH}$ se obtiene 2-hidroxipiridina y 4-hidroxipiridina como productos, pero cuando reacciona con el reactivo de Fenton se obtiene principalmente 3-hidroxipiridina²⁹⁵. De hecho se han realizado experimentos basados en los productos obtenidos en la oxidación de la 2,4-xilidina para intentar identificar la especie oxidante^{296,297} ya que dependiendo del oxidante se obtienen productos muy diferentes en cada

²⁸⁵ Pignatello et al., 1999

²⁸⁶ Gozzo, 2001

²⁸⁷ Sawyer et al., 1996

²⁸⁸ Pignatello et al., 1999

²⁸⁹ Pignatello et al., 1999

²⁹⁰ Sawyer et al., 1996

²⁹¹ Bossmann et al., 1998

²⁹² Pignatello et al., 1999

²⁹³ Pignatello et al., 1999

²⁹⁴ Sawyer et al., 1996

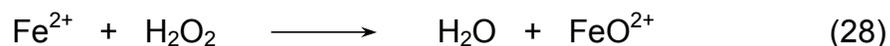
²⁹⁵ Sawyer et al., 1993

²⁹⁶ Bossmann et al., 2004

²⁹⁷ Bossmann et al., 2004

caso. Un último ejemplo de este tipo es que no se ha logrado obtener ningún reactivo tipo Fenton que reaccione con metano a pesar de que se sabe que los radicales $\cdot\text{OH}$ sí son capaces de reaccionar con este alcano²⁹⁸.

Debido al comportamiento mostrado se atribuye la oxidación del sustrato a una especie de hierro de valencia alta como un complejo ferrilo del tipo $(\text{L})\text{Fe}=\text{O}$ ($\text{Fe}(\text{IV})$) o un ferrato $\text{Fe}(\text{V})$ ó $\text{Fe}(\text{VI})$ ^{299 300}. Estudios demuestran que si se considera a una especie de este tipo como la especie oxidante se pueden explicar algunos de los fenómenos observados en el proceso Fenton³⁰¹. Ya desde tiempo atrás Bray y Gorin³⁰² propusieron que el $\text{Fe}(\text{II})$ y el H_2O_2 reaccionan para formar el ion ferrilo:



En caso de que se forme una especie oxidante adicional al $\cdot\text{OH}$, su identificación resultaría difícil si presenta una reactividad similar al $\cdot\text{OH}$ ³⁰³, como parece ser el caso del ion ferrilo³⁰⁴. De hecho, se han realizado análisis cinéticos, obteniendo la misma ley de velocidad para ambos modelos³⁰⁵. Adicionalmente, al asumir al ion ferrilo como la especie oxidante, se predice un comportamiento cinético y una estequiometría idéntica a la del $\cdot\text{OH}$ ³⁰⁶.

Como se mencionó anteriormente, la radiación de una mezcla de Fe^{3+} y H_2O_2 aumenta la velocidad de oxidación de materia orgánica. Se cree que esto se debe a la formación de un intermediario de Fe de valencia alta que es capaz de oxidar directamente a la materia orgánica^{307,308}. Parece ser que la absorción de luz visible

²⁹⁸ Dunford, 2002

²⁹⁹ S. H. Bossmann et al., 2004

³⁰⁰ J. J. Pignatello, 1992

³⁰¹ M. L. Kremer, 2003

³⁰² W. G. Bray y M. Gorin, J, 1932

³⁰³ Pignatello J. et al., 1999

³⁰⁴ S. H. Bossmann et al., 1998

³⁰⁵ H. B. Dunford, 2002

³⁰⁶ C. Walling, 1998

³⁰⁷ Pignatello et al. 1999

³⁰⁸ Bossmann et al, 1998

por el complejo formado entre el peróxido y el hierro es lo que ocasiona la formación de esta especie oxidante³⁰⁹:



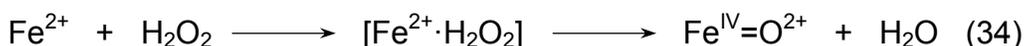
Una vez formada la especie de hierro de valencia alta, ésta puede oxidar a los compuestos orgánicos³¹⁰:



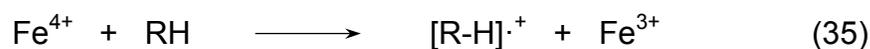
o reaccionar con el Fe^{2+} y el H_2O_2 presentes en el medio³¹¹:



También es posible obtener el ion ferrilo en el sistema $\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$ ³¹²:



En contraste con el radical hidroxilo, que tiene un tiempo de vida muy corto, el ion ferrilo es un intermediario un tanto más duradero³¹³ y a diferencia de los radicales $\cdot\text{OH}$ que reaccionan con los compuestos orgánicos mediante las vías mencionadas (figura 2.1), un catión metálico, como por ejemplo el ión Fe^{4+} o $\text{Fe}=\text{O}^{2+}$, reacciona con hidrocarburos alifáticos y aromáticos exclusivamente por una transferencia de electrón debido a que no es posible ni una adición ni la abstracción de hidrógeno³¹⁴:



Se ha demostrado que la oxidación de algunos compuestos como el alcohol polivinílico (APV) mediante el proceso foto-Fenton procede vía el ion ferrilo (Fe^{IV}), que se genera mediante una transferencia de electrónica dentro de la esfera de

³⁰⁹ Torrades et al., 2003

³¹⁰ A. Masarwa et al, 2005, p.p. 1938

³¹¹ G. López-Cueto et al., 2004

³¹² M. L. Kremer, 2003

³¹³ S. H. Bossmann et al., 2004

³¹⁴ S. H. Bossmann et al., 1998

coordinación del complejo APV-Fe²⁺, liberando CO₂ directamente de la macromolécula³¹⁵.

En medio acuoso ácido, la especie de alta valencia, en este caso el ion ferrilo, es inestable y da lugar a la formación del radical hidroxilo fácilmente³¹⁶:



Sin embargo, con los ligantes apropiados, el estado de oxidación Fe^{IV} puede estabilizarse lo suficiente y actuar como especie oxidante³¹⁷. Aunque parece ser posible generar una especie de oxohierro (IV) ó (V) en medio acuoso sin otros ligantes además de los acu (H₂O, OH⁻), esto resulta más fácil cuando el hierro está enlazado a ligantes como porfirinas o tipo piridilo que la estabilicen³¹⁸.

Ya sea que se formen radicales ·OH o una especie metálica de alta valencia, el sustrato orgánico puede ser oxidado directamente por el complejo peroxo generado en el primer paso³¹⁹:



Se ha establecido que este complejo está favorecido termodinámicamente, a diferencia de los intermediarios propuestos inicialmente por Haber y Weiss³²⁰. En este complejo, el peróxido está activado electrofílicamente y por lo tanto es capaz de llevar a cabo la oxidación de varios sustratos³²¹ o bien, puede dar lugar a la formación de una especie de alta valencia:



Se ha logrado identificar mediante cambios espectroscópicos un complejo peroxo férrico en concentraciones de H₂O₂ y Fe³⁺ usuales en el tratamiento de agua, el cual podría ser un precursor del ion ferrilo³²². Incluso con concentraciones

³¹⁵ Bossmann et al. 2001

³¹⁶ F. Gozzo, 2001

³¹⁷ F. Gozzo, 2001

³¹⁸ Pignatello , et al., 1999

³¹⁹ Masarwa et al., 2005

³²⁰ Bossmann et al., 1998

³²¹ A. Bakac, 2006

³²² Pignatello ,et al., 1999

pequeñas de peróxido, una porción significativa del Fe(III) se encuentra formando este complejo³²³.

Adicionalmente, se ha propuesto la formación de un radical $\cdot\text{OH}$ enlazado débilmente al hierro que es capaz de efectuar una oxidación intramolecular de un ligante³²⁴. Walling³²⁵ propone que es posible que la especie oxidante sea el radical hidroxilo, pero “atrapado” o “confinado” dentro de la esfera de coordinación del metal, lo que explicaría por qué en algunos casos los agentes captadores de radicales no afectan el curso de la reacción.

Actualmente la evidencia acumulada parece favorecer la teoría de que en las reacciones de Fe(II) ó (III) con H_2O_2 se forma el ion ferrilo³²⁶.

Una visión un poco más conciliadora propone que en efecto, existe una asociación entre el H_2O_2 y el Fe(II) debido al carácter nucleofílico del H_2O_2 (o algún hidroperóxido de alquilo ROOH), llegando a desplazar un ligante débilmente coordinado al Fe, lo que da origen a un complejo peroxo. Una vez formado este intermediario existen tres posibles rutas³²⁷ para las cuales hay suficiente evidencia experimental para sustentar cada una de ellas (figura 2.5)³²⁸.

³²³ Pignatello ,et al., 1999

³²⁴ Pignatello, 1992

³²⁵ C. Walling, 1982

³²⁶ Dunford, 2002

³²⁷ Gozzo, 2001

³²⁸ Walling, 1998

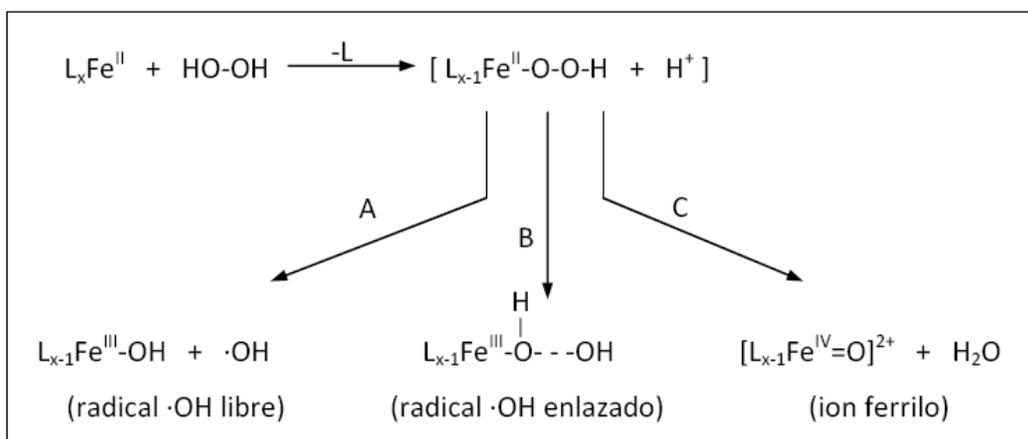


Figura 2.5 Posibles resultados de la interacción entre Fe(II) y H₂O₂. Gozzo, 2001.

- Se efectúa una reducción y oxidación interna de un electrón en el complejo, lo que genera un radical $\cdot OH$ libre (o $RO\cdot$ si se emplea ROOH) que funciona como oxidante debido a su alto potencial de oxidación.
- El complejo mismo es la especie oxidante sin que ocurra ningún cambio en el estado de oxidación del metal. Este tipo de complejos son oxidantes de dos electrones y tienen la propiedad de epoxidar olefinas, lo que explica algunas observaciones experimentales.
- El complejo formado sufre una oxidación interna de dos electrones, lo que ocasiona que el metal adquiera un estado de oxidación alto y que actúe como la especie oxidante. Este sería el caso del ion ferrilo.

Se plantea que en una primera transferencia electrónica en el complejo Fe(II)-H₂O₂ se genera un radical $\cdot OH$ coordinado al hierro (ya oxidado a Fe(III)). Dependiendo de las condiciones de la reacción, este radical se liberará o se llevará a cabo un segundo paso de oxidación, en el que se obtiene la especie

ferrilo y un anión hidróxido coordinado³²⁹. La ruta que siga el intermediario dependerá de la naturaleza del ligante, del disolvente, de la concentración de Fe(II) y de H₂O₂, de la relación molar de los reactivos, del pH e incluso, de la naturaleza del sustrato³³⁰.

Cuando se hace reaccionar al peróxido con Fe(III) en lugar de Fe(II) se observa un comportamiento similar (figura 2.6). En este caso también se genera un complejo entre el Fe(III) y el H₂O₂ como resultado de el desplazamiento nucleofílico de un ligante débilmente unido al hierro. El complejo obtenido del tipo Fe^{III}-O-O-H tiene dos principales posibilidades para la ruptura del enlace O-O: la homolítica, que desencadena el mecanismo de radicales libres (a), y la heterolítica, la cual puede efectuarse mediante la ruta (b) que genera una especie oxenoide del tipo Fe^V=O o por la (c) que provee una especie incipiente ⁺OH. Si los ligantes y el microambiente no tienen un papel cooperativo en la ruptura del enlace O-O, ésta se asume como homolítica. La ruta heterolítica es favorecida con ligantes adecuados capaces de estabilizar mediante resonancia el estado hipervalente de la especie oxohierro. Recientemente se ha obtenido evidencia de que el estado de transición involucrado en la inserción de un oxígeno en el enlace C-H posee carácter de ambas especies, de una especie catiónica y de un radical (aunque no libre). La especie catiónica inserta el fragmento ⁺OH en el enlace C-H y origina temporalmente un alcohol protonado (figura 2.6).

³²⁹ Bossmann et al., 2004

³³⁰ Goldstein y Meyerstein, 1999

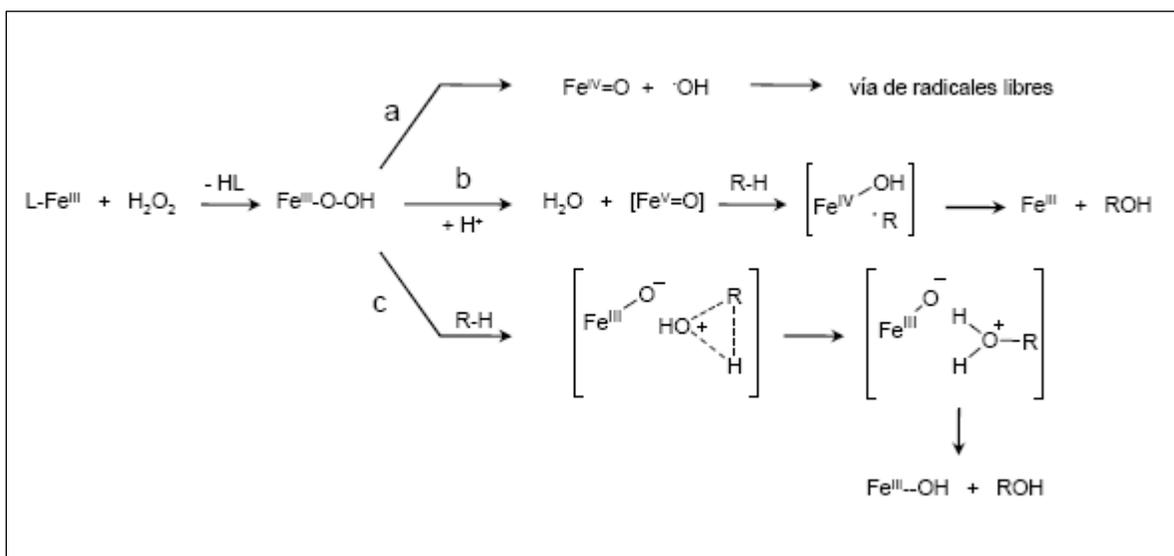
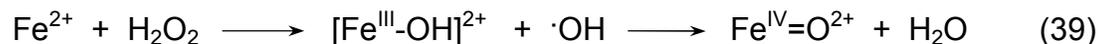


Figura 2.6 Posibles rutas para la reacción de Fe(III) con H₂O₂. Adaptado de Gozzo, 2001

Mediante estudios teóricos³³¹ se ha concluido que para el sistema Fe(II)/H₂O₂, el intermediario más favorecido energéticamente es el ión ferrilo por encima de los radicales ·OH. En este mismo estudio se sugiere que el radical ·OH sí es generado en este sistema, sin embargo, tiene un tiempo de vida demasiado corto como para reaccionar con algún sustrato orgánico. Se propone que el radical ·OH se forma gracias a la ruptura homolítica del enlace O-O del peróxido tan pronto como entra en la esfera de coordinación del Fe(II). Antes de que pueda reaccionar con algún sustrato o difundirse en el medio, abstrae un hidrógeno de un ligante hidroxilo del complejo [Fe(H₂O)₅OH]²⁺ dando origen al ion ferrilo³³².

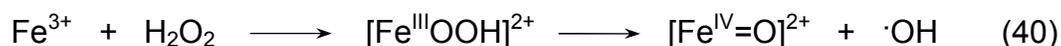


Mediante técnicas similares³³³ se ha concluido que para el sistema acuoso Fe(III)/H₂O₂ se espera la adición nucleofílica del peróxido al Fe³⁺ con la inmediata hidrólisis del H₂O₂, lo que lleva a la formación espontánea del complejo hidroperoxo [Fe^{III}(H₂O)₅OOH]²⁺. Como segundo paso se espera la ruptura homolítica del enlace O-O que genera al ion ferrilo y al radical hidroxilo:

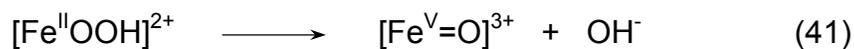
³³¹ Ensing, et al., 2002

³³² Ensing, et al., 2002

³³³ Ensing, et al., 2003



Existe la posibilidad de una ruptura heterolítica del enlace O-O del complejo peroxo, lo que daría lugar a una especie ferrilo de Fe(V), sin embargo esta reacción no se ve favorecida^{334 335}.



