

Capítulo I

Introducción

I-1 Importancia de los radicales libres y especies oxidantes relacionadas.

Los radicales libres son intermediarios muy importantes en los cambios químicos que ocurren en la naturaleza. Estas especies, altamente reactivas y generalmente poco selectivas son capaces de iniciar reacciones en cadena que pueden afectar el destino de muchas sustancias químicas.

Debido a su alta reactividad con sustratos orgánicos e inorgánicos actúan como iniciadores de los procesos de autodepuración en la fase acuosa de nuestro ambiente y por lo tanto el estudio de la cinética de las reacciones que los involucra contribuye a dilucidar los procesos que ocurren en las aguas naturales y atmosféricas [Faust, 1994; Helz et al., 1994; Huie y Barker , 1995]. Debido a estas mismas propiedades se los utiliza en el tratamiento de aguas contaminadas y en la destrucción de contaminantes orgánicos tóxicos y biorrefractarios en desechos acuosos industriales y en lixiviados de tierras rehabilitadas [De Laat et al., 1999].

También participan en procesos fundamentales en los seres vivos. En 1968 se descubrió la enzima superóxido dismutasa (SOD) y posteriormente otras enzimas específicas para radicales libres, demostrando que se producen radicales libres *in vivo* y que existen mecanismos para su control y destrucción [Halliwell, 1991].

Los agentes oxidantes de mayor importancia por su reactividad y por su abundancia en la hidrósfera son los radicales HO^\cdot , HO_2^\cdot , $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{SO}_5^{\cdot-}$, NO_3^\cdot , $\text{Cl}^\cdot/\text{Cl}_2^\cdot$, $\text{CO}_3^{\cdot-}$, y especies no radicales como el oxígeno singlete ($\text{O}_2(^1\Delta_g)$) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

Participación en la química atmosférica

La descontaminación natural de la atmósfera terrestre ocurre a través de diversos procesos que comprenden reacciones químicas y fotoquímicas, tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos. Históricamente, el estudio de la química atmosférica se restringió a sistemas en fase gaseosa. Sin embargo, en las últimas décadas se demostró la importancia de las transformaciones fotoquímicas en las gotas de agua atmosférica (nubes, niebla, rocío, lluvia y aerosoles) y su efecto en la capacidad oxidativa de la tropósfera. Muchas de las reacciones claves para estos procesos en fase acuosa implican la participación de radicales libres. La formación fotoquímica de H_2O_2 cataliza la oxidación del SO_2 a H_2SO_4 , donde los radicales $\text{SO}_5^{\cdot-}$ y $\text{SO}_4^{\cdot-}$ son intermediarios importantes [Das, 2001]. El radical HO^\cdot puede formarse por fotólisis de H_2O_2 , NO_3^\cdot , NO_2^\cdot , $\text{Fe}(\text{HO})^{++}$, o complejos orgánicos de Fe^{III} . Otros radicales de importancia

son NO_3^- , $\text{Cl}^-/\text{Cl}_2^-$ y CO_3^- y especies no radicales como el oxígeno singlete ($\text{O}_2(^1\Delta_g)$) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) [Faust, 1994].

Presencia en aguas naturales

Agentes oxidantes como H_2O_2 , $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ y radicales libres (HO^\cdot , $\text{HO}_2^\cdot/\text{O}_2^\cdot$, etc.) regulan y condicionan los delicados equilibrios naturales de la hidrósfera (lagos, ríos, mares, etc.). Estudios realizados en aguas naturales han suministrado evidencia inequívoca de la generación del radical HO^\cdot por fotólisis de nitrito y nitrato y, por reacciones tipo foto-Fenton y/o por transferencia de carga entre el centro metálico y el ligando en aguas con altas concentraciones de iones metálicos. Además de las reacciones mencionadas, la fotólisis de los cromóforos presentes en la materia orgánica disuelta es una vía importante de producción de radicales HO^\cdot [Vaughan y Blough, 1998]. Sin embargo las reacciones del radical HO^\cdot con contaminantes que contengan grupos aromáticos está inhibida por la presencia de materia orgánica natural disuelta. Por ello, los estudios cinéticos *in vitro* realizados en agua pura deben utilizarse con precaución para predecir la degradación de contaminantes en el ambiente [Lindsey y Tarr, 2000].

