

Conclusiones Generales

## Conclusiones generales.

Las soluciones acuosas alcalinas de los iones tripolifosfato ( $P_3O_{10}^{5-}$ ) y pirofosfato ( $P_2O_7^{4-}$ ) se fotolizan con luz UV dando lugar a la pérdida de un electrón y generando radicales  $P_3O_{10}^{4\cdot-}$  y  $P_2O_7^{3\cdot-}$  respectivamente. Estos radicales son oxidantes fuertes, con potenciales de reducción para las cuplas  $P_2O_7^{3\cdot-}/P_2O_7^{4-}$  y  $P_3O_{10}^{4\cdot-}/P_3O_{10}^{5-}$  mayores que el de  $SO_4^{\cdot-}/SO_4^{2-}$  (2.43 V).

La irradiación de soluciones acuosas de  $K_4P_2O_8$  genera radicales fosfato que oxidan el agua a  $O_2$  involucrando un mecanismo en cadena. Los iones fosfato son los únicos productos fosforados observados.

Se determinaron el cambio de volumen ( $\Delta V$ ) y el cambio de entalpía ( $\Delta H$ ) para la formación de radicales fosfato por fotodisociación del ion peroxodifosfato mediante medidas optoacústicas resueltas en el tiempo.

Los radicales fosfato en solución acuosa no forman aductos de oxígeno como se creía anteriormente.

La tendencia observada en las constantes de velocidad de reacción de los radicales inorgánicos con bencenos sustituidos es :  $HO^{\cdot} > SO_4^{\cdot-} \geq H_2PO_4^{\cdot} > HPO_4^{\cdot-} > PO_4^{\cdot 2-}$ .

Se observó una correlación lineal entre los logaritmos de la constante de velocidad de las reacciones de cada uno de los radicales fosfato frente a bencenos monosustituidos vs. la constante  $\sigma_{MIN}^+$  de Hammett de los correspondientes sustituyentes. Los valores de  $\rho^+$  (pendiente) son comparables al del radical sulfato con bencenos sustituidos, lo que implica un ataque electrofílico de los radicales fosfato y una alta selectividad con los sustratos.

Para cada benceno sustituido se observó una correlación lineal entre los logaritmos de la constante de velocidad de los radicales  $H_2PO_4^{\cdot}$ ,  $HPO_4^{\cdot-}$  y  $PO_4^{\cdot 2-}$  vs. la constante de disociación del ácido conjugado de los iones salientes  $H_2PO_4^{\cdot-}$ ,  $HPO_4^{\cdot 2-}$  y  $PO_4^{\cdot 3-}$  respectivamente, según lo describe la ley de catálisis de Brønsted.

Esta dependencia indica la formación de aductos que evolucionan por eliminación de fosfato.

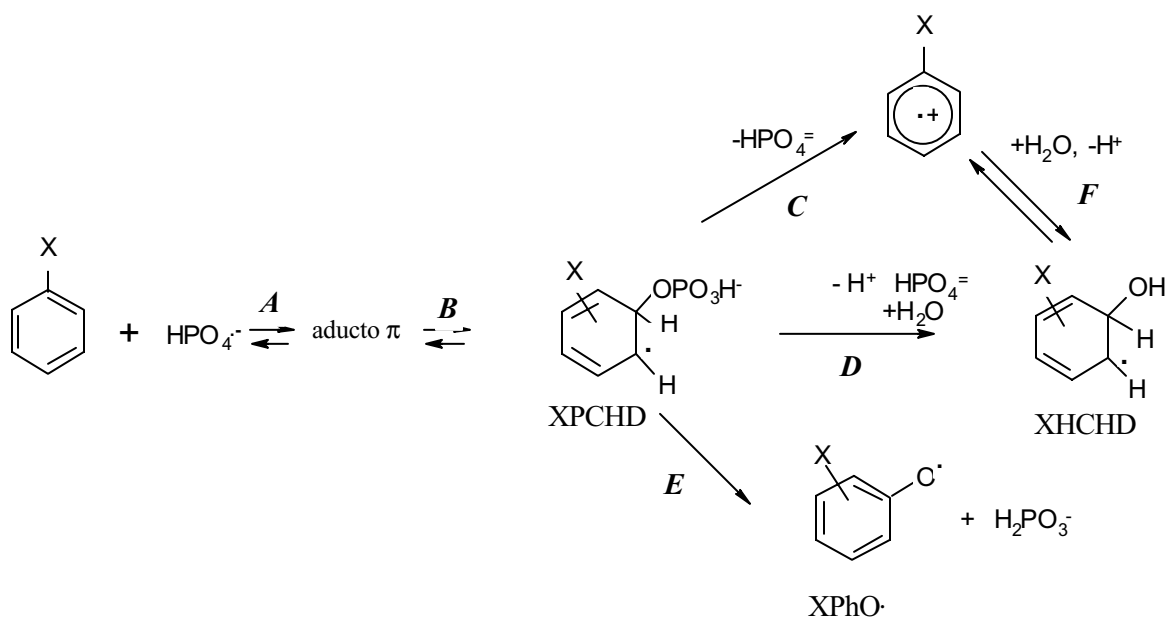
En general, los intermediarios detectados para las reacciones de los tres radicales fosfato con los bencenos sustituidos son los radicales cationes, hidroxiciclohexadienilos y/o fenoxilos. Los productos de reacción observados pueden explicarse a partir de la formación de estos radicales.