Actualmente se considera que tanto el mecanismo de radicales $\cdot\text{OH}$ como los complejos ferrilo coexisten en la reacción de Fenton y que dependiendo de las condiciones bajo las cuales se lleve a cabo, uno de los dos predominará³³⁶. Algunos autores manifiestan que los compuestos orgánicos simples pueden ser oxidados por los radicales $\cdot\text{OH}$, mientras que otros compuestos más recalcitrantes, como el APV sólo pueden ser degradados mediante especies de hierro de valencia alta³³⁷.

No es posible proponer un mecanismo riguroso para la oxidación de un compuesto mediante el reactivo de Fenton debido a que en el proceso se ven involucradas diversas reacciones individuales y se forman numerosos intermediarios que pueden intervenir en el curso de la reacción³³⁸, además de que el mecanismo puede variar dependiendo de las condiciones bajo las cuales se lleve a cabo³³⁹. Por lo tanto, se debe realizar un análisis detallado de la cinética y la distribución de productos de cada sistema en particular para poder proponer un mecanismo de oxidación³⁴⁰.

³³⁴ Pignatello et al., 1999

³³⁵ Ensing et al., 2003

³³⁶ Gogate y Pandit, 2004a, p.p. 525

³³⁷ He et al., 2004

³³⁸ Benítez et al., 2001

³³⁹ Kang y Hwang, 2000

³⁴⁰ Goldstein y Meyerstein, 1999

2.4 Sistemas Fenton basados en ligantes

Inicialmente, el reactivo de Fenton se consideraba como una mezcla de Fe^{2+} y H_2O_2 en disolución acuosa. A lo largo de varios años de investigación, se han desarrollado variantes de este método con el fin de intentar incrementar la eficiencia del proceso o reducir los costos. Algunas de estas variantes incluyen el uso de otros catalizadores como sales de Fe(III) , óxidos de hierro³⁴¹, complejos de Fe(II) ó (III) ³⁴², la intervención de microorganismos³⁴³ o enzimas³⁴⁴ en la producción de H_2O_2 y el reciclaje del hierro, la exposición del medio a algún tipo de radiación³⁴⁵ y el uso de un exceso considerable de peróxido³⁴⁶. A estas variantes del sistema Fenton tradicional se les suele conocer como reactivos de Fenton modificados. En este trabajo, se empleará este término para referirse al uso de complejos de hierro como catalizadores de la reacción de Fenton.

Por lo general, los iones Fe(II) y Fe(III) siempre están coordinados a ligantes más o menos fuertes que afectan sus propiedades redox³⁴⁷. Al coordinarse al metal, los ligantes disminuyen el potencial de oxidación del Fe(II) , lo que aumenta su capacidad reductora^{348,349} con ello, se vuelve un mejor reductor que el Fe^{2+} libre³⁵⁰. Se ha demostrado que la reactividad química de los complejos de Fe(II) frente al H_2O_2 presenta diferencias marcadas dependiendo de su potencial de oxidación³⁵¹. Diversos compuestos de coordinación resultan ser buenos catalizadores de la descomposición de peróxido de hidrógeno³⁵². Cuando el metal en este tipo de compuestos se encuentra en su forma reducida, se genera el intermediario reactivo del proceso Fenton³⁵³. Mediante el uso de ligantes

³⁴¹ Andreozzi et al., 2002

³⁴² Sun y Pignatello, 1992

³⁴³ Mckinzi y Dichristina, 1999

³⁴⁴ Ahuja et al., 2006

³⁴⁵ Gernjak et al., 2003

³⁴⁶ Smith et al., 2006

³⁴⁷ Gozzo, 2001

³⁴⁸ Kwan y Chu, 2007

³⁴⁹ Tzou et al., 2003

³⁵⁰ Rahhal y Richter, 1988

³⁵¹ Bossmann et al., 2004

³⁵² Salem et al., 2000

³⁵³ Salem et al., 2000

adecuados, se busca disminuir el potencial redox del par Fe(III)/Fe(II) para que la velocidad de reducción del H₂O₂ aumente, con lo que se espera obtener una mayor eficiencia en la degradación de los contaminantes orgánicos.

Dos de los ligantes más estudiados cuyos complejos catalizan la reacción de Fenton son el EDTA (etilendiamintetraacetato)³⁵⁴ y el DTPA (dietilentriamin-N,N,N',N'',N'''-pentaacetato)^{355,356}. Esto puede resultar un poco confuso debido a que en ocasiones se le atribuyen propiedades antioxidantes a estos dos ligantes, pero en otras se afirma que son capaces de participar en la reacción de Fenton³⁵⁷ llegando incluso a mejorar su eficiencia^{358,359,360}. Parece ser que ello depende de la relación molar entre el ligante y el metal. Si el ligante se encuentra en exceso respecto al metal, se inhibe la reacción de Fenton^{361, 362}, mientras que si la concentración de ligante es relativamente baja, puede llegar a intensificar el proceso de oxidación³⁶³. Esto se observa en general para diversos ligantes.

Al coordinarse al metal, los ligantes también evitan la precipitación del Fe en medios no ácidos³⁶⁴. En un pH cercano a la neutralidad el Fe³⁺ puede formar una variedad de óxidos insolubles, incluyendo goethita, hematita e hidróxido de hierro(III)³⁶⁵:



³⁵⁴ Rodgers y Bhattacharya,

³⁵⁵ Rahhal y Richter, 1988

³⁵⁶ Engelmann et al., 2003

³⁵⁷ Hong y Schöneich, 2001

³⁵⁸ Engelmann et al., 2003

³⁵⁹ de Avellar et al., 2004

³⁶⁰ Matsufuji y Shibamoto, 2004

³⁶¹ Engelmann et al., 2003

³⁶² Ahuja et al., 2007, pp. 2197

³⁶³ Engelmann et al., 2003

³⁶⁴ Li et al., 2005

³⁶⁵ Stumm y Morgan, 1981

Los agentes quelantes forman complejos solubles con los iones metálicos, lo que los mantiene en disolución. En cuanto a la aplicación de compuestos de coordinación en el tratamiento de agua, se ha introducido el uso de ligantes orgánicos en el proceso Fenton, logrando llevar a cabo la oxidación de contaminantes orgánicos en medio acuoso cerca de un pH neutro^{366,367,368,369}, incluso tratándose de compuestos altamente recalcitrantes como los triclorofenoles³⁷⁰. Al poder efectuar la degradación en medio neutro, esta modificación del proceso Fenton resulta una alternativa atractiva para el tratamiento de suelos también^{371,372}.

Se ha observado que la velocidad de la oxidación de compuestos orgánicos mediante el reactivo de Fenton modificado con el uso de ligantes se ve disminuida en las primeras etapas del proceso, aunque el grado de descomposición después de un tiempo más prolongado llega a ser prácticamente el mismo³⁷³. Eso se debe a que los quelatos “secuestran” a los iones Fe (II) ó (III) presentes en el medio, con lo que reducen la concentración de hierro libre en disolución³⁷⁴. Esto disminuye la velocidad a la que el Fe reacciona con el H₂O₂³⁷⁵, con lo que también la producción de radicales ·OH se ve afectada. Se cree que con la introducción de ligantes apropiados que “liberen” de una manera gradual al Fe²⁺ se puede ejercer cierto control en la formación de los radicales ·OH, con lo que se evita que los radicales participen en reacciones colaterales, obteniendo así un consumo más eficiente del H₂O₂ en la degradación de compuestos orgánicos³⁷⁶.

³⁶⁶ Sun y Pignatello, 1992 y 1993a

³⁶⁷ Ahuja et al., 2007

³⁶⁸ Lopes et al., 1999

³⁶⁹ Ahuja et al., 2007

³⁷⁰ Li et al., 2005

³⁷¹ Sun y Pignatello, 1993a

³⁷² Salem et al., 2000

³⁷³ Li et al., 2005

³⁷⁴ Li et al., 2005

³⁷⁵ Rodgers y Bhattacharrya.

³⁷⁶ Li et al., 2005

En el campo de la bioquímica se ha observado que algunos ligantes muestran un efecto protector hacia moléculas biológicas en contra de la oxidación por radicales libres³⁷⁷. Al parecer esta característica se debe a que los ligantes impiden que el hierro participe en reacciones tipo Fenton cuando se coordinan a éste³⁷⁸. Se ha observado que el EDTA puede detener la descomposición de compuestos como el *p*-clorofenol con el reactivo de Fenton³⁷⁹. Algunos ligantes actúan inhibiendo la regeneración del Fe²⁺, con lo que disminuyen la eficiencia del proceso de oxidación³⁸⁰. Esto demuestra que los agentes quelantes tienen la habilidad de controlar la velocidad de producción de radicales ·OH³⁸¹, por lo que se puede inferir que la producción de radicales ·OH (o alguna otra especie oxidante) en presencia de un ligante dependerá de la naturaleza y concentración de éste³⁸².

La formación de complejos de Fe²⁺ con ligantes como citrato, oxalato, maleato y EDTA disminuye la eficiencia de la oxidación del sustrato en sistemas no irradiados al disminuir la cantidad de iones Fe²⁺ libres en disolución³⁸³. Los complejos correspondientes probablemente son inactivos frente al H₂O₂ para producir radicales hidroxilo³⁸⁴. Si el sistema se ilumina con luz UV, la producción de radicales ·OH se intensifica sólo en el caso del oxalato. Con todos los demás ligantes, se sigue observando una inhibición del proceso³⁸⁵. Esto se debe a que los ligantes mencionados evitan la formación de la especie fotoactiva FeOH²⁺, que al disociarse libera radicales ·OH y regenera el Fe²⁺ (reacción 21). Debido a ello, la actividad catalítica del hierro disminuye en estos sistemas. Sin embargo, en el caso del oxalato se forma el complejo fotoreactivo [Fe(C₂O₄)₃]³⁻, que es capaz de

³⁷⁷ Li et al., 2005

³⁷⁸ Li et al., 2005

³⁷⁹ Kwon et al., 1999

³⁸⁰ Maciel et al., 2004

³⁸¹ Li et al., 2005

³⁸² Li et al., 2005

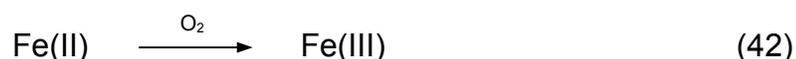
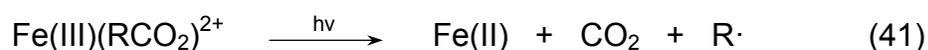
³⁸³ Kwan y Chu, 2007

³⁸⁴ Kwan y Chu, 2007

³⁸⁵ Kwan y Chu, 2007

regenerar el Fe^{2+} aún más rápido que el FeOH^{2+} (reacciones 22 y 23). Debido a esto, el proceso de oxidación se ve acelerado³⁸⁶.

Esta reacción se ha observado comúnmente con ligantes que contienen grupos carboxílicos o hidroxilo³⁸⁷. En general, si los complejos formados entre el hierro y los ligantes presentes en el medio son fotoquímicamente activos, la degradación de compuestos orgánicos se puede intensificar debido a una regeneración más rápida del Fe(II) cuando la mezcla se ilumina con luz de una longitud de onda adecuada en presencia de oxígeno³⁸⁸:



Otra forma de inhibir el proceso Fenton es interrumpiendo el ciclo redox del hierro. Al parecer, algunos productos de la degradación de compuestos fenólicos mediante el reactivo de Fenton como los ácidos mucónico, calérico, propiónico, butírico y acético pueden interferir en el ciclo redox Fe(II)-Fe(III) al formar complejos estables, con lo que la degradación se inhibe³⁸⁹. Por ejemplo, en ausencia de luz UV, el oxalato en el complejo $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ no se degrada gracias a su alta estabilidad cinética, con lo que logra impedir la reacción entre el Fe(III) y el peróxido. Como resultado, el Fe(III) no logra reducirse, interrumpiendo el ciclo redox³⁹⁰.

Estudios cinéticos del proceso foto-Fenton en presencia de los ligantes oxalato, citrato y fosfato apoyan la teoría de que en este sistema se generan radicales $\cdot\text{OH}$ en el intervalo de pH de 3 a 8³⁹¹. Algunos estudios de la descomposición de H_2O_2 mediante el complejo Fe(III)-EDTA indican que se

³⁸⁶ Kwan y Chu, 2007

³⁸⁷ Sun y Pignatello, 1993a

³⁸⁸ Abida et al., 2004

³⁸⁹ Kwon et al., 1999

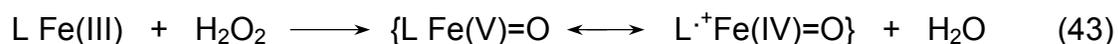
³⁹⁰ Bossmann et al., 1998

³⁹¹ Zepp et al, 1992

producen radicales $\cdot\text{OH}$, mientras que en otros parece formarse una especie oxidante diferente³⁹². En esta reacción se obtiene un producto que es indistinguible del radical $\cdot\text{OH}$, tal vez una especie de Fe(IV)^{393} . Cálculos termodinámicos sugieren que la especie de hierro (IV) es más estable en un pH neutro con ligantes tipo EDTA³⁹⁴. Se ha establecido que se genera una especie oxidante diferente al radical $\cdot\text{OH}$ cuando se emplea el complejo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{DTPA}]^{3-}$ [395], mientras que en el caso del complejo correspondiente con NTA (nitriloacetato) se favorece la formación del ion ferrilo³⁹⁶. Esta observación se obtuvo bajo la mayoría de las condiciones, por lo que se plantea la posibilidad de que se genere una especie oxidante alterna al radical $\cdot\text{OH}$.

Hay evidencia de que la reacción entre complejos de Fe(II) y H_2O_2 a pH neutro genera intermediarios con el hierro en un estado de oxidación de (IV)³⁹⁷. Dependiendo de la naturaleza de los ligantes, el disolvente y el pH, la interacción entre el peróxido y el ion metálico formará un complejo, dentro de cuya esfera interna se lleva a cabo una transferencia electrónica con la mediación de los ligantes o, en casos especiales, da lugar a especies de hierro de valencia alta tales como $(\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-OH})^{3+}$ o $(\text{Fe}^{\text{IV}}\text{=O})^{2+}$ 398. Los ligantes fuertes que generan complejos de bajo espín debilitan el enlace O-O del complejo peroxo formado entre el Fe(III) y el H_2O_2 , con lo que se favorece la ruptura que puede dar origen a especies de alta valencia³⁹⁹.

Al encontrarse formando un complejo con el ligante L, el Fe(III) puede originar una especie de oxohierro de la siguiente forma⁴⁰⁰:



³⁹² Rahhal y Richter, 1988

³⁹³ Rahhal y Richter, 1988

³⁹⁴ Salem et al., 2000

³⁹⁵ Rahhal y Richter, 1988

³⁹⁶ Masarwa et al., 2005

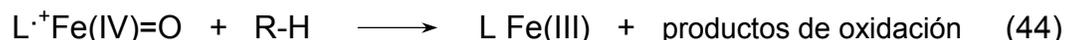
³⁹⁷ Gozzo, 2001

³⁹⁸ Gozzo, 2001

³⁹⁹ Ensing et al., 2003

⁴⁰⁰ Malik, 2004

La cual puede reaccionar con algún sustrato orgánico:



La especie de hierro de alta valencia generada cuando el hierro se encuentra en algún complejo puede tratarse del ion ferrilo ($Fe^{IV}=O$) o del ion ferrilo con un ligante oxidado -con un electrón- ($[L\cdot^+]Fe^{IV}=O$)⁴⁰¹.

Se ha logrado comprobar mediante técnicas espectroscópicas que algunos complejos de hierro con aminas polidentadas como tris(2-piridilmetil)amina (TPA) y otros ligantes en combinación con peróxido de hidrógeno en acetonitrilo como disolvente, generan especies de hierro de alta valencia a temperaturas bajas⁴⁰². Se ha propuesto que en el sistema Fe/ácido oxálico/ H_2O_2 , ocurre una transferencia electrónica en el complejo formado que produce una especie de $Fe(IV)$, la cual puede estabilizarse debido a una deslocalización intramolecular del electrón proveniente del hierro a través de los grupos carboxílicos⁴⁰³.