Aproximadamente el 1% de la luz solar absorbida por las sustancias húmicas de las aguas superficiales produce $\text{O}_2(^1\Delta_g)$. A pesar de su corto tiempo de vida ($\tau \approx 4 \mu\text{s}$) la concentración estacionaria de esta especie es mayor que 10^{-14} M [Scully y Hoigné, 1987], suficiente para permitir su reacción con otras sustancias presentes.

Importancia en sistemas biológicos

En los organismos vivos, el oxígeno puede generar especies muy reactivas llamadas ROS (Reactive Oxygen Species). Entre las ROS más importantes se encuentran el oxígeno singlete ($\text{O}_2(^1\Delta_g)$), el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), el ácido hipocloroso (HClO), el peroxinitrito (ONOO^-), y los radicales superóxido (O_2^\cdot), hidroxilos (HO^\cdot), peroxilos orgánicos (ROO^\cdot) y el óxido nítrico (NO^\cdot). Los tiempos de vida media de estas especies varían entre los nanosegundos para los más reactivos hasta horas para los más estables [Halliwell, 1991].

La generación de ROS está asociada a la vida en condiciones aeróbicas y los intermediarios reactivos son producidos tanto en condiciones fisiológicas normales como patológicas. Debido a su capacidad de dañar macromoléculas biológicas como los ácidos nucleicos, las proteínas y los carbohidratos, las ROS están asociados a la iniciación y el desarrollo de más de 50 enfermedades humanas, tales como distintos tipos de cáncer, envejecimiento, enfermedades neurodegenerativas, etc. Por ejemplo, en la enfermedad de

Parkinson el exceso de radicales libres es uno de los principales procesos patogénicos. Se cree que ello se debe tanto a un incremento de su producción como a la deficiencia de su eliminación [Halliwell, 1991; Dunnett y Björklund, 1999; Saran et al., 1999].

Utilización en procesos de purificación de aguas

En los últimos años, la creciente preocupación mundial por el estado de las fuentes de agua dulce ha impulsado el diseño de métodos fotoquímicos y/o fotocatalíticos para la detoxificación de aguas superficiales contaminadas y para el tratamiento de residuos acuosos no biodegradables o biorrefractarios [Legrini et al., 1993].

La mayoría de los métodos más modernos y eficientes para la oxidación de contaminantes orgánicos, llamados AOP (Advanced Oxidation Processes), implican la generación y reacciones consecuentes del radical HO \cdot . El radical HO \cdot es una especie de vida corta capaz de oxidar gran variedad de compuestos orgánicos dando lugar a la formación de radicales orgánicos que por adición de O $_2$ producen radicales peroxilo. Estos intermediarios inician reacciones térmicas en cadena generando intermediarios más oxidados, productos de fragmentación por ruptura de enlaces C-C y radicales secundarios como HO $_2\cdot$ /O $_2\cdot^-$, R \cdot , RO \cdot , etc. [von Sonntag y Schuchmann 1991]. Luego de sucesivas etapas en las que interviene el O $_2$, estos procesos conducen a la formación de dióxido de carbono, agua y sales inorgánicas. El grado de mineralización determina la eficiencia del método en la degradación de los compuestos orgánicos.

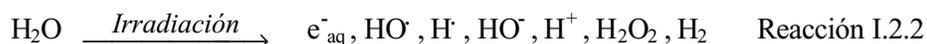
Entre los procedimientos más estudiados para la degradación de compuestos orgánicos disueltos o dispersos en medio acuoso pueden mencionarse O $_3$ / HO \cdot , O $_3$ / H $_2$ O $_2$, H $_2$ O $_2$ / UV, O $_3$ / UV, H $_2$ O $_2$ / O $_3$ / UV, Fe II / H $_2$ O $_2$ (Fenton), Fe III / H $_2$ O $_2$ / UV (Foto-Fenton), TiO $_2$ / UV y H $_2$ O / VUV [Legrini et al., 1993]. También se ha informado la formación de radicales HO \cdot por ozonización de sustancias húmicas [Guittonneau et al., 1996]. Menos difundidos son los métodos basados en la generación de los radicales SO $_4\cdot^-$ a partir de los sistemas Fe III / S $_2$ O $_8^{=}$ / UV ó S $_2$ O $_8^{=}$ / UV [Walling y Camaioni, 1975; Blanco et al., 1999; Fallmann et al., 1999, Malato et al., 2000].