*Intermediarios y productos de reacción*

<b>Sustrato Orgánico</b>	<b>Intermediarios</b>	<b>Productos</b>
Benceno	<i>HCHD</i>	Fenol, $\text{CHOCH}=\text{CH-CO-CH}_2\text{OH}$ , bifenilo
Tolueno	$\text{CH}_3\text{HCHD}$ , $\text{CH}_3\text{PhO}^\cdot$ , $\text{PhCH}_2^\cdot$ (deshidr. $\text{CH}_3\text{HCHD}$ )	Benzaldehído, Benzoato, p-cresol, Alcohol bencílico, Bibencilo
Fenol	$\text{DHCHD}$ , $\text{HOPhO}^\cdot$ , $\text{PhO}^\cdot$ (deshidr. $\text{DHCHD}$ )	Dihidroxibifenilos
Anisol	$\text{CH}_3\text{O-HCHD}$ , Rad. catión (deshidr. $\text{CH}_3\text{O-HCHD}$ en H)	2,2'dimetoxibifenilo
Clorobenceno	$\text{ClHCHD}$ , $\text{ClPhO}^\cdot$	Fenol, 2-Clorofenol, 4-Clorofenol
Benzaldehído	Rad. benzoilo (deprot. Rad. catión)	Benzoato de Sodio

Considerando estas tres últimas conclusiones, se propuso un mecanismo general de reacción que plantea la formación de un complejo  $\pi$  ( **A** ) como precursor del aducto  $\sigma$  ( radical  $\text{XPCHD}$  ), que puede convertirse en un radical catión ( **C** ) o en un radical  $\text{XHCHD}$  ( **D** ) por eliminación de iones fosfato o en un radical tipo fenoxilo (  $\text{XPhO}^\cdot$  ) por eliminación de iones fosfito ( **E** ). El equilibrio entre el radical

cación y el radical XHCHD ( **F** ) depende del pH y la naturaleza del grupo X . En el siguiente esquema se presenta el mecanismo correspondiente al radical  $\text{HPO}_4^{\cdot-}$  .



Mecanismo propuesto para la reacción del radical  $\text{HPO}_4^{\cdot-}$  con bencenos sustituidos.

El mecanismo de reacción planteado para los radicales fosfato es similar al propuesto para los radicales sulfato. Ambos tipos de radicales, sulfato y fosfato, son altamente oxidantes y selectivos, y son capaces de formar radicales cationes a partir de un aducto de vida corta. Contrariamente, el radical  $\text{HO}\cdot$  es muy reactivo y poco selectivo y forma un aducto (  $\text{HCHD}$  ) más estable que conduce a la formación de productos que involucran la desproporción y/o recombinación del  $\text{HCHD}$ .

Las constantes de velocidad para las reacciones del TFT con los radicales  $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^{\cdot}$ ,  $\text{HPO}_4^{\cdot-}$  y  $\text{PO}_4^{\cdot 2-}$  se ajustan a las correspondientes correlaciones de Hammett. Estas reacciones conducen a la formación de derivados oxidados,

observándose en algunos casos, la completa defluoración y ruptura de la aromaticidad. Para este sustrato en particular, las reacciones secundarias son muy importantes en su degradación final.

Los valores de las constantes de velocidad para las reacciones de los derivados fenólicos del TFT con los radicales  $\text{HPO}_4^{\cdot-}$  y con  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  son mayores que los correspondientes para las reacciones con TFT y del mismo orden que los determinados para fenol, indicando la importancia de los grupos OH en el anillo.

Los derivados fenólicos del TFT interactúan con el  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  mediante un mecanismo de transferencia de carga análogamente a lo propuesto para otros fenoles.

Los mecanismos de las reacciones de  $\text{HPO}_4^{\cdot-}$  y  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  con *m*-TFC son diferentes y conducen a la formación de productos diferentes.

Los resultados obtenidos en las simulaciones indican que la formación de radicales fosfato a partir de radicales  $\text{HO}^{\cdot}$  generados naturalmente o por métodos oxidativos aplicados al tratamiento de efluentes en aguas que contengan iones fosfato puede afectar significativamente la efectividad del proceso de degradación de sustancias orgánicas.