Se sabe que el complejo $Fe(III)$ -EDTA es un catalizador para la descomposición de H_2O_2 y contribuye a la oxidación de compuestos orgánicos, incluyendo al mismo EDTA libre y en el complejo⁴⁰⁴. Se ha observado que en los sistemas Fenton modificados con ligantes, éstos son, al menos en parte, oxidados durante el proceso de degradación, lo cual es deseable desde un punto de vista práctico, ya que previene la introducción de un compuesto orgánico adicional en el efluente⁴⁰⁵. El ataque del radical $\cdot OH$ al complejo de EDTA daría lugar a la formación de un producto que contiene su propio oxidante⁴⁰⁶. La alta velocidad de esta reacción hace pensar que parte del proceso es de hecho una reacción “confinada” entre los radicales $\cdot OH$ recién generados y el complejo $Fe(III)$ -

⁴⁰¹ Sun y Pignatello 1992

⁴⁰² Gozzo, 2001

⁴⁰³ Alegría et al., 2003

⁴⁰⁴ Walling, 1975

⁴⁰⁵ Sun y Pignatello, 1992

⁴⁰⁶ Walling, 1975

EDTA⁴⁰⁷. Algunos otros complejos arrojan resultados similares, como es el caso del complejo formado con ácido nitriloacético (NTA), que es capaz de catalizar la descomposición de H₂O₂ a un pH de 5⁴⁰⁸.

La formación de un radical ·OH enlazado al complejo (ruta B de la figura 2.5) parece ser la ruta predominante cuando el Fe(II) está coordinado a ligantes fuertes como el EDTA o DTPA⁴⁰⁹. Los productos obtenidos en este caso serán diferentes a los que se obtienen en la oxidación con ·OH⁴¹⁰. Se cree que en los complejos en los que el Fe (II) está altamente estabilizado, como por ejemplo en los complejos [Fe^{II}(DTPA)] y [Fe^{II}(EDTA)], estos reaccionan con el H₂O₂ para formar un aducto nucleofílico del tipo [(EDTA)Fe^{II}OH + H₃O⁺], en el que el radical ·OH está “atrapado” y es este aducto el que realmente reacciona con los sustratos⁴¹¹.

Mediante el uso de técnicas de EPR se ha determinado que en el sistema Fe(II)-EDTA/H₂O₂ se generan al menos tres especies oxidantes: el radical ·OH libre, el radical ·OH enlazado y el ion ferrilo FeO²⁺, cuya formación depende de la concentración de H₂O₂⁴¹² y de Fe²⁺ (a mayor [H₂O₂] se favorece la formación de ·OH y a mayor [Fe²⁺] se favorece la del ion ferrilo)⁴¹³. En el caso del complejo Fe(II)-DTPA sólo se observó la formación de radicales ·OH, aunque probablemente enlazados⁴¹⁴. El hecho de que el radical ·OH esté enlazado ocasiona que la oxidación del sustrato sea más lenta, pero más eficiente.

Se ha observado que la presencia de ligantes coordinados al hierro influye marcadamente en la naturaleza de los productos. Por ejemplo, cuando se hace reaccionar tertbutanol con el reactivo tipo Fenton en donde el catalizador es Fe^{II}(EDTA) se obtiene como producto principal (CH₃)₂C=CH₂, en lugar de los

⁴⁰⁷ Walling, 1975

⁴⁰⁸ Walling, 1975

⁴⁰⁹ Gozzo, 2001

⁴¹⁰ Gozzo, 2001

⁴¹¹ Sawyer et al., 1993

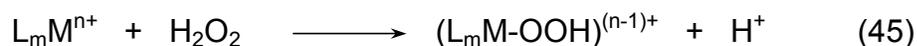
⁴¹² Yamazaki y Piette, 1991

⁴¹³ Yamazaki y Piette, 1990

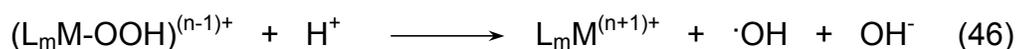
⁴¹⁴ Yamazaki y Piette, 1991

productos típicos $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{OH}$ y $((\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2)_2$ obtenidos en la reacción entre este alcohol y radicales $\cdot\text{OH}$ ⁴¹⁵.

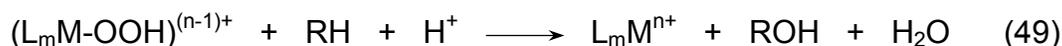
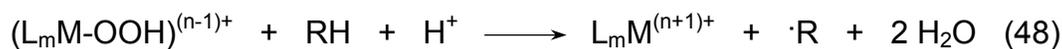
La reacción de la mayoría de los complejos metálicos con H_2O_2 se efectúa de la siguiente manera: El primer paso es la formación de un complejo transitorio entre el complejo metálico y el peróxido:



cuya descomposición posterior puede seguir uno de los siguientes caminos⁴¹⁶:



O puede reaccionar directamente con el sustrato orgánico a través de una de las siguientes vías⁴¹⁷:



El mecanismo de la reacción de Fenton depende de la naturaleza y la concentración de los complejos de hierro, mientras que la medida en la que el radical $\cdot\text{OH}$ está enlazado al complejo y no libre en disolución depende de la naturaleza del complejo⁴¹⁸.

Adicionalmente, parece ser que en un sistema Fenton modificado con el uso de ligantes en ambientes oxigenados se produce el radical superóxido⁴¹⁹, el cual influye de manera considerable en el proceso de oxidación. Esta especie reacciona con el hierro en su forma reducida para generar radicales $\cdot\text{OH}$ ⁴²⁰.

⁴¹⁵ Luzzato et al., 1995

⁴¹⁶ Goldstein y Meyerstein, 1999

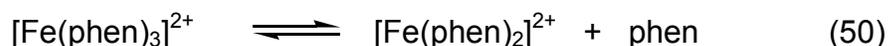
⁴¹⁷ Goldstein y Meyerstein, 1999

⁴¹⁸ Yamazaki y Piette, 1991

⁴¹⁹ Qian et al., 2002

⁴²⁰ Qian et al., 2002

Como se ha visto, generalmente se acepta que los ligantes capaces de formar complejos altamente estables con el hierro, impiden que el Fe participe en la reacción de Fenton cuando se encuentran coordinados a éste⁴²¹. Este sería el caso de los ligantes 2,2'-bipiridina (bipy) y 1,10-fenantrolina (phen). Estudios recientes han demostrado que esto no es del todo cierto⁴²². Se ha logrado observar que la mezcla del complejo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ y H_2O_2 es capaz de oxidar sustratos como 2-desoxiribosa y DMSO (dimetilsulfóxido)⁴²³, además de producir daños en el ADN. También se ha demostrado que es posible generar radicales $\cdot\text{OH}$ mediante la reacción entre el complejo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ y H_2O_2 ⁴²⁴. Posiblemente esto se deba a la pérdida de uno de los ligantes del complejo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, con lo que se obtendría la especie $[\text{Fe}(\text{phen})_2]^{2+}$. Esta especie sería entonces la responsable de generar los radicales $\cdot\text{OH}$ (o alguna otra especie oxidante) al reaccionar con el peróxido de hidrógeno presente^{425,426}:



Se sabe que los complejos $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ participan en reacciones rápidas con algunos nucleófilos como N_3^- , CN^- y OH^- ⁴²⁷, por lo que es posible que reaccionen de forma similar con el peróxido de hidrógeno, que también es un nucleófilo.

Otra posibilidad es que el peróxido logre coordinarse al hierro sin necesidad de desplazar a uno de los ligantes phen o bipy. Se sabe que esto es posible en el caso del EDTA, donde ligandos acuo, hidroxilo y peroxo son capaces de coordinarse al complejo Fe(III)-EDTA dando como resultado un complejo heptacoordinado^{428 429}.

⁴²¹ de Avellar et al., 2004

⁴²² de Avellar et al., 2004

⁴²³ de Avellar et al., 2004

⁴²⁴ de Avellar et al., 2004

⁴²⁵ Burgess y Prince, 1965

⁴²⁶ de Avellar et al., 2004

⁴²⁷ Wilkinson et al., 1987

⁴²⁸ Engelmann et al., 2003

⁴²⁹ Hong y Schöneich, 2001

La piridina coordinada al hierro (en una mezcla de piridina y ácido acético) facilita la oxidación de Fe^{III} a Fe^{IV} en el complejo debido a un aumento en la disponibilidad de electrones gracias a la coordinación con el metal⁴³⁰. Entre más grupos piridilo donadores se encuentren coordinados al hierro se observa un aumento en la transferencia de carga del metal al ligante, es decir, se tienen ligantes de campo más fuerte.

Se ha observado que los complejos con al menos dos piridinas donadoras estabilizan los intermediarios involucrados en la oxidación de sustratos orgánicos de manera más selectiva por un mecanismo distinto al proceso Fenton⁴³¹. Se ha establecido que los complejos de Fe(III) con ligantes como porfirinas y tipo piridilo son capaces de reaccionar con peróxidos para dar lugar a especies de oxohierro de alta valencia ($\text{Fe}=\text{O}$) donde el hierro presenta un estado de oxidación de +IV ó +V⁴³². Un ejemplo de ello son las porfirinas ferrilo que se forman en los ciclos catalíticos de la catalasa y la peroxidasa⁴³³. Adicionalmente, se ha observado que la reacción de diversas porfirinas de Fe(III) con H_2O_2 da lugar a una especie oxeno de alta valencia⁴³⁴.

Basados en la información encontrada en la literatura, se propone el siguiente esquema para la degradación de fenol con el sistema de complejos en estudio. Como primer paso el peróxido de hidrógeno reacciona con el complejo desplazando uno de los ligantes (bipy o phen) y formando un enlace Fe-O, con lo que se obtiene un complejo del tipo Fe-OOH. Este complejo puede seguir alguna de las tres rutas mostradas en la figura 2.7. En la primera de ellas se lleva a cabo la ruptura homolítica del enlace Fe-O, con lo que se genera el radical $\cdot\text{OH}$ (1). Es entonces este radical el que se adiciona al anillo aromático del fenol debido a su densidad electrónica, con lo que inicia la oxidación del compuesto aromático. Si en

⁴³⁰ Gozzo, 2001

⁴³¹ Britovsek et al., 2005

⁴³² Malik, 2004

⁴³³ Salem et al., 2000

⁴³⁴ Salem et al., 2000

lugar de una ruptura homolítica se efectúa una ruptura heteroítica se puede obtener una especie oxenoide ($\text{Fe}=\text{O}$) o una especie ^+OH incipiente. En caso de generarse la especie oxenoide reaccionaría rápidamente con el fenol debido a su gran inestabilidad (2). Por otro lado, si se genera la especie ^+OH , ésta se inserta en el enlace C-H del anillo aromático y se obtiene como resultado la hidroxilación del fenol (3).

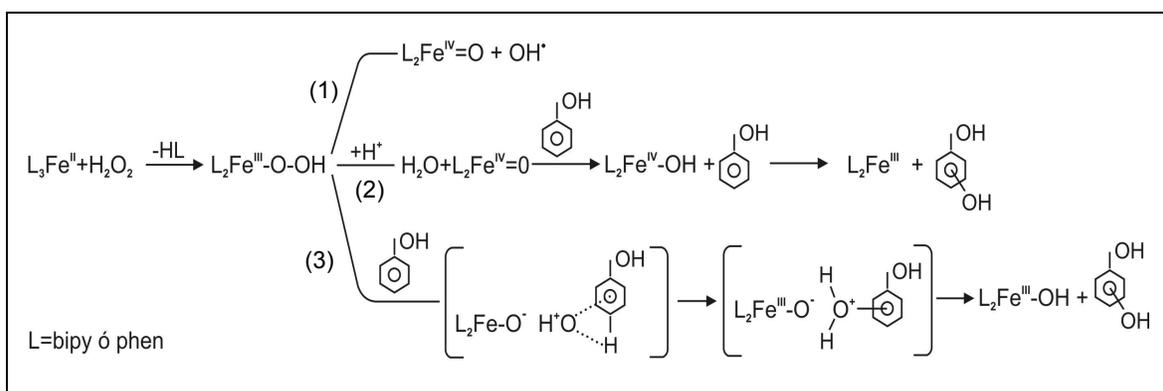


Figura 2.7 Posibles rutas para la degradación de fenol con el reactivo de Fenton modificado en estudio.

En estos casos se espera que se favorezca la ruptura heterolítica sobre la homolítica, ya que por su estructura los ligantes son capaces de estabilizar al $\text{Fe}(\text{IV})$ por resonancia.

Objetivos

- Sintetizar y caracterizar los complejos $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ para utilizarlos en la oxidación de fenol mediante la reacción de Fenton.
- Comparar la eficiencia de los compuestos $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ en la degradación de fenol con la del reactivo tipo Fenton $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$.
- Analizar el efecto de los ligantes 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina sobre el hierro en la degradación de fenol.
- Estudiar la eficiencia de los compuestos $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ en la degradación de fenol en $\text{pH}=6$ como posible alternativa para la degradación de fenol en un medio neutro.

3. Procedimiento experimental

3.1 Características de los reactivos y equipo empleados

Todos los reactivos y disolventes se usaron sin una purificación adicional.

Reactivos

Fenol, NaCl, NaOH, HCl, H₂SO₄: J. T. Baker.

FeCl₃ · 6H₂O, Na₂SO₄, 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina: Aldrich.

K₂HPO₄, KH₂PO₄, 4-aminoantipirina, K₃[Fe(CN)₆], NH₄Cl, NH₄OH: Sigma

FeSO₄ · 7H₂O: Fluka

H₂O₂ al 30%: Reproquifin

Catalasa de *Aspergillus niger*, suspensión en (NH₄)₂SO₄ 3.2 M, 35.8 mg de proteína/mL. Aldrich.

Disolventes

etanol, acetona, acetato de etilo, éter etílico anhidro: J. T. Baker

CD₃OD: Aldrich

Equipo

Espectrofotómetro UV-VIS Perkin-Elmer modelo Lambda 2.

Equipo de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) (300 MHz) Varian UNITY-INOVA 300.

Equipo de Análisis Elemental Fisons EA1108.

3.2 Síntesis y purificación de los complejos [Fe(bipy)₃]SO₄ y [Fe(phen)₃]SO₄.

El complejo [Fe(bipy)₃]SO₄ se sintetizó disolviendo 447.0 mg de FeSO₄·7H₂O en aproximadamente 10 mL de agua destilada. Esta disolución se añadió poco a poco y agitando suavemente a una disolución de 754.9 mg de 2,2'-bipiridina (bipy)

en aproximadamente 10 mL de etanol. Se obtuvo una disolución de color rojo intenso. Se dejó evaporar el disolvente a temperatura ambiente y una vez seco, el sólido resultante se purificó mediante el par de disolventes agua/acetona obteniendo un rendimiento del 91%.

El complejo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{SO}_4$ se preparó disolviendo 350.4 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en aproximadamente 10 mL de agua destilada. Esta disolución se adicionó gradualmente a una otra de 686.0 mg de 1,10-fenantrolina (phen) en aproximadamente 10 mL de etanol mientras se agitaba suave y constantemente. Se obtuvo una disolución con una coloración roja intensa. En este caso también se dejó evaporar el disolvente a temperatura ambiente hasta sequedad. El sólido obtenido se purificó empleando el par de disolventes etanol/acetato de etilo con un rendimiento del 87%. En ambos casos se obtuvo como producto un sólido cristalino de color rojo oscuro, los cuales se analizaron mediante espectroscopía UV-VIS y análisis elemental, obteniendo resultados consistentes con los encontrados en la literatura.

3.3 Oxidación de fenol mediante la reacción de Fenton

Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (de 27 a 29 °C) y por triplicado. La degradación de fenol se llevó a cabo en matraces Erlenmeyer de 50 mL y sometiendo la mezcla a agitación magnética a lo largo de todo el experimento. Debido a que la iluminación fluorescente de la habitación prácticamente no ejerce influencia alguna en el sistema en comparación con una oscuridad total¹, no se requirió de ninguna cámara especial para controlar la exposición de la mezcla a la luz.

El volumen total en cada ensayo fue de 20 mL y se obtuvo añadiendo alícuotas de cada reactivo en disolución más el agua destilada necesaria para completar dicho volumen. Todas las disoluciones se prepararon en el momento para evitar su descomposición o la precipitación del hierro. La concentración inicial

¹ Sun y Pignatello, 1993a

de fenol en la mezcla fue de 10 mM, de hierro 0.2 mM, y de peróxido de hidrógeno 14 mM. Los reactivos se añadieron en el orden mencionado empleando micropipetas de una capacidad adecuada.

El pH se ajustó con H_2SO_4 o NaOH según fuese necesario después de haber adicionado el fenol y el catalizador. Se dejó reposar la mezcla por diez minutos antes de iniciar la reacción añadiendo el peróxido de hidrógeno. Se emplearon tres diferentes catalizadores de la reacción de Fenton: FeCl_3 , $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{SO}_4$ y $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{SO}_4$. Se realizaron experimentos a $\text{pH}=3$ y también a $\text{pH}=6$. Se decidió trabajar a un $\text{pH}=3$ debido a que se sabe que obtiene una mayor eficiencia en la degradación de compuestos fenólicos mediante el reactivo de Fenton en este pH ^{2,3}. Los ensayos realizados a $\text{pH}=6$ tienen el objetivo de observar el desempeño de los catalizadores durante la degradación de fenol en medio con un pH cercano a la neutralidad.