I-2 Características del radical hidroxilo HO·

Los radicales HO· se generan eficientemente por fotólisis de H₂O₂ con luz de longitud de onda, λ_{exc} entre 200nm y 260 nm (**Reacción I.2.1**) [Buxton et al., 1988].



Otro método de generación de los radicales HO· es la irradiación del agua con rayos γ (radiólisis) que conduce a la formación de tres especies altamente reactivas (e_{aq}⁻, HO·, H·) juntamente con productos moleculares menos reactivos (H₂O₂ y H₂) según se indica en la **Reacción I.2.2**. Si los ensayos se realizan en soluciones acuosas saturadas en N₂O, los electrones solvatados se convierten cuantitativamente en radicales HO· debido a la reacción de los electrones solvatados con el N₂O (**Reacción I.2.3**) [Mvula et al., 2001].



El radical HO· es una especie muy reactiva y no selectiva que puede iniciar reacciones en cadena. Es un poderoso oxidante, con potencial de reducción standard de 2.7 V en solución ácida y 1.8 V en solución neutra [Buxton et al., 1988].

El espectro de estos radicales presenta una banda ancha de absorción con λ_{máx} = 225 nm (ε¹⁸⁸ = 540 M⁻¹ cm⁻¹) [Buxton et al., 1988]. El HO· se encuentra en equilibrio con su forma básica, el radical anión O⁻, con un pKa = 11.9 [Buxton et al., 1988]. En soluciones fuertemente alcalinas, el radical HO· se convierte rápidamente en su base conjugada (Reacción I.2.4) con k_{I.2.4} = 1.3 10¹⁰ M⁻¹ s⁻¹ y k_{-I.2.4} = 9.4 10⁷ M⁻¹ s⁻¹



El O⁻ reacciona con muchos aniones inorgánicos aunque mucho más lentamente que el HO· [Buxton et al., 1988]. Con las moléculas orgánicas, el HO· se comporta como electrófilo y el O⁻ actúa como nucleófilo. El HO· es capaz de adicionarse a dobles enlaces y de abstraer H del enlace C-H, mientras que el O⁻ sólo reacciona por abstracción de H.

Reacciones de abstracción de H

En las reacciones de HO· con *alcoholes* [Dixon y Norman, 1963] o con tetrahidrofurano, el hidrógeno α al átomo de oxígeno es más fácil de abstraer que los de las posiciones β y γ . Para H en α o β , la reactividad relativa aumenta según el carbono al que está unido el H sea primario < secundario < terciario [Leffler, 1993] reflejando las diferencias en las energías de disociación de los enlaces C-H.

La abstracción es también rápida para un hidrógeno α al nitrógeno de una amida [Hayon et al., 1970]. Es más lenta para enlaces C-H próximos a grupos aceptores de electrones como el CCl₂ o el carbonilo [Leffler, 1993]. Los productos finales de las reacciones de abstracción dependen de las velocidades relativas de oxidación, reducción o dimerización de los radicales intermediarios [Leffler, 1993].

Reacciones de adición

La adición de HO· a los *dobles enlaces* aromáticos y alifáticos es muy rápida, con constantes de velocidad del orden de 10^9 ó $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Leffler, 1993].

El radical HO· reacciona con los bencenos sustituidos predominantemente por adición al anillo aromático aún cuando haya cadenas laterales con H reactivos, formando radicales hidroxiclohexadienilos sustituidos, XHCHD, [Jefcoate y Norman, 1968; Neta y Dorfman, 1968; Christensen et al., 1973; Köster y Amus, 1973; Leffler, 1993; Klein et al., 1975; Eberhardt, 1977; Walling et al., 1978; O'Neill et al., 1978; Mohan et al., 1991; Shoute y Mittal, 1993; Merga et al., 1994a y b; Merga et al., 1996; Mohan et al., 1999]. Debido a la naturaleza polar del HO·, el patrón de adición en las distintas posiciones del anillo depende del carácter aceptor o donador de electrones de los sustituyentes. En la mayoría de los casos es difícil determinar la distribución de los radicales isómeros ya que sus propiedades químicas y físicas difieren muy poco entre sí y sus tiempos de vida son cortos.

Los radicales XHCHD pueden detectarse por su espectro de absorción ($\lambda_{\text{máx}} = 310\text{-}330 \text{ nm}$) o por ESR [Dorfman et al., 1962]. Reaccionan con O₂ generando radicales peroxilo, excepto en compuestos con sustituyentes fuertemente atractores de electrones como CN, NO₂ o CF₃. Los radicales peroxilo pueden descomponerse por eliminación de HO₂· o pueden reorganizarse generando endoperóxidos que conducen a la pérdida de aromaticidad y a la fragmentación del ciclo.

I-3 Características del radical anión sulfato $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

Los radicales $\text{SO}_4^{\cdot-}$ se generan eficientemente por fotólisis de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ a $\text{pH} < 10$, con $\lambda_{\text{exc.}} < 300 \text{ nm}$ (**Reacción I.3.1**) [Dogliotti y Hayon, 1967; McElroy y Waygood, 1990; Choure et al., 1997].



El espectro de estos radicales presenta una banda ancha de absorción con $\lambda_{\text{máx}} = 450 \text{ nm}$ ($\epsilon^{450} = 1600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [Jiang et al., 1992] y un hombro en aproximadamente 300 nm. El $\text{SO}_4^{\cdot-}$ puede protonarse en soluciones ácidas para formar HSO_4^{\cdot} con un $\text{pK}_a = 1.92$ [Das, 2001].

En ausencia de sustratos adicionales, decae por recombinación (**Reacción I.3.2**), por reacción con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (**Reacción I.3.3**) o por hidrólisis (**Reacción I.3.4**) [Herrmann et al., 1995].

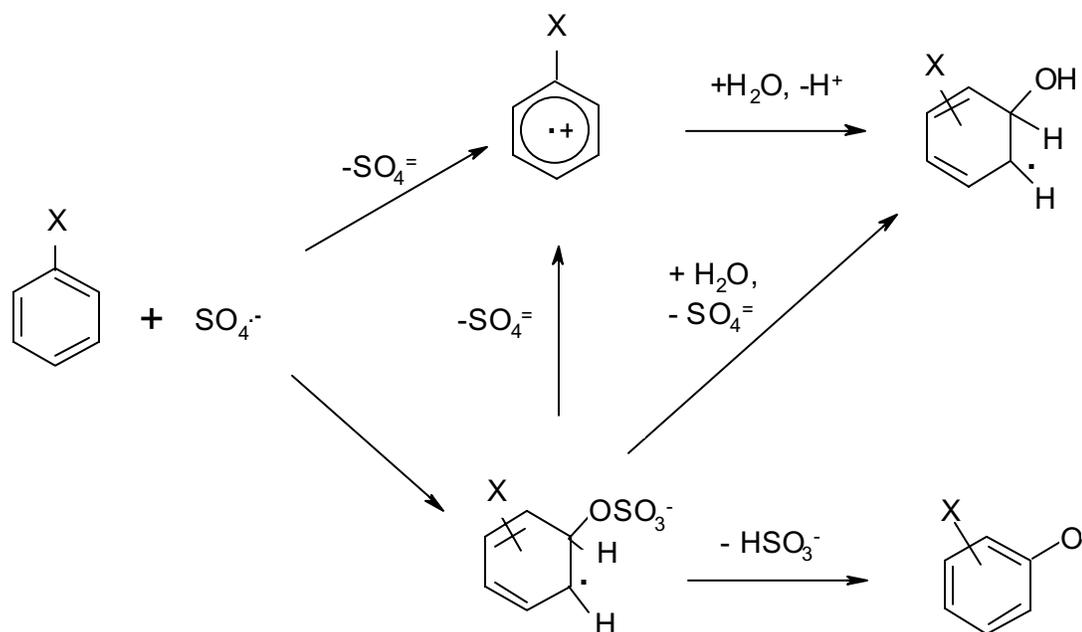


El radical sulfato es un oxidante muy fuerte, con un potencial redox de 2.43 V vs. ENH [Wardman, 1989]. Es más poderoso que los radicales nitrato y fosfato. Es capaz de oxidar gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos (Cl^{\cdot} , CN^{\cdot} , $\text{CO}_3^{\cdot-}$). La velocidad de estas reacciones depende del potencial redox del sustrato. Puede reaccionar con iones metálicos por sustitución en la esfera de coordinación y posterior transferencia electrónica para formar complejos de sulfato.