Se tomaron muestras de 1 ml cada una de la mezcla de reacción a diferentes tiempos con el fin de monitorear el progreso de la reacción, iniciando la cuenta del tiempo al momento de adicionar el H_2O_2 (40 μL). Cada una de estas muestras se depositó en un frasco vial con 4 mL de una disolución de catalasa (5.37 μg de proteína/mL) en una disolución amortiguadora de fosfatos $\text{pH}=7.6$. Esta mezcla además de detener la reacción al consumir el H_2O_2 presente, diluye la muestra hasta una concentración adecuada para poder cuantificar el fenol presente. Se ajustó el pH en 7.6 ya que este es el pH óptimo de la catalasa. El fenol en cada muestra se cuantificó empleando el método de la 4-aminoantipirina⁴.

En un inicio se intentó monitorear la reacción midiendo la absorbancia de las muestras en una longitud de onda de 270 nm, que es donde el fenol presenta su máximo de absorción, sin embargo, después de varios ensayos se logró determinar que el peróxido de hidrógeno ocasiona que la absorbancia de la mezcla aumente en gran medida en la región del UV incluso en concentraciones

² Kwon et al., 1999

³ Benítez et al., 2001

⁴ American Public Health Association, 1989

bajas, lo cual impide cuantificar el fenol. Finalmente, se tuvo que recurrir a otra técnica, obteniendo resultados satisfactorios con el método de la 4-aminoantipirina.

3.4 Estudio de la degradación mediante RMN ¹³C.

Para analizar la degradación de fenol mediante RMN ¹³C fue necesario someter las muestras a una preparación previa. Se llevó a cabo la degradación de la forma descrita anteriormente, pero en esta ocasión en lugar de tomar varias muestras, se añadió directamente a la mezcla 1.5 µl de la suspensión de catalasa (35.8 mg de proteína/mL), ajustando previamente el pH de la muestra a un valor próximo a 7.6 con NaOH. Después de dejar actuar a la catalasa por 15 minutos se evaporó el agua a temperatura ambiente dentro de la campana de extracción hasta sequedad. Una vez seco, se disolvió el residuo en aproximadamente 5 mL de HCl 3M y esta disolución se saturó con NaCl. Se decantó el NaCl que no se logró disolver y se realizó una extracción con éter etílico (4 x 20 mL). Se colectó la fase orgánica y se le añadió Na₂SO₄ anhidro. Se decantó el líquido y se dejó evaporar hasta sequedad a temperatura ambiente dentro de la campana de extracción. El residuo obtenido se disolvió en 1 mL de CD₃OD y se analizó mediante RMN ¹³C.

4. Discusión de resultados

4.1 Caracterización de los complejos

Los complejos sintetizados se caracterizaron mediante espectroscopía UV-VIS y mediante análisis elemental. Las figuras 4.1 y 4.2 muestran los espectros UV-VIS de los complejos $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ respectivamente en el intervalo de 200 a 800 nm. Se observa un máximo de absorción en 521 nm en el espectro del $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ y uno en 510 nm en el de $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$. Estas dos señales se deben a una transferencia de carga metal-ligante y son características de los complejos sintetizados¹, lo que proporciona evidencia de que se logró obtener los complejos deseados.

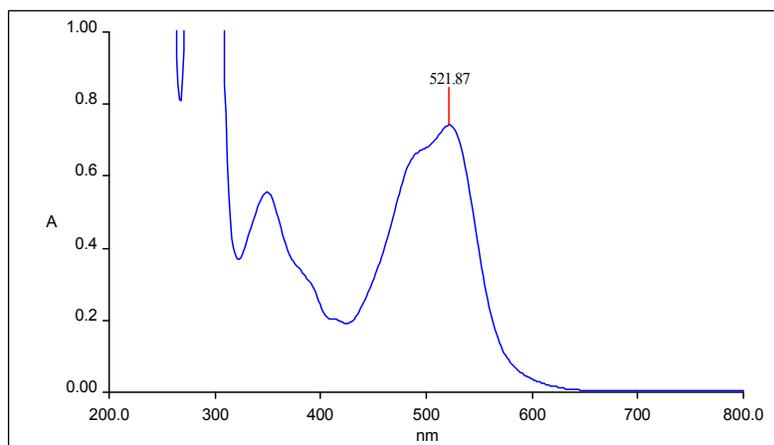


Figura 4.1 Espectro UV-VIS obtenido para el complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ sintetizado.

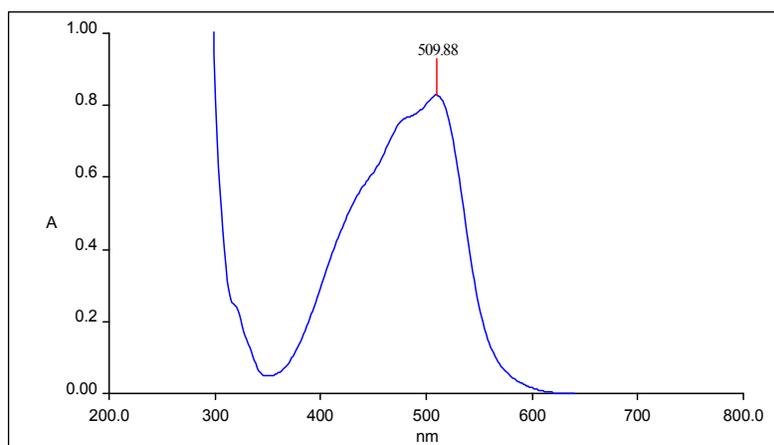


Figura 4.2 Espectro UV-VIS obtenido para el complejo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ sintetizado.

¹ Wilkinson et al., 1978, p.p 1215

Los resultados del análisis elemental de ambos compuestos se muestran en la tabla 4.1. Dado que los resultados experimentales no concordaron con las fórmulas $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{SO}_4$ y $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{SO}_4$ propuestas inicialmente, se contempló la posibilidad de que los compuestos contengan moléculas de agua en su estructura cristalina. De acuerdo con esta consideración se propusieron las fórmulas mostradas en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Composición química calculada y obtenida experimentalmente de los complejos sintetizados.

Elemento	$[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$		$[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{SO}_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	
	Porcentaje experimental	Porcentaje calculado	Porcentaje experimental	Porcentaje calculado
C	48.00	48.27	50.52	50.60
H	5.06	5.10	4.64	4.92
N	11.05	11.26	9.74	9.84
S	1.60	4.29	1.50	3.75

Como se ve en la tabla, con las fórmulas propuestas se obtienen porcentajes bastante próximos a los obtenidos experimentalmente excepto por el azufre. Aunque no se pudo determinar con absoluta certeza la razón de esta diferencia se contempla la posibilidad de que se deba a variaciones que en ocasiones se observan en los porcentajes de aquellos elementos presentes en los compuestos, como es el caso del azufre que está presente como sulfato en los dos compuestos analizados. Ya que los porcentajes de los demás elementos se ajustan bastante bien a los esperados, se puede considerar que las fórmulas propuestas son correctas.

4.2 Degradación de fenol

Se ha observado que las reacciones de Fenton y tipo Fenton se ven favorecidas a un pH de 3², por lo que en una primera etapa se llevó a cabo la degradación de fenol a este valor de pH. En la figura 4.3 se compara el

² Kavitha y Palanivelu, 2004

desempeño de tres catalizadores empleados en la reacción de Fenton, el FeCl_3 y los dos complejos sintetizados. Se observa que cada catalizador muestra un comportamiento diferente.

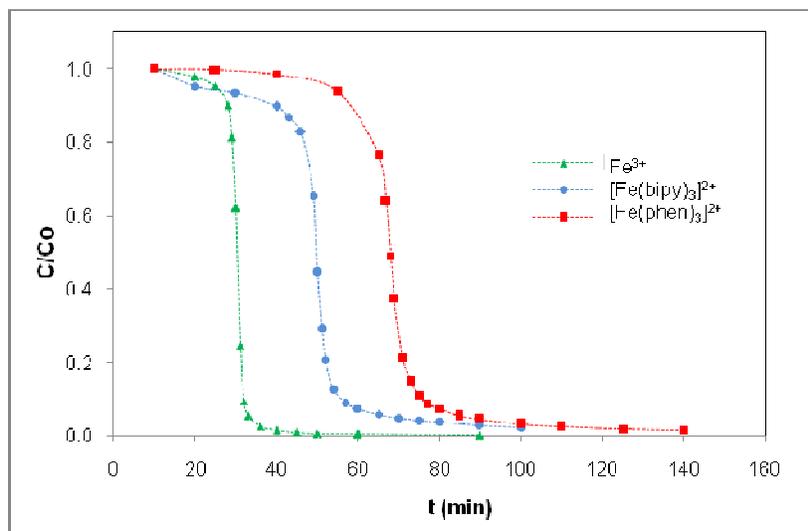


Figura 4.3 Disminución de la concentración de fenol a lo largo del tiempo utilizando diferentes catalizadores en un $\text{pH}=3$.

En los tres casos la concentración de fenol disminuye considerablemente, pasando del orden de 1×10^{-3} M al orden de 10^{-5} M. Con el FeCl_3 como catalizador se alcanzó una concentración final de fenol ligeramente menor en comparación con los dos complejos. Una diferencia notable es que en cada caso el descenso acelerado en la concentración de fenol ocurre en diferente momento, siendo más pronto cuando se emplea FeCl_3 y más tardío para el $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$. En esta gráfica no es posible hacer una buena comparación de la velocidad a la que el fenol es oxidado en cada caso, aunque parece ser que cuando se emplea FeCl_3 , la caída en la concentración de fenol es ligeramente más pronunciada que en los otros dos casos. Este análisis se llevará a cabo de forma más detallada más adelante.

La figura 4.3 muestra también que en los tres ensayos se aprecian tres diferentes etapas en la degradación de fenol, las cuales ya han sido identificadas

previamente por otros investigadores^{3,4} en la degradación de compuestos fenólicos mediante el sistema Fe(III)/H₂O₂. La primera consiste en una fase estacionaria o *lag* donde la concentración de fenol permanece prácticamente constante, después de la cual viene una segunda etapa en la que se presenta un rápido descenso en la concentración de fenol y por último se observa una tercera etapa donde la degradación continúa, pero a una velocidad mucho menor que en la anterior.

En el caso del FeCl₃, la primera etapa se atribuye a la descomposición unimolecular de los complejos peroxo de Fe(III) formados por la reacción entre el metal y el peróxido, lo cual determina la velocidad de la reacción global y lleva a la obtención de Fe(II), produciendo radicales ·OH en el proceso mediante la reacción de Fenton⁵. Es decir, en esta etapa se lleva a cabo una reducción lenta del Fe³⁺ por el H₂O₂ donde se genera el Fe²⁺ que cataliza la producción de radicales ·OH^{6,7}, por lo que es esta reducción el paso limitante de la generación de radicales OH.

Se han desarrollado algunos modelos cinéticos para explicar esta fase estacionaria⁸ y se ha observado que se ve influenciada por diversos parámetros, como por ejemplo, la concentración inicial de Fe(III)⁹ o la presencia de iones inorgánicos¹⁰. Estos iones forman complejos con el hierro, con lo que la velocidad a la que se reduce el Fe(III) disminuye¹¹. Esto se traduce en una menor velocidad de formación de radicales ·OH, además de que los radicales formados son consumidos en parte por los iones inorgánicos. Esta fase estacionaria no se observa cuando se emplea Fe²⁺ como catalizador (no mostrado en las gráficas).

³ De Laat et al., 2004 Chen y Pignatello, 1997; De et al., 1997; Kwon et al., 1999

⁴ Alegría et al., 2003

⁵ De Laat et al., 2004

⁶ Chen y Pignatello, 1997

⁷ Alegría et al., 2003

⁸ Gallard y De Laat, 2000

⁹ De Laat et al., 2004

¹⁰ De Laat et al., 2004

¹¹ De Laat et al., 2004

En sistemas Fenton modificados con ligantes se ha observado una fase estacionaria o *lag* que se atribuye a la oxidación de los complejos de hierro por el H_2O_2 para dar lugar a una forma más activa¹². En el caso de los complejos en estudio se puede atribuir esta fase estacionaria a la sustitución de un ligante tipo piridilo, ya sea bipy o phen, por uno peroxo, lo cual es un paso necesario para generar la especie oxidante activa. Esta sustitución es bastante lenta comparada con el resto de las reacciones, por lo que se observa una fase estacionaria.

La fase estacionaria presenta una duración mucho mayor en el caso de los dos complejos comparada con la que se observa con el Fe^{3+} . Esta dura aproximadamente 30 minutos cuando se emplea FeCl_3 , alrededor de 50 minutos en el caso del $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ y poco menos de 60 minutos con el $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$. Las constantes de estabilidad de los complejos $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ ($\log \beta_3=21.2$) y $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ($\log \beta_3=17.4$)¹³ muestran que el Fe(II) forma complejos más estables con la 1,10-fenantrolina que con la 2,2'-bipiridina. Es probable que esta sea la razón por la cual se observa una fase estacionaria más prolongada en el caso del complejo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, ya que se requiere de la pérdida de un ligante para iniciar la serie de reacciones que dan lugar a la especie oxidante¹⁴ como se muestra en las reacciones (50) y (51). Por otro lado, el complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$, que es un tanto menos estable, requiere de menos tiempo para comenzar esta serie de reacciones, mostrando una fase estacionaria más corta. En el caso del Fe^{3+} la fase estacionaria se debe a las razones diferentes discutidas anteriormente.

La transición de la primera a la segunda etapa se debe a un aumento en la concentración de Fe^{2+} , producto de reacciones adicionales a las reacciones del proceso Fenton. Una de estas reacciones es la reducción del Fe^{3+} por la 1,2-hidroquinona y la 1,4-hidroquinona, que son los productos iniciales de la degradación de fenol¹⁵. Estos dos compuestos facilitan la transferencia de

¹² Sun y Pignatello, 1992

¹³ Wilkinson et al., 1987, p.p. 1215

¹⁴ Burgess y Prince, 1965

¹⁵ Chen y Pignatello, 1997

electrones entre el radical ciclohexadienil formado por el ataque del radical hidroxilo al anillo aromático, y el Fe^{3+} a través de un radical semiquinona¹⁶. Por esta vía, estas dos hidroquinonas son capaces de reducir al Fe^{3+} aún más rápido que el H_2O_2 ^{17,18}, obteniendo el Fe^{2+} necesario para una producción acelerada de radicales $\cdot\text{OH}$. En cuanto estas hidroquinonas se forman como productos de la degradación comienzan a participar en la reducción del Fe^{3+} acelerando el proceso. La transición a la segunda etapa ocurre cuando la concentración de estos intermediarios alcanza un nivel suficientemente alto como para desencadenar este proceso.

Se observó que esta transición viene acompañada por un cambio en la coloración inicial de la mezcla de reacción y la aparición de un sólido. Cuando se empleó FeCl_3 como catalizador, la mezcla presentó una coloración inicial ligeramente amarilla apenas perceptible. En el caso de los complejos, la coloración inicial de la mezcla fue roja ligeramente rosada cuando se empleó $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{SO}_4$ y roja un tanto anaranjada para el $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{SO}_4$, siendo en ambos casos muy intensa. En los tres casos la mezcla se tornó color café al comenzar la segunda etapa descrita y apareció un precipitado muy fino del mismo color que se mantuvo en suspensión.

Estos cambios en la apariencia de la mezcla ya han sido observados con anterioridad en sistemas similares^{19,20,21}. En estudios en los que se ha llevado a cabo la degradación de fenol²² y clorofenol²³ con el reactivo de Fenton se ha determinado mediante análisis elemental, absorción atómica y fluorescencia de rayos X, que el hierro se encuentra incorporado al sólido fino en suspensión de color café. Parece ser que el hierro forma complejos estables con los ácidos

¹⁶ Chen y Pignatello, 1997

¹⁷ Chen y Pignatello, 1997

¹⁸ De Laat et al., 2004

¹⁹ Kwon et al., 1999

²⁰ Kavitha y Palanivelu, 2004

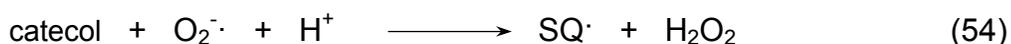
²¹ Zazo et al., 2005

²² Zazo et al., 2005

²³ Kwon et al., 1999

orgánicos formados y otros compuestos orgánicos no identificados²⁴ y se incorpora al sólido. Otros autores atribuyen la aparición de este sólido café a productos de la polimerización o condensación de los compuestos aromáticos o las quinonas, así como también a complejos de hierro con compuestos aromáticos²⁵. En el presente estudio no se realizaron pruebas para identificar este sólido color café ya que no forma parte de los objetivos del proyecto.

Durante la segunda etapa se produce una gran cantidad de radicales $\cdot\text{OH}$ ²⁶ (o de la especie oxidante activa) gracias a la participación de las hidroquinonas, con lo que se observa un descenso rápido en la concentración de fenol. Adicionalmente, la oxidación de catecol, uno de los primeros productos de la oxidación de fenol (ver figura 4.7), por acción del Fe^{3+} y el oxígeno disuelto en el medio genera el radical superóxido y peróxido de hidrógeno adicional, lo que contribuye a la producción acelerada de radicales $\cdot\text{OH}$ y a la renovación del Fe^{2+} ²⁷. En estas reacciones se generan además semiquinonas reactivas ($\text{SQ}\cdot$) capaces de participar en la oxidación de materia orgánica:



Todos estos factores contribuyen a acelerar la velocidad de oxidación de fenol.

Por último, en la tercera etapa la concentración de fenol continúa disminuyendo, pero lentamente. A diferencia de la segunda etapa, donde las concentraciones tanto de fenol como de la especie oxidante son relativamente altas, en la tercera y última etapa la concentración de fenol ha caído hasta una concentración de 0.01 mM, por lo que a esa concentración se da una competencia

²⁴ Kwon et al., 1999

²⁵ Zazo et al., 2005

²⁶ Malik, 2004

²⁷ Nappi y Vass, 1997

entre el fenol restante y los productos de la degradación presentes en la mezcla, trayendo como consecuencia una disminución en la velocidad de oxidación²⁸.

También se ha propuesto que en esta última etapa el Fe(II) ha sido casi completamente oxidado, siendo ahora el Fe(III) el que actúa como catalizador, por lo que el Fe(II) necesario para producir la especie oxidante se genera a partir del Fe(III) en el medio²⁹. Ya que las reacciones necesarias para generar Fe(II) son más lentas que la reacción entre el Fe(II) y H₂O₂³⁰, la velocidad de la degradación disminuye. Otra posibilidad es que el hierro se encuentre ahora formando complejos estables con los ácidos obtenidos como producto de la degradación, impidiendo que continúe reaccionando a la misma velocidad con la que lo hacía en la segunda etapa³¹.

Otra forma de analizar el cambio en la velocidad de la oxidación de fenol es teniendo en cuenta la relación molar H₂O₂/Fe. Cuando comienza la degradación rápida de fenol en la segunda etapa, esta relación es alta, con lo que se genera una gran cantidad de la especie oxidante y, puesto que el fenol es el único sustrato disponible, se observa una disminución rápida en su concentración³². Conforme la reacción avanza, la concentración de H₂O₂ disminuye, con lo que también disminuye la relación H₂O₂/Fe. Esto ocasiona que los radicales ·OH se produzcan a menor velocidad³³, por lo que la oxidación del fenol se vuelve más lenta.

La coloración café que adquirió la mezcla se desvaneció gradualmente durante esta última etapa. De forma similar, el precipitado oscuro en suspensión se disolvió gradualmente al mismo tiempo que el color café desaparecía. La desaparición total del color café tardó entre 50 y 60 minutos dependiendo del

²⁸ De et al., 1997

²⁹ Malik, 2004

³⁰ Malik, 2004

³¹ Kwon et al., 1999

³² Ahuja et al., 2007

³³ Ahuja et al., 2007

catalizador empleado, siendo más rápido para el FeCl_3 y más lento para el $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{SO}_4$. Al final de cada ensayo la mezcla presentó en todos los casos una coloración amarillenta un tanto pálida, que tal vez se deba a la formación de complejos estables de hierro con ácidos orgánicos productos de la degradación de fenol.

Interesantemente, en los casos en los que se emplearon los complejos $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ como catalizadores, la desaparición gradual de la coloración café estuvo acompañada de la pérdida de la coloración rojiza debida a los complejos, lo que sugiere la oxidación y descomposición de los mismos. Esto es muy probable ya que la oxidación de los ligantes en sistemas Fenton modificados es un fenómeno que ya ha sido observado antes³⁴. Particularmente, en el caso del ligante 2,2'-bipiridina se ha observado su oxidación cuando se mezcla con Fe^{3+} y H_2O_2 ³⁵, así como también la oxidación del complejo. Debido a sus características comunes, se espera un comportamiento similar para la 1,10-fenantrolina. Recientemente se publicó un estudio en el que se analiza la degradación de fenantrolina mediante el reactivo de Fenton acompañado de luz solar, obteniendo una mineralización considerable del compuesto³⁶. Este hecho trae consigo una ventaja importante, ya que se reduce la introducción de compuestos orgánicos tóxicos adicionales en el medio.

4.3 Cinética de la oxidación de fenol

La caída drástica en la concentración de fenol, corresponde a una reacción de pseudoprimer orden con respecto al fenol como lo indican las gráficas $\ln(C/C_0)=f(t)$ mostradas en la figura 4.4. La reacción se considera de pseudoprimer orden ya que la producción acelerada de radicales $\cdot\text{OH}$ (u otra especie oxidante) hace posible considerar que su concentración es constante. En las gráficas se puede ver el período que comprende la fase *lag* como una recta de pendiente poco pronunciada, seguida de otra recta con una pendiente mucho mayor

³⁴ Sun y Pignatello, 1992

³⁵ Barb et al., 1955

³⁶ da Silva et al., 2007

correspondiente a la degradación acelerada de fenol. Este orden de reacción ya ha sido observado antes en estudios de la degradación de compuestos fenólicos mediante reactivos de Fenton y tipo Fenton^{37,38,39}. No se encontraron en la literatura datos cinéticos sobre la degradación de compuestos fenólicos mediante el uso de complejos de hierro con ligantes tipo piridilo, sin embargo se ha usado este tipo de complejos en la degradación del compuesto aromático 2,4-xilidina⁴⁰, donde también se observó una degradación de pseudoprimer orden en todos los casos.

Junto con las gráficas correspondientes se muestra en la figura 4.4 la constante de velocidad obtenida para la oxidación de fenol con cada catalizador. Debido a que para cada uno de ellos se observó una fase *lag* de diferente duración, la etapa de la oxidación acelerada de fenol comenzó en diferente momento en cada caso. Por lo tanto, se construyó un gráfico para cada catalizador y no se muestran los tres en uno solo, ya que de hacerlo, las líneas obtenidas se encuentran bastante separadas entre sí y su comparación resulta difícil. La constante de velocidad obtenida con el FeCl_3 ($k = 7.30 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$) es más de dos veces más alta que la obtenida con los complejos ($[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ $k = 3.32 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$; $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ $k = 2.11 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$), lo que indica que los ligantes en estudio disminuyen considerablemente la velocidad de oxidación de fenol, además de que prolongan la fase estacionaria previa. Esto concuerda con la información encontrada en la literatura que atribuye propiedades antioxidantes a los quelatos que forman complejos estables con el hierro⁴¹, aunque por otro lado, también se comprueba que los dos ligantes en cuestión no impiden la participación del hierro en la reacción de Fenton, sino que sólo la inhiben.

³⁷ Kwon et al., 1999

³⁸ De Laat et al., 2004

³⁹ Alegría et al., 2003

⁴⁰ Bossmann et al., 2004

⁴¹ de Avellar et al., 2004

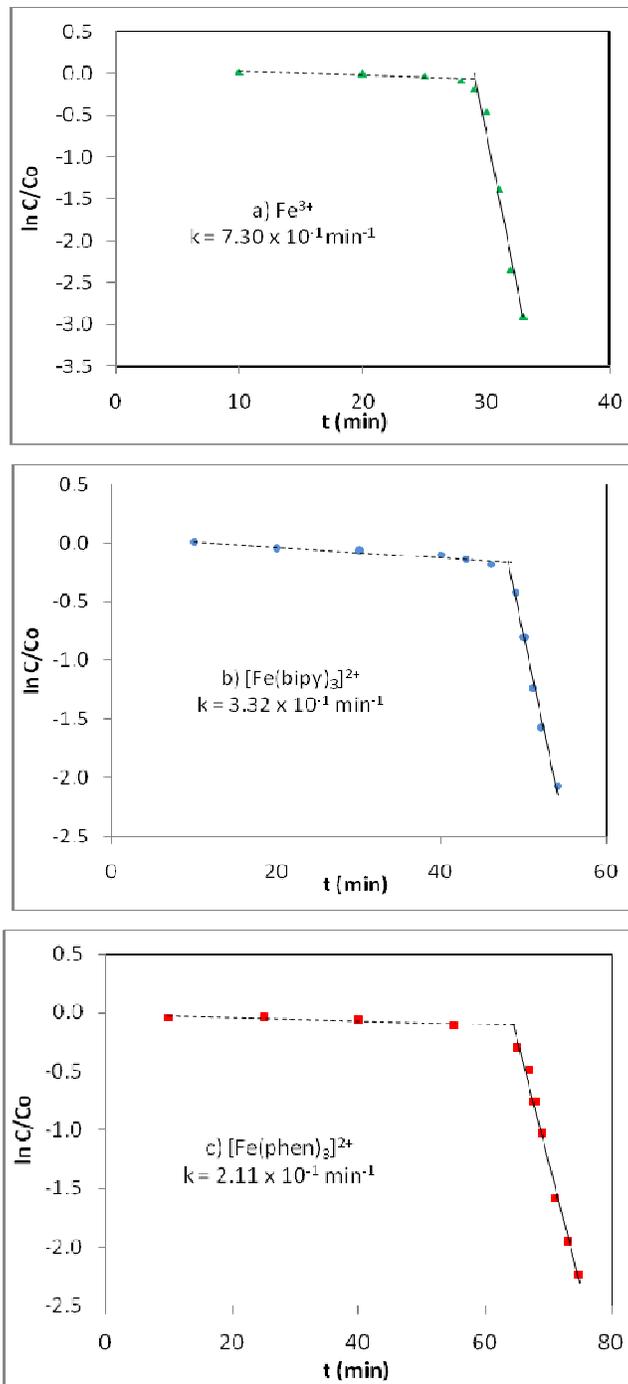


Figura 4.4 Gráfica de $\ln(C/Co)$ en función del tiempo para los tres catalizadores:
a) Fe^{3+} , b) $[Fe(bipy)_3]^{2+}$ y c) $[Fe(phen)_3]^{2+}$.

La disminución en la velocidad de la oxidación del sustrato cuando el hierro se encuentra formando complejos con los ligantes en estudio se debe a que en estos casos el paso limitante de la reacción global es la pérdida de un ligante bipy

o phen⁴². Para que la reacción entre $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ o $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ con H_2O_2 se lleve a cabo se requiere de la pérdida de un ligante seguida de la reacción rápida entre el peróxido y el complejo *bis* resultante^{43,44}. De los dos complejos empleados, el $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ logró catalizar la oxidación de fenol un poco más rápido que el $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$. La diferencia entre las velocidades de oxidación observadas con ambos compuestos probablemente se debe a que la 1,10-fenantrolina forma complejos más estables con el Fe(II) que la 2,2'-bipiridina, por lo que la liberación de uno de los ligantes que permita la reacción entre el complejo *bis* y el peróxido resulta un tanto más difícil en el caso del complejo con fenantrolina. Parece ser que la estabilización del estado de oxidación del Fe(II) también influye en la velocidad de reacción. Tanto la 2,2'-bipiridina como la 1,10-fenantrolina presentan esta propiedad, aunque en el caso de la 1,10-fenantrolina este efecto es mayor gracias a una mayor deslocalización de los electrones en el sistema de tres anillos aromáticos fusionados en cada ligante⁴⁵ (figura 1.1). En la 2,2'-bipiridina también se presenta una deslocalización de los electrones en los ligantes gracias al enlace que une los dos anillos, el cual presenta cierto carácter de enlace doble⁴⁶, sin embargo, la deslocalización es menor. Es posible que con una mayor estabilización del Fe(II), el ciclo redox del hierro en el proceso Fenton se vea interferido en mayor medida, con lo que la generación de la especie oxidante se ralentiza.

4.4 Degradación de fenol en pH=6

Cuando la degradación de fenol se efectuó en medio ácido los tres catalizadores fueron capaces de reducir considerablemente la concentración de fenol en el medio, a pesar de que cada catalizador mostró un comportamiento diferente. Por otro lado, se puede ver en la figura 4.5 que en un pH=6 la degradación de fenol no se puede llevar a cabo cuando el catalizador es Fe^{3+} , el cual prácticamente no tiene efecto alguno sobre la concentración de fenol. En

⁴² Burgess y Prince, 1965

⁴³ Burgess y Prince, 1965

⁴⁴ Barb et al., 1955

⁴⁵ Burgess y Prince, 1965

⁴⁶ Burgess y Prince, 1965

cambio, se observa que los complejos sintetizados muestran un desempeño bastante bueno incluso en estas condiciones. Esto se debe a que los ligandos empleados previenen la precipitación del hierro como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeOOH o Fe_2O_3 (reacciones 38 a 40) con lo que el hierro perdería su capacidad de reaccionar con el peróxido de hidrógeno. Los resultados obtenidos sugieren que se puede hacer uso de los complejos $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ para llevar a cabo la degradación de compuestos orgánicos en medio neutro y no sólo a valores de pH cercanos a 3 como lo requiere el método Fenton tradicional.

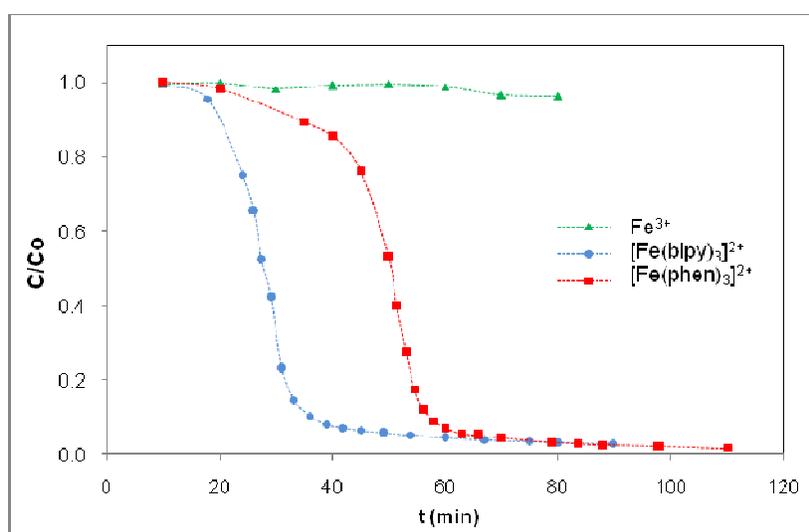


Figura 4.5 Variación en la concentración de fenol utilizando diferentes catalizadores en un medio con pH=6.

Cuando la reacción se efectuó en medio ácido el pH disminuyó ligeramente desde un valor inicial de 3.00 ± 0.05 hasta un valor mínimo de 2.83 con los tres catalizadores. De forma similar, cuando el pH inicial fue de 6, éste disminuyó considerablemente hasta un valor final alrededor de 3.3 en los casos en los que la degradación de fenol sí logró llevarse a cabo. Ya que si no se logra degradar al fenol el pH se mantiene alrededor de 6, se concluye que el descenso observado en el pH se atribuye a la formación de ácidos orgánicos como productos de la

degradación de fenol, lo cual ha sido demostrado anteriormente por otros autores^{47,48}.

Una observación interesante es que en el caso de los complejos, la fase estacionaria que antecede a la etapa de degradación acelerada de fenol disminuye su duración cuando la reacción se lleva a cabo en un pH=6 en comparación con los experimentos realizados en pH=3. Quizá esto se deba a la intervención de los iones sulfato presentes en los ensayos realizados en pH=3, ya que para obtener y mantener este pH se empleó ácido sulfúrico, mientras que en los experimentos realizados en pH=6 se empleó hidróxido de sodio para ajustar el pH inicial. Es bien sabido que los iones sulfato inhiben la reacción de Fenton^{49,50} y se atribuye esta propiedad a la posible coordinación de estos iones al hierro y a la competencia entre el sustrato y los sulfatos por la especie oxidante generada con el reactivo de Fenton. Tal vez por estos motivos la fase estacionaria se extienda cuando se ha añadido H₂SO₄ al medio.

4.5 Estudio de la degradación de fenol mediante RMN ¹³C.

De los experimentos efectuados en los que las muestras se analizaron por medio de RMN ¹³C sólo se muestra el caso en el que se empleó [Fe(bipy)₃]²⁺ como catalizador debido a que los resultados obtenidos ilustran de mejor manera la transformación progresiva del fenol en otros compuestos. En los demás ensayos no se obtuvieron resultados satisfactorios, tal vez esto se deba a fallas en el trabajo experimental que pudieron dar lugar a pérdidas de los compuestos de interés durante la preparación de las muestras para su análisis por RMN ¹³C. La técnica empleada se describe en la sección 3.4. En estos estudios sólo se efectuaron experimentos a un pH=3.

⁴⁷ Zazo et al., 2005

⁴⁸ Kavitha y Palanivelu, 2004

⁴⁹ Benítez et al., 2001

⁵⁰ De Laat et al., 2004

La figura 4.6 muestra el espectro de RMN ^{13}C de una muestra de fenol (espectro A). En este se pueden ver tres señales que corresponden a tres diferentes tipos de carbono presentes en el fenol. Su desplazamiento químico indica que todos ellos forman parte de un sistema aromático, en este caso el anillo aromático del fenol. La señal esperada para el carbono con el grupo hidroxilo enlazado directamente (~ 158 ppm) no se aprecia con claridad, tal vez debido a la baja concentración de fenol en la muestra. El espectro B corresponde a la mezcla de reacción después de 60 minutos de haber iniciado la reacción. En este espectro es difícil asignar las señales obtenidas o identificar los productos formados debido a que es una mezcla compleja que contiene diferentes compuestos en una proporción desconocida. Sin embargo, se puede ver que las señales observadas en el espectro A correspondientes al fenol ya no aparecen, además de que han aparecido señales nuevas. Esto confirma que una parte considerable de fenol ha sido transformada, presumiblemente por acción del reactivo de Fenton modificado. Aquellas señales por arriba de 160 ppm seguramente corresponden a grupos carbonilo, ya sea de ácidos orgánicos o de benzoquinonas. A campo bajo puede verse un grupo de señales bastante intensas que se atribuyen a carbonos alifáticos, lo que sugiere la apertura del anillo aromático del fenol para dar lugar a compuestos relativamente pequeños. La asignación de las dos señales en 102.8 ppm y 108.5 ppm resulta difícil con la información con la que se cuenta, aunque de acuerdo con la literatura⁵¹ esa región corresponde a señales producidas por carbonos en enlaces dobles. Por último, se muestra el espectro C, obtenido en una etapa de la reacción bastante avanzada, aproximadamente 90 minutos después de haber iniciado la reacción.

⁵¹ Macomber, 1998, p.p. 98

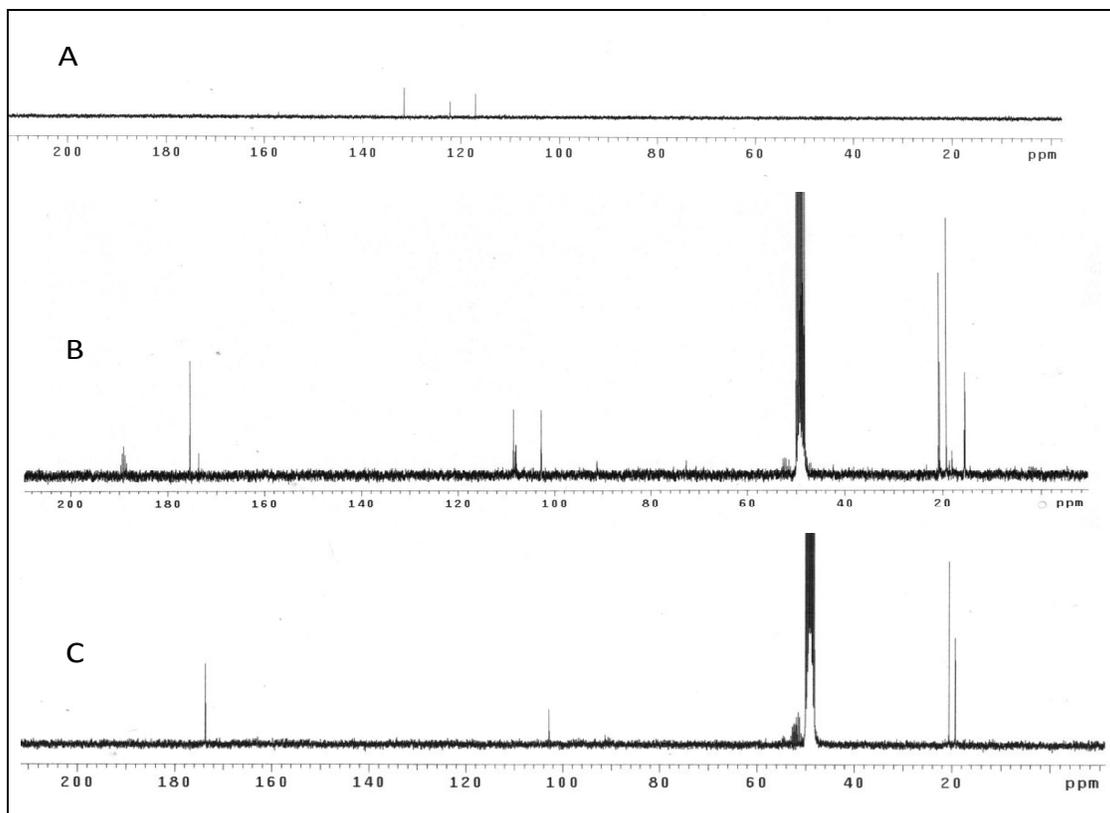


Figura 4.6 Espectros de RMN ^{13}C en diferentes etapas de la degradación de fenol.

En este último espectro se puede ver que varias de las señales que aparecen en el espectro B han desaparecido y ahora sólo se observan unas cuantas. En 174.0 ppm se encuentra una señal relativamente intensa que seguramente se debe a un grupo carbonilo, probablemente perteneciente a algún o algunos ácidos orgánicos obtenidos como productos finales de la degradación de fenol. La señal en 102.8 ppm también se observa en el espectro B, aunque no se logró atribuir a ningún compuesto en particular con certeza. El grupo de señales alrededor de 20 ppm del espectro B ahora se reduce a sólo dos aparentemente y pueden atribuirse a los carbonos alifáticos de los ácidos orgánicos de cadena corta obtenidos en las últimas etapas del proceso.

A pesar de que en el proyecto desarrollado no se realizaron experimentos con el fin de lograr la identificación de los diferentes productos obtenidos a lo largo de la degradación de fenol por no contar con el equipo adecuado, las propuestas

aquí presentadas sobre los posibles productos que generen las señales mostradas en los espectros se basan en la información encontrada en la literatura, particularmente en el trabajo de Zazo et al. (2005) que propone la ruta mostrada en la figura 4.7 para la degradación de fenol con el reactivo de Fenton.

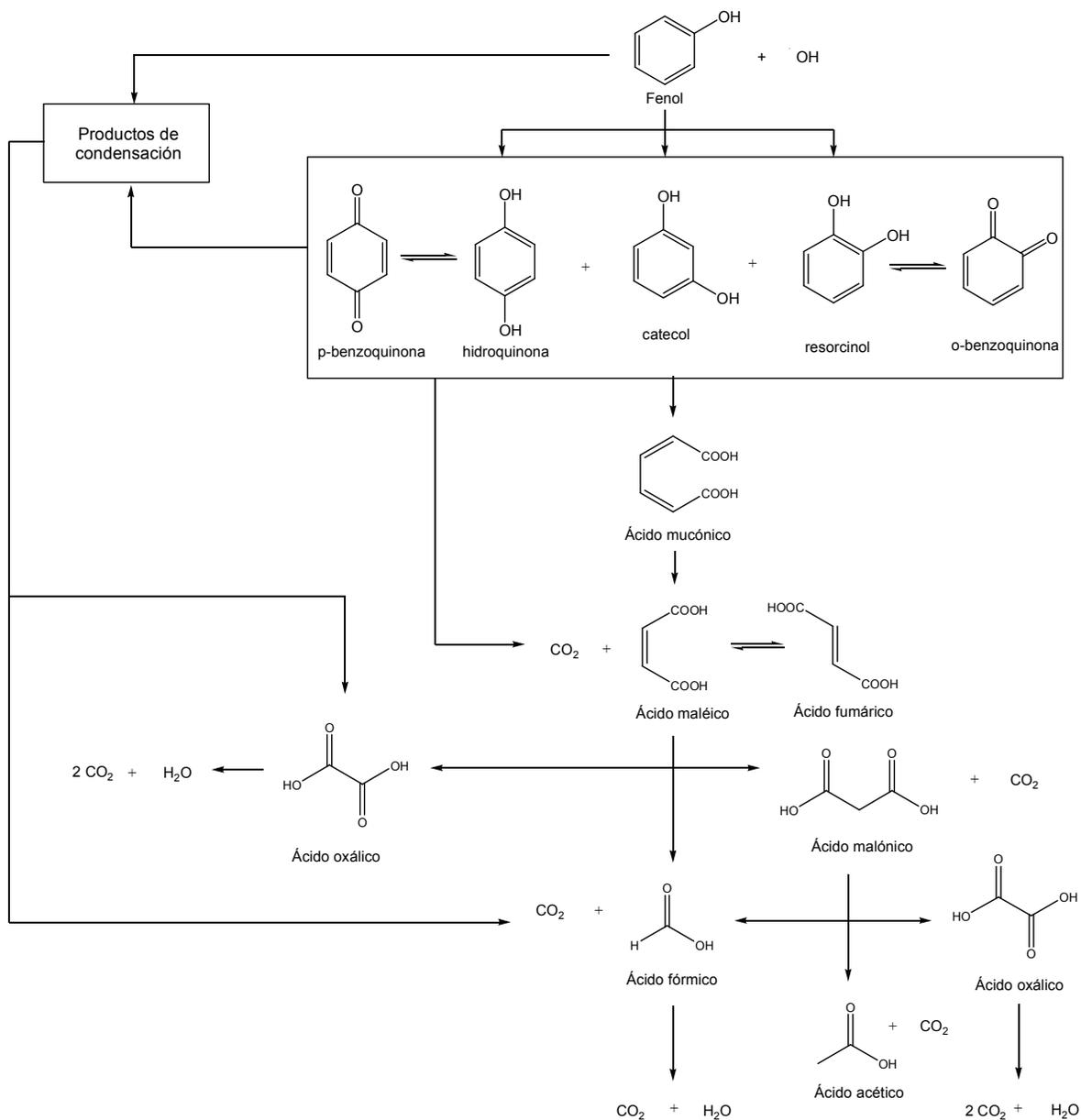


Figura 4.7 Ruta propuesta para la degradación de fenol mediante el reactivo de Fenton. Tomada de Zazo et al., 2005

De acuerdo con este diagrama, en las primeras etapas de la degradación se forman varios compuestos intermediarios como catecol, benzoquinona y resorcinol (que se encuentran en equilibrio con la benzoquinona respectiva), cuya oxidación subsecuente genera ácidos alifáticos mono y dicarboxílicos⁵². Algunos de ellos, como el ácido oxálico y acético son resistentes a la oxidación mediante el reactivo de Fenton⁵³, aunque si las condiciones son favorables, la oxidación de estos ácidos puede continuar para obtener como productos finales CO₂ y H₂O, lo que se conoce como mineralización. Algunos otros estudios han arrojado que en etapas avanzadas de la degradación de compuestos fenólicos mediante el reactivo de Fenton se han logrado identificar algunos productos como ácido propanóico, ácido propiónico, ácido butírico y ácido valérico⁵⁴.

La reacción entre el fenol y los radicales ·OH comienza con el ataque del radical al sistema π del anillo aromático⁵⁵, obteniendo como primer producto el radical dihidroxiciclohexadienilo. Éste es oxidado por la 1,4-benzoquinona, con lo que se obtiene un radical semiquinona y un catión dihidroxiciclohexadienilo⁵⁶. Este catión pierde un protón para obtener un dihidroxibenceno. El radical semiquinona y los isómeros 1,2 y 1,4 de el dihidroxibenceno son capaces de reducir el Fe³⁺, lo que produce la regeneración de la quinona correspondiente⁵⁷. Por lo tanto, las quinonas funcionan como catalizadores transportadores de electrones desde el radical dihidroxiciclohexadienilo hasta el Fe³⁺, lo que facilita la degradación del compuesto original⁵⁸. Mediante la oxidación con el reactivo de Fenton el fenol se transforma en diversos productos intermedios, siendo algunos resistentes a la oxidación subsecuente⁵⁹.

⁵² De et al., 1997

⁵³ Kavitha y Palanivelu, 2004

⁵⁴ Kwon et al., 1999

⁵⁵ Kavitha y Palanivelu, 2004

⁵⁶ Chen y Pignatello, 1997

⁵⁷ Chen y Pignatello, 1997

⁵⁸ Chen y Pignatello, 1997

⁵⁹ Kavitha y Palanivelu, 2004

Se ha propuesto un mecanismo alternativo en el que no participan los radicales $\cdot\text{OH}$. En un estudio se observó que en la degradación de 2,4-xilidina mediante H_2O_2 y complejos de hierro con ligantes tipo piridilo (entre ellos $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$) se obtiene como producto principal 2,4-dimetilfenol⁶⁰, lo cual demuestra, de acuerdo con los autores, que la especie oxidante involucrada en el proceso es una especie de hierro de alta valencia, probablemente el ion ferrilo. En este caso, esta especie sería la responsable de la oxidación del fenol.

⁶⁰ Bossmann et al., 2004

5. Conclusiones

Se logró sintetizar y caracterizar los complejos $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{SO}_4$ y $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{SO}_4$, los cuales se utilizaron como catalizadores de la reacción de Fenton. La velocidad de oxidación observada cuando se emplearon estos complejos fue bastante más baja en comparación con el hierro libre en disolución (Fe^{3+}), la cual aumenta en el orden $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} < [\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+} < \text{Fe}^{3+}$.

Parece ser que la diferencia en la velocidad de oxidación se debe a la gran estabilidad de los complejos que forman los ligantes phen y bipy con $\text{Fe}(\text{II})$, lo cual dificulta el intercambio de un ligante tipo piridilo por uno peroxo para que inicie la serie de reacciones que originan la especie oxidante. También la estabilización del estado de oxidación del $\text{Fe}(\text{II})$ por parte de los ligantes parece interferir en el ciclo redox del hierro en el proceso Fenton, con lo que disminuye la velocidad de oxidación. Los tres catalizadores empleados presentaron una fase estacionaria de diferente duración ($\text{Fe}^{3+} < [\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+} < [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$), lo que también está determinado por la estabilidad de los complejos.

A diferencia del Fe^{3+} , los complejos $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ logran catalizar bastante bien la degradación de fenol en un $\text{pH} = 6$, lo que permite llevar a cabo la oxidación de compuestos orgánicos sin la necesidad de trabajar en medio ácido. Los complejos en estudio son destruidos durante el proceso de oxidación, y se cree que los ligantes también, por lo que de ser así, la introducción de estos dos compuestos durante el tratamiento de agua no contribuye a su contaminación con compuestos orgánicos adicionales.

Los resultados obtenidos mediante RMN ^{13}C sugieren que el fenol se transforma sucesivamente en otros compuestos conforme la reacción avanza. Se cree que en etapas avanzadas de la oxidación se obtienen compuestos alifáticos principalmente.

Apéndice A. Abreviaturas empleadas

PAO: Procesos Avanzados de Oxidación

phen: 1,10-fenantrolina

bipy: 2,2'-bipiridina

EDTA: etilendiamintetraacetato

DTPA: dietilentriamin-N,N,N',N'',N'''-pentaacetato

PCF: pentaclorofenol

NTA: ácido nitriloacético

TPA: tris(2-piridilmetil)amina

APV: alcohol polivinílico

DMSO: dimetilsulfóxido

DMPO: N-óxido de 5,5-dimetil-1-pirrolina

EPR: (electron paramagnetic resonance) resonancia paramagnética de electrones

EPA: (*Environmental Protection Agency*) Agencia de Protección Ambiental

WHO: (*World Health Organization*) Organización Mundial de la Salud

ATSDR: (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*) Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades.

Apéndice B. Espectros de RMN ^{13}C

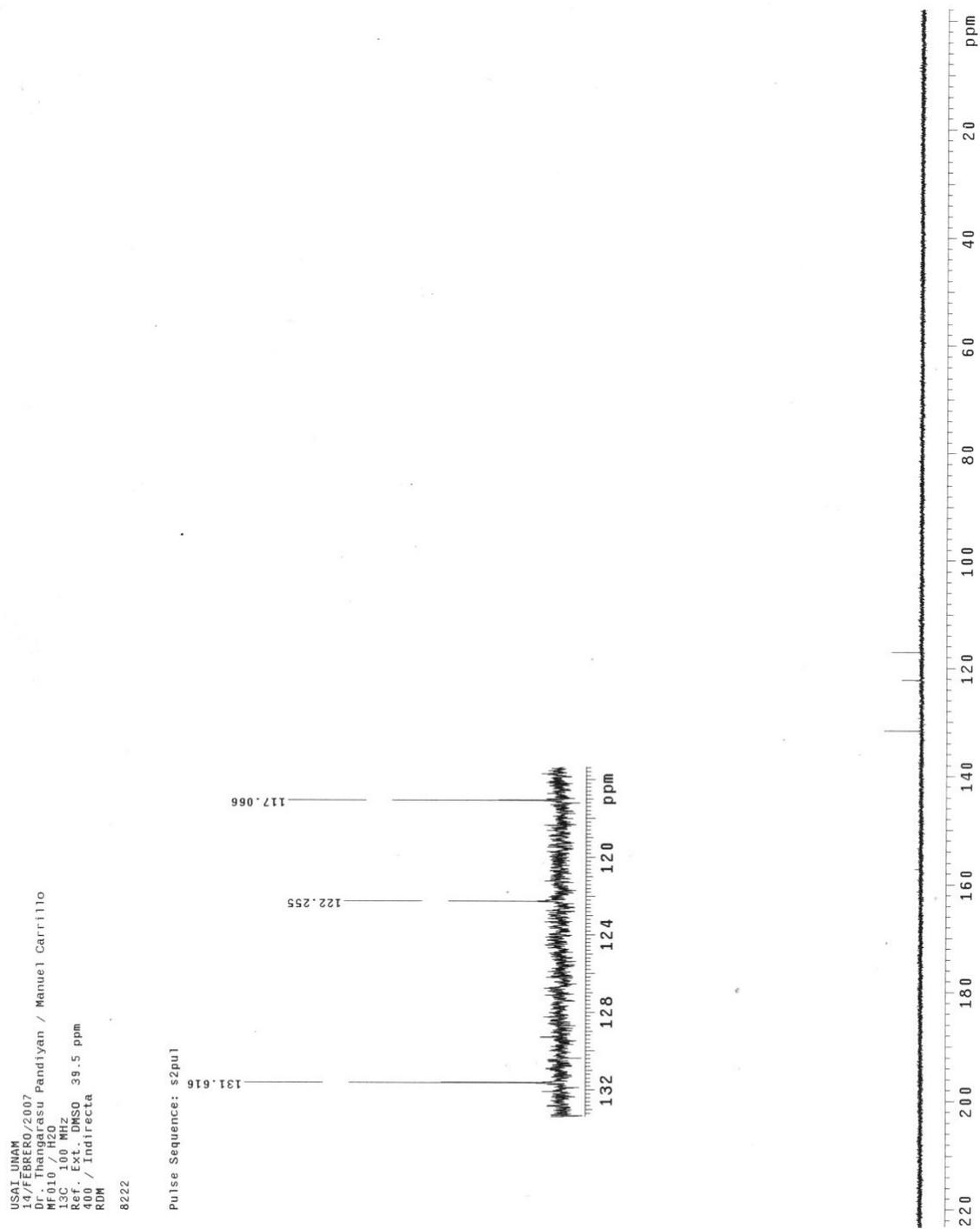


Figura B.1 Espectro RMN ^{13}C de fenol antes de someterlo al proceso de oxidación.

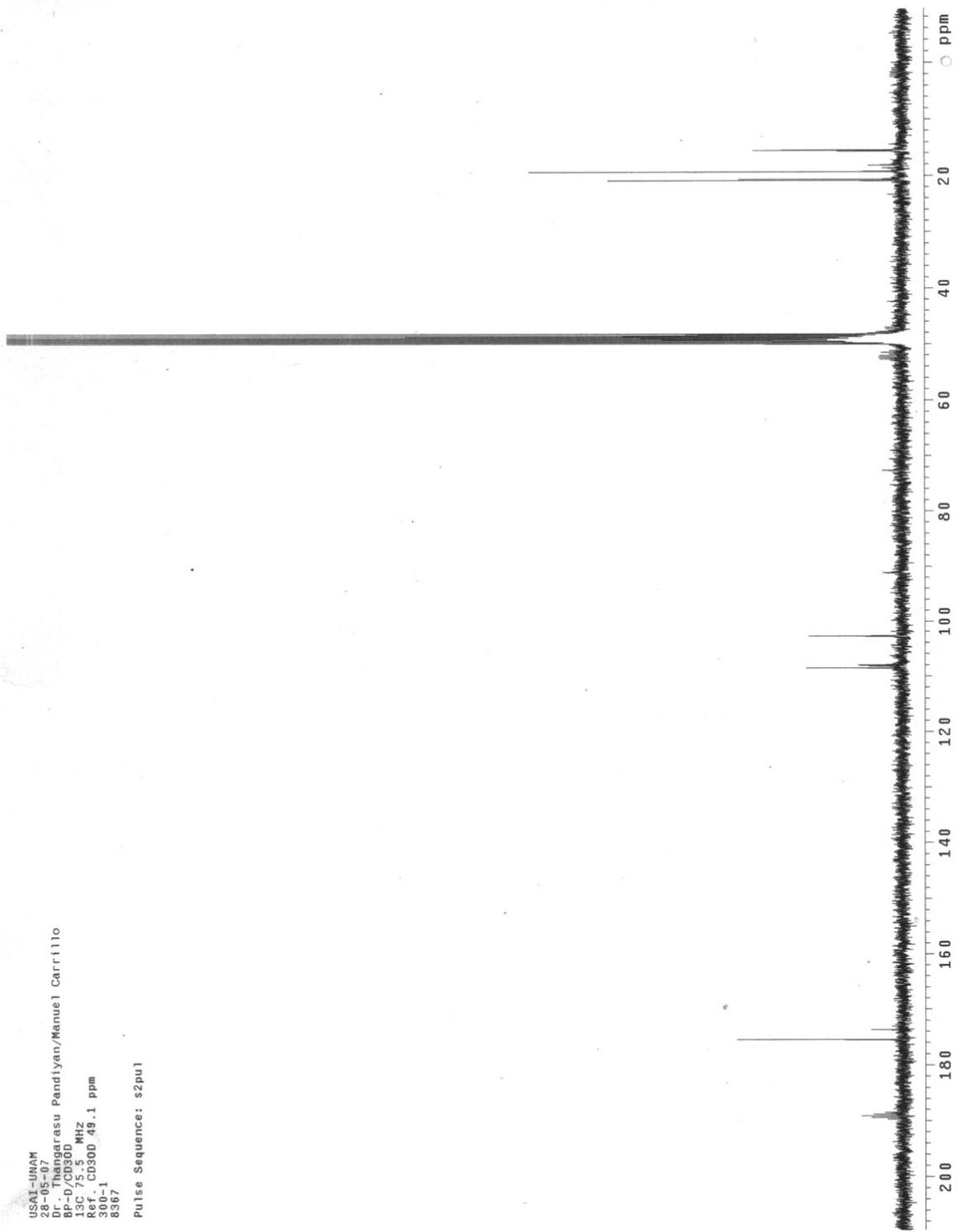


Figura B.2 Espectro RMN ^{13}C de la mezcla 60 minutos después de haber iniciado la reacción.

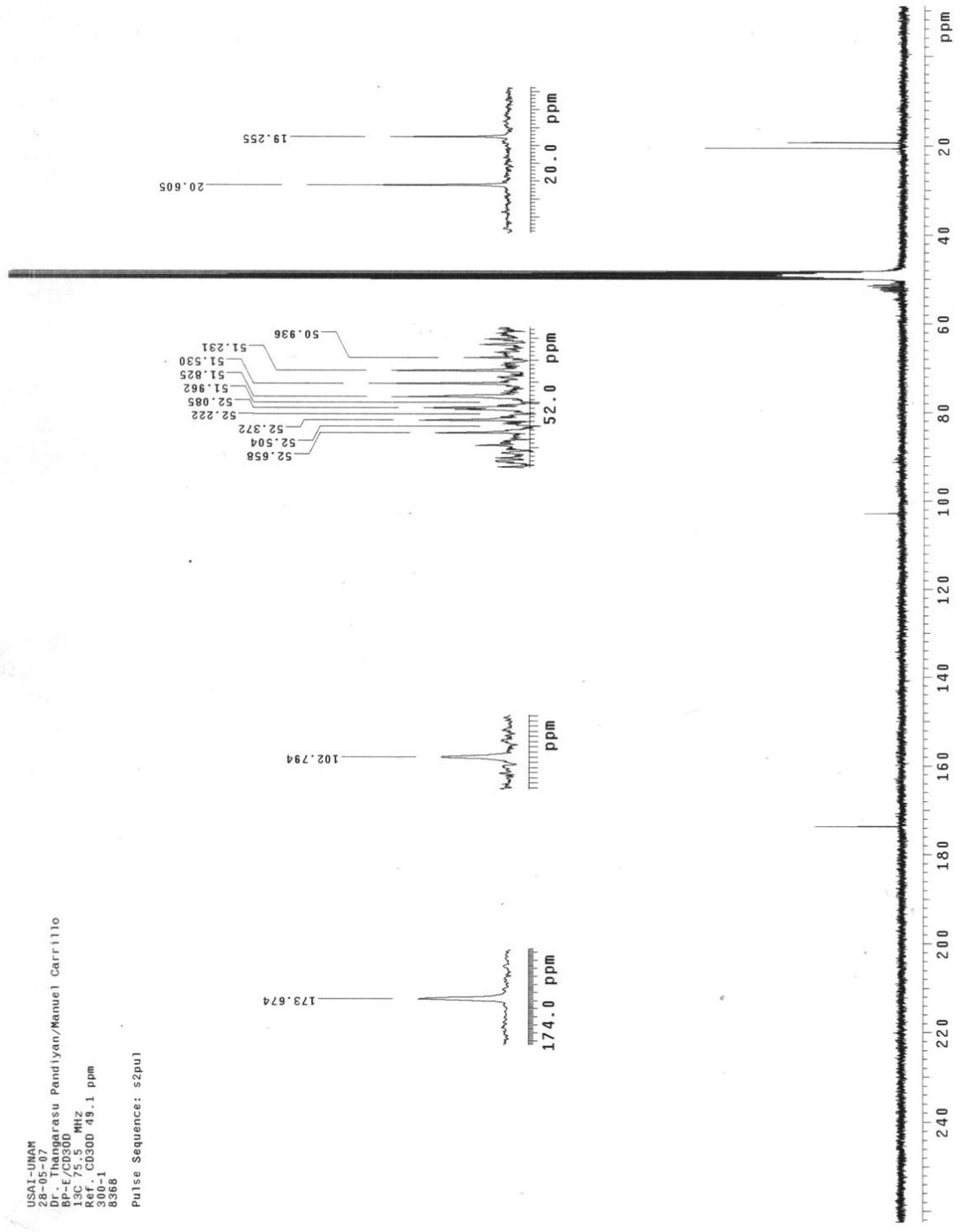


Figura B.3 Espectro RMN ¹³C de la mezcla 90 minutos después de haber iniciado la reacción.

6. Referencias

- Abida, O., Emilio, C., Quici, N., Gettar, R., Litter, M., Mailhot, G y Bolte, M. (2004). Degradation of 4-chlorophenol mediated by Fe(III)-NTA in homogeneous and heterogeneous systems. *Water Science and Technology*, **49**, 123-8.
- Ahuja, D. K., Bachas, L. G. y Bhattacharyya, D. (2006). Modified Fenton reaction for trichlorophenol dechlorination by enzymatically generated H₂O₂ and gluconic acid chelate. *Chemosphere*, **66**, 2193-2200.
- Ahuja, D. K., Bachas, L. G. y Bhattacharyya, D. (2007). Modified Fenton reaction for trichlorophenol dechlorination by enzymatically generated H₂O₂ and gluconic acid chelate. *Chemosphere*, **66**, 2193-2200.
- Alegría, Y., Liendo, F. y Núñez, O. (2003). On the Fenton degradation mechanism. The role of oxalic acid. *ARKIVOC*, **X**, 538-49.
- American Public Health Association (1989). *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*, 17th edition , New York.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. y Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, **53**, 51-9.
- Andreozzi, R., D'Apuzzo, A. y Marotta, R. (2002). Oxidation of aromatic substrates in wáter/goethite slurry by means of hydrogen peroxide. *Water Research*, **36**, 4691-8.
- Araña, J., Tello, E., Doña, J. M., Herrera, J. A., González, O. y Pérez, J. (2001). Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR. *Chemosphere*, **44**, 1017-23.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (1992). *Toxicological profile for nitrophenols: 2-nitrophenol and 4-nitrophenol*. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (1999). *Toxicological profile for chlorophenols*. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2001). *Toxicological profile for pentachlorophenol. Update*. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2006a). *Toxicological profile for cresols (draft for public comment)*. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia.

- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2006b). *Toxicological profile for phenol (draft for public comment)*. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia.
- Ayres, D. y Hellier, D. (1999). *Dictionary of Environmentally Important Chemicals*. Fitzroy Dearborn Publishers, UK.
- Baird, C. (2001). *Química Ambiental*. Editorial Reverté S.A., Barcelona.
- Bakac, A. (2006). Kinetic and mechanistic studies of the reactions of transition metal-activated oxygen with inorganic substrates. *Coordination Chemistry Reviews*, **250**, 2046-58.
- Barb, W. G., Baxendale, J. H., George, P. y Hargrave, K. R. (1951). Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part 1.- The ferrous ion reaction. *Transactions of the Faraday Society*, **47**, 462-500.
- Barb, W. G., Baxendale, J. H., George, P. y Hargrave, K. R. (1955). Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part 3.- Reactions in the presence of α : α' -dipyridyl. *Transactions of the Faraday Society*, **51**, 935-46.
- Benitez, F. J., Acero, J. L. Real, F. J., Rubio, F. J. y Leal, A. I. (2001). The role of hydroxyl radicals for the decomposition of *p*- hydroxyl phenylacetic acid in aqueous solutions. *Water Research*, **35**, 1338-43.
- Benkelberg, H.-J., Warneck, P. (1995). Photodecomposition of iron (III) hydroxo and sulfato complexes in aqueous solution: wavelength dependence of OH and SO₄⁻ yields. *Journal of Physical Chemistry*, **99**, 5214-21.
- Bercic, G. y Pintar, A. (1996). Desorption of phenol from activated carbon by hot water regeneration. desorption isotherms. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **35**, 4619-25.
- Bergeron, R. J., Huang, G., Weimar, W. R., Smith, R. E., Wiegand, J. y McManis, J. S. (2003). Desferrithiocin analogue based hexacoordinate iron(III) chelators. *Journal of Medical Chemistry*, **46**, 16-24.
- Bossmann, S. H., Oliveros, E., Göb, S., Siegwart, S., Dahlen, E. P., Payawan, L. Jr., Straub, M., Wörner, M. y Braun, A. M. (1998). New evidence against hydroxyl radicals as reactivities intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *Journal of Physical Chemistry A*, **102**, 5542-50.
- Bossmann, S. H., Oliveros, S., Göb, S., Kantor, M., Göppert, A., Lei, L., Yue, P. L. y Braun, A. M. (2001). Degradation of polyvinyl alcohol (PVA) by homogeneous and heterogeneous photocatalysis applied to the photochemically enhanced Fenton reaction. *Water Science and Technology*, **44**, 257-62.

- Bossmann, S. H., Oliveros, E., Kantor, M., Niebler, S., Bonfill, A., Shahin, N. Wörner, M. y Braun, A. M. (2004). New insights into the mechanism of the thermal Fenton reactions occurring using different iron(II)-complexes. *Water Science and Technology*, **49**, 75-80.
- Bray, W. G. y Gorin, M. (1932). Ferryl ion, a compound of tetravalent iron. *Journal of the American Chemical Society*, **54**, 2134.
- Britovsek, G. J. P., England, J. y White, A. J. P. (2005). Non-heme iron(II) complexes containing tripodal tetradentate nitrogen ligands and their application in alkane oxidation catalysis. *Inorganic Chemistry*, **44**, 8125-34.
- Buikema Jr., A. L., McGinnis, M. J. y Cairns Jr., J. (1979). Phenolics in aquatic ecosystems: a selected review of recent literature. *Marine Environmental Research*, **2**, 87-181.
- Burgess, J. y Prince, R. H. (1965). Kinetics of reactions of ligand-substituted tris-(2,2'-bipyridyl)iron(II) complexes. *Journal of the Chemical Society*, 6061-6.
- Chamarro, E., Marco, A. y Espulgas, S. (2001). Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*, **35**, 1047-51.
- Chen, R. y Pignatello, J. J. (1997). Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. *Environmental Science and Technology*, **31**, 2399-2406.
- Chu, W., Kwan, C. Y., Chan, K. H. y Chong, C. (2004). An unconventional approach to studying the reaction kinetics of the Fenton's oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Chemosphere*, **57**, 1165-71.
- da Silva, M. R. A., Trovó, A. G. y Pupo R. F. (2007). Treatment of 1,10-phenanthroline laboratory wastewater using the solar photo-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, **146**, 508-13.
- de Avellar, I. G. J., Magalhães, M., silva, A. B., Souza, L., Leitão, A. C. y Hermes-Lima, M. (2004). Reevaluating the role of 1,10-phenanthroline in oxidative reactions involving ferrous ions and DNA damage. *Biochimica et Biophysica Acta*, **1675**, 46-53.
- De, A. K., Bhattacharjee, S. y Dutta, B. K. (1997). Kinetics of phenol photooxidation by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **36**, 3607-12.
- De Laat, J., Le, G. T. y Legube, B. (2004). A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. *Chemosphere*, **55**, 715-23.

- Doong, R-A., Maithreepala, R. A. y Chang, S-M. (2000). Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of chlorophenols in aqueous titanium dioxide and ferrous ion. *Water Science and Technology*, **42**, 253-60.
- Dunford, H. B. (2002). Oxidations of iron (II)/(III) by hydrogen peroxide: from aquo to enzyme. *Coordination Chemistry Reviews*, **233-234**, 311-18.
- Engelmann, M. D., Bobier, R. T., Hiatt, T. y Cheng, I. F. (2003). Variability of the Fenton reaction characteristics of the EDTA, DTPA, and citrate complexes of iron. *BioMetals*, **16**, 519-27.
- Ensing, B., Buda, F., Blöchl, P. E. y Baerends, E. J. (2002). A Car-Parrinello study of the formation of oxidizing intermediates from Fenton's reagent in aqueous solution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **4**, 3619-26.
- Ensing, B., Buda, F. y Baerends, E. J. (2003). Fenton-like chemistry in water: Oxidation catalysis by Fe(III) and H₂O₂. *Journal of Physical Chemistry*, **107**, 5722-31.
- Espulgas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E. y Rodríguez M. (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, **36**, 1034-42.
- Faust, B. C. y Hoigné, J. (1990). Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmospheric Environment*, **24A**, 79-89
- Fenton H. J. H. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society*, **65**, 899-910.
- Gallard, H., De Laat, J. y Legube, B. (1999). Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions. *Water Research*, **33**, 2929-36.
- Gallard, H. y De Laat, J. (2000). Kinetic modelling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. *Water Research*, **34**, 3107-16.
- Gernjak, W., Krutzler, T., Glaser, A., Malato, S., Cáceres, J., Bauer, R. y Fernández, A. R. (2003). Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. *Chemosphere*, **50**, 71-8.
- Gogate, P. R. y Pandit, A. B. (2004a). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, **8**, 501-51.

- Gogate, P. R. y Pandit, A. B. (2004b). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, **8**, 533-97.
- Goldstein, S. y Meyerstein, D. (1999). Comments on the mechanism of the "Fenton-like" reaction. *Accounts of Chemical Research*, **32**, 547-49.
- Gozzo, F. (2001). Radical and non-radical chemistry of the Fenton-like systems in the presence of organic substrates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **171**, 1-22.
- Haber, F. y Weiss, J. (1934). The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society A*, **147**, 332-51.
- Haag, W. R. y Yao, D. C. C. (1992). Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environmental Science and Technology*, **26**, 1005-13.
- Halmann, M. M. (1996). *Photodegradation of Water Pollutants*. CRC Press, Boca Raton.
- Harrison, M., Barra, S., Borghesi, D., Vione, D., Arsene, C. y Olariu, R. J. (2005). Nitrated phenols in the atmosphere: a review. *Atmospheric Environment*, **39**, 231-48.
- Hatta, T., Nakano, O., Imai, N., Takizawa, N. y Kiyohara, H. (1999). Cloning and sequence analysis of hydroxyquinol 1,2-dioxygenase gene in 2,4,6-trichlorophenol-degrading *Ralstonia pickettii* DTP0602 and characterization of its product. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **87**, 267-72.
- He, F. y Lei, L. (2004). Degradation kinetics and mechanism of phenol in photo-Fenton process. *Journal of Zhejiang University Science*, **5**(2), 198-205.
- Hickman, G. T. y Novak, J. T. (1989). Relationship between surface biodegradation rates and microbial density. *Environmental Science and Technology*, **23**, 524-32.
- Hirvonen, A., Trapido, M., Hentunen, J. y Tarhanen, J. (2000). Formation of hydroxylated and dimeric intermediates during oxidation of chlorinated phenols in aqueous solution. *Chemosphere*, **41**, 1211-18.
- Hislop, K. A. y Bolton, J. R. (1999). The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV-vis/ferrioxalate/H₂O₂ system. *Environmental Science and Technology*, **33**, 3119-26.

- Hong, J. y Schöneich, C. (2001). The metal catalyzed oxidation of methionine in peptides by Fenton systems involves two consecutive one-electron oxidation processes. *Free Radical Biology & Medicine*, **31**, 1432-41.
- Howe, G.E., Marking, L.L., Bills, T.D., Rach, J.J. y Mayer, F.L. (1994). Effects of water temperature and pH on toxicity of terbufos, trichlorfon, 4-nitrophenol and 2,4-dinitrophenol to the amphipod *Gammarus-pseudolimnaeus* and rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, **13**, 51–66.
- Ilisz, I., Dombi, A., Mogyorósi, K., Farkas, A. y Dékány, I. (2002). Removal of 2-chlorophenol from water by adsorption combined with TiO₂ photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, **39**, 247–256.
- Jiang, J., Bank, J. F. y Scholes, C. P. (1993). Subsecond time-resolved spin trapping followed by stopped-flow EPR of Fenton reaction products. *Journal of the American Chemical Society*, **115**, 4742-6.
- Jiménez, B. E. (2004). *La Contaminación Ambiental en México: Causas, efectos y tecnología apropiada*. Limusa Noriega Editores, México.
- Kang, Y. W. y Hwang, K. (2000). Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton Process. *Water Research*, **34**, 2786-90.
- Karam, J. y Nicell, J. A. (1997). Potential applications of enzymes in waste treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **69**, 141-53.
- Kavitha, V. y Palanivelu, K. (2004). The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, **55**, 1235-43.
- Kidak, R. e Ince, N. H. (2006). Ultrasonic destruction of phenol and substituted phenols: A review of current research. *Ultrasonics Sonochemistry*, **13**, 195-9.
- Kremer, M. L. (2003). The Fenton reaction. Dependence of the rate on pH. *Journal of Physical Chemistry A*, **107**, 1734-41.
- Kwan, C. Y. y Chu, W. (2007). The role of organic ligands in ferrous-induced photochemical degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Chemosphere*, **67**, 1601-11.
- Kwon, B. G., Lee, D. S., Kang, N. y Yoon, J. (1999). Characteristics of *p*-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Water Research*, **33**, 2110-18.
- Leyva, S. (1999). *Estudio de la degradación de clorofenoles presentes en el agua por agentes oxidantes fuertes*. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, México.

- Li, Y., Bachas, L. G. y Bhattacharyya, D. (2005). Kinetics studies of trichlorophenol destruction by chelate-based Fenton reaction. *Environmental Engineering Science*, **22**, 756-71.
- Li, L., Abe, Y., Kanagawa, K., Shoji, T., Mashino, T., Mochizuki, M., Tanaka, M. y Miyata, N. (2007). Iron-chelating agents never suppress Fenton reaction but participate in quenching spin-trapped radicals. *Analytica Chimica Acta*, **599**, 315-19.
- Lopes, G. K. B., Schulman, H. M. y Hermes-Lima, M. (1999). Polyphenol tannic acid inhibits hydroxyl radical formation from Fenton reaction by complexing ferrous ion. *Biochimica et Biophysica Acta*, **1472**, 142-52.
- López-Cueto, G., Ostra, M., Ubide, U. y Zuriarrain, J. (2004). Fenton's reagent for kinetic determinations. *Analytica Chimica Acta*, **515**, 109-16.
- Luzzatto, E., Cohen, H., Stockheim, C., Wiegardt, K. y Meyerstein, D. (1995). Reactions of low valent transition metal complexes with hydrogen peroxide. Are they "Fenton-like" or not? 4. The case of Fe(II)L, L= EDTA.; HEDTA and TCMA. *Free Radical Research*, **23**, 453.
- Maciel, R., Sant'Anna, G. L. Jr. y Dezotti, M. (2004). Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. *Chemosphere*, **57**, 711-19.
- MacFaul, P. A., Wayner, D. D. M., Ingold, K. U. (1998). A radical account of "oxygen Fenton chemistry". *Accounts of Chemical Research*, **31**, 159.
- Macomber, R. S. (1998). *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy*. John Wiley & Sons, New York.
- Malik, P. K. (2004). Oxidation of safranin T in aqueous solution using Fenton's reagent: Involvement of an Fe(III) chelate in the catalytic hydrogen peroxide oxidation of safranin T. *Journal of Physical Chemistry*, **108**, 2675-81.
- Marais, E., Klein, R., Antunes, E. y Nyokong, T. (2007). Photocatalysis of 4-nitrophenol using zinc phthalocyanine complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **261**, 36-42.
- Masarwa, A., Rachmilovich-Calis, S., Meyerstein, N. y Meyerstein, D. (2005). Oxidation of organic substrates in aerated solutions by the Fenton reagent. *Coordination Chemistry Reviews*, **249**, 1937-43.
- Mathews, R. W. (1992). Photocatalytic oxidation of organic contaminants in water: an aid to environmental preservation. *Pure and Applied Chemistry*, **64**, 1285-90.

- Matsufuji, H y Shibamoto, T. (2004). The role of EDTA in malonaldehyde formation from DNA oxidized by Fenton reagent systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **52**, 3136-40.
- Mckinzi, A. M. y Dichristina, T. J. (1999). Microbially driven Fenton reaction for transformation of pentachlorophenol. *Environmental Science and Technology*, **33**, 1886-91.
- McLeese, D. W., Zitko, V., Sergeant D.B., Burridge, L. y Metcalfe, C. D. (1981). Lethality and accumulation of alkylphenols in aquatic fauna. *Chemosphere*, **10**, 723-30.
- Mileski, G. J., Bumpus, J. A., Jurek, M. A. y Aust, S. D. (1988). Biodegradation of pentachlorophenol by the white rot fungus *Phenerochaete chrysosporium*. *Applied Environmental Microbiology*, **54**, 2885-89.
- Nappi, A. J. y Vass, E. (1997). Comparative studies of enhanced iron-mediated production of hydroxyl radical by glutathione, cysteine, ascorbic acid, and selected catechols. *Biochimica et Biophysica Acta*, **1336**, 295-301.
- Patnaik, P. (1999). *A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances*, 2nd edition. John Wiley & Sons, New York.
- Pérez, M., Torrades, F., Peral, J., Lizama, C., Bravo, C., Casas, S., Freer, J. y Mansilla, H.D. (2001). Multivariate approach to photocatalytic degradation of a cellulose bleaching effluent. *Applied Catalysis B: Environmental*, **33**, 89–96.
- Pérez, M., Torrades, F., García-Hortal, J. A., Domènech, X. y Peral, J. (2002). Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, **36**, 63-74.
- Pestovsky, O., Stoian, S., Bominaar, S. E., Shan, X., Münck, E., Que, L. Jr. y Bakac, A. (2005). Aqueous Fe^{IV}=O: Spectroscopic identification and oxo-group exchange. *Angewandte Chemie International Edition*, **44**, 6871-74.
- Pignatello, J. J. (1992). Dark and photoassisted Fe³⁺ catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, **26**, 944-51.
- Pignatello, J. J., Liu, D. y Huston, P. (1999). Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction. *Environmental Science and Technology*, **33**, 1832-39.
- Pignatello, J. J., Oliveros E. y MacKay A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related

- chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **36**, 1832-39.
- Qian, Y., Goodell, B. y Felix, C. C. (2002). The effect of low molecular weight chelators on iron chelation and free radical generation as studied by ESR measurement. *Chemosphere*, **48**, 21-8.
- Rahhal, S. y Richter, H. W. (1988). Reduction of hydrogen peroxide by the ferrous iron chelate of diethylenetriamine-*N,N,N',N'',N'''*-pentaacetate. *Journal of the American Chemical Society*, **110**, 3126-33.
- Rodgers, P. y Bhattacharrya, D. The effect of chelates on iron mediated dechlorination of organic groundwater contaminants.
- Ryan, D., Leukes, W. y Burton, S. (2007). Improving the bioremediation of phenolic wastewaters by *Trametes versicolor*. *Bioresource Technology*, **98**, 579-87.
- Salem, I. A., El-Maazawi, M. y Zaki, A. B. (2000). Kinetics and mechanisms of decomposition reaction of hydrogen peroxide in presence of metal complexes. *International Journal of Chemical Kinetics*, **32**, 643-66.
- Sawyer, D. T., Kang, C. y Redman, C. (1993). Fenton reagents (1:1 Fe^{II}L_x/HOOH) react via [L_xFe^{II}OOH(BH⁺)] (1) as hydroxylases (RH → ROH), not as generators of free hydroxyl radicals (HO·). *Journal of the American Chemical Society*, **115**, 5817-18.
- Sawyer, D. T., Sobkowiak, A. y Matsushita, T. (1996). Metal [ML_x; M = Fe, Cu, Co, Mn] /hydroperoxide-induced activation of dioxygen for the oxygenation of hydrocarbons: Oxygenated Fenton chemistry. *Accounts of Chemical Research*, **29**, 409-16.
- Shin-ya, Y., Aye, H. N., Hong, K. y Kajiuchi, T. (2005). Efficacy of amphiphile-modified laccase in enzymatic oxidation and removal of phenolics in aqueous solution. *Enzyme and Microbial Technology*, **36**, 147-52.
- Smith, B. A., Teel, A. L. y Watts, R. J. (2006). Mechanism for the destruction of carbon tetrachloride and chloroform DNAPLs by modified Fenton's reagent. *Journal of Contaminant Hydrology*, **85**, 229-46.
- Song, C. y Shobert, H. H. (2001). Effective utilization of coal-derived phenolic chemicals. *Energieia*, **12**, 1-5.
- Spiro, T. G. y Stigliani, W. M. (2004). *Química Microambiental*, 2ª edición. Pearson Prentice Hall, Madrid.
- Stumm, W. y Morgan, J. (1981). *Aquatic Chemistry*. John Wiley & Sons, New York.

- Sun, Y. y Pignatello, J. J. (1992). Chemical treatment of pesticides wastes. Evaluation of Fe(III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circumneutral pH. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **40**, 322-7.
- Sun, Y. y Pignatello, J. J. (1993a). Activation of hydrogen peroxide by iron(III) chelates for abiotic degradation of herbicides and insecticides in water. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **41**, 308-12.
- Sun, Y. y Pignatello, J. J. (1993b). Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV. *Environmental Science and Technology*, **27**, 304-10.
- Torrades, F., Pérez, M., Mansilla, H. D. y Peral, J. (2003). Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. *Chemosphere*, **53**, 1211-20.
- Torres, R. y Calva, L. G. (2002). Compuestos fenólicos: origen, distribución y efectos en los ecosistemas marinos. *Contactos*, **44**, 31-43.
- Tünay, O. (2003). Developments in the application of chemical technologies to wastewater treatment. *Water Science and Technology*, **48**, 43-52.
- Tzou, Y. M., Wang, M. K. y Loeppert, R. H. (2003). Effect of N-hydroxyethyl-ethylendiamine-triacetic acid (HEDTA) on Cr(VI) reduction by Fe(II). *Chemosphere*, **51**, 993-1000.
- Utset, B., Garcia, J., Casado, J., Domènech, X. y Peral, J. (2000). Replacement of H₂O₂ by O₂ in Fenton and photo-Fenton reactions. *Chemosphere*, **41**, 1187-92.
- Walling, C. (1975). Fenton's Reagent Revisited. *Accounts of Chemical Research*, **8**(5), 125-31.
- Walling, C. (1998). Intermediates in the reactions of Fenton type reagents. *Accounts of Chemical Research*, **31**, 155-7.
- Wilkinson, G., Gillard, R. D. y McClaverty, J. A. (1987). *Comprehensive Coordination Chemistry. The synthesis, reactions, properties & applications of coordination compounds*. Volume 4, Pergamon Press, U.K.
- WHO. (1994a). *International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 161: Phenol*. World Health Organization. Geneva.
- WHO. (1994b). *International Programme on Chemical Safety. Phenol: health and safety guide*. World Health Organization. Geneva.
- Wink, D. A., Nims, R. W., Saavedra, J. E., Utermahlen, W. E. Jr. y Ford, P. C. (1994). The Fenton oxidation mechanism: Reactivities of biologically relevant

- substrates with two oxidizing intermediates differ from those predicted for the hydroxyl radical. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **91**, 6604-08.
- Yamasaki, I. y Piette, L. H. (1990). EPR spin-trapping studies on the reaction of Fe^{2+} ions with H_2O_2 -reactive species in oxygen toxicity in biology. *The Journal of Biological Chemistry*, **265**, 13589-94.
- Yamasaki, I. y Piette, L. H. (1991). EPR spin-trapping study on the oxidizing species formed in the reaction of the ferrous ion with hydrogen peroxide. *Journal of the American Chemical Society*, **113**, 7588-93.
- Yang, C., Qian, Y., Zhang, L. y Feng, J. (2006). Solvent extraction process development and on-site trial-plant for phenol removal from industrial coal-gasification wastewater. *Chemical Engineering Journal*, **117**, 179–85.
- Yen, J. H., Lin, K. H. y Wang, Y. S. (2002). Acute lethal toxicity of environmental pollutants to aquatic organisms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **52**, 113-16.
- Yoon, J., Lee, Y. y Kim, S. (2001). Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment. *Water Science and Technology*, **44**, 15-21.
- Zazo, J. A., Casas, J. A., Mohedano, A. F., Gilarranz, M. A. y Rodríguez, J. J. (2005). Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent. *Environmental Science and Technology*, **39**, 9295-9302.
- Zhou, M. y Lei, L. (2006). The role of activated carbon on the removal of *p*-nitrophenol in an integrated three-phase electrochemical reactor. *Chemosphere*, **65**, 1197–1203.
- Zepp, R. G., Faust, B. C. y Hoigné, J. (1992). Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. *Environmental Science and Technology*, **26**, 313-9.