Reacciona por abstracción de H con los alcanos y otros compuestos orgánicos saturados. Tanto las constantes de velocidad como las energías de activación exhiben una buena correlación con la energía de disociación del enlace C-H. Las constantes de velocidad dependen del solvente, principalmente para los alcoholes y éteres. Esto se debe a que la solvatación selectiva del H_2O sobre el grupo alcohol facilita la reacción con $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [Huie y Barker, 1995]. También es capaz de abstraer H de enlaces N-H y P-H en como NH_2OH , N_2H_4 , $\text{H}_2\text{PO}_2^{\cdot}$ o $\text{HPO}_3^{\cdot-}$ [Maruthamuthu y Neta, 1978].

La adición a dobles enlaces es rápida, en general las constantes bimoleculares son mayores que $5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, sin embargo no se ha observado para enlaces triples $\text{C} \equiv \text{C}$.

Las reacciones del radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ con varios compuestos aromáticos en general dan lugar a la formación del radical hidroxiclohexadienilo (XHCHD). El radical XHCHD puede generarse por la hidrólisis del aducto formado por la adición al anillo del radical sulfato o a partir del radical catión producido por transferencia de un electrón del anillo aromático al $\text{SO}_4^{\cdot-}$ como puede verse en el **Esquema I.3.1**. Las constantes de velocidad bimolecular dependen fuertemente del carácter aceptor o dador del sustituyente en el anillo aromático. Las reacciones no son tan rápidas como las de HO^{\cdot} pero mucho más selectivas [Neta et al., 1977].

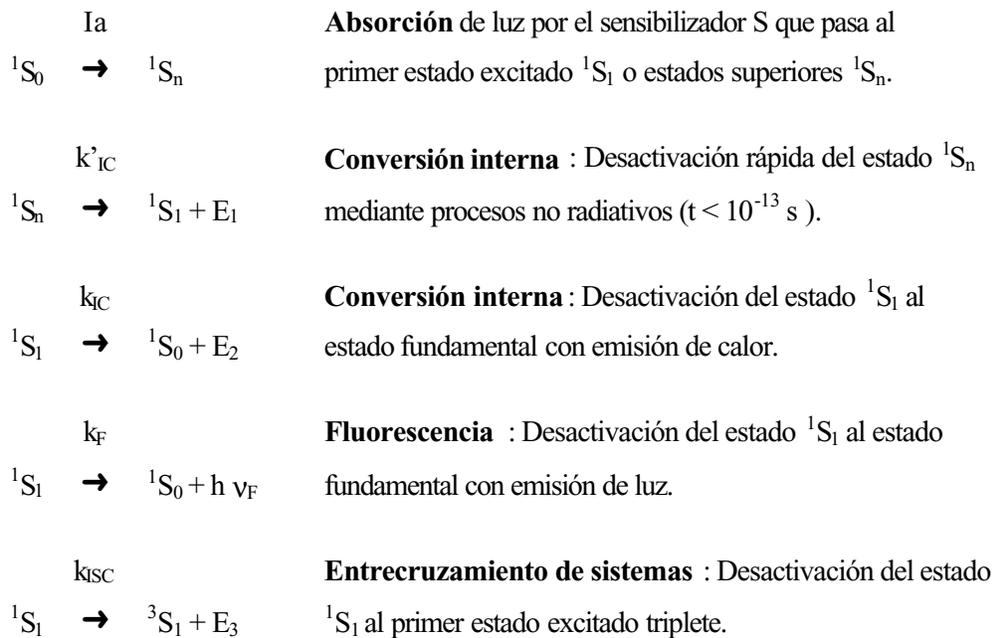


Esquema I.3.1 Mecanismo para la reacción del radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ con bencenos sustituidos [Merga et al., 1994]

I-4 Características del oxígeno singlete ($^1\Delta_g$).

El oxígeno singlete es la molécula de O_2 en su primer estado excitado. Tiene fundamental importancia en muchos procesos químicos y biológicos, como oxidaciones fotosensibilizadas, inactivación fotodinámica de virus y células, fototerapia contra el cáncer, fotodegradación de colorantes y polímeros, etc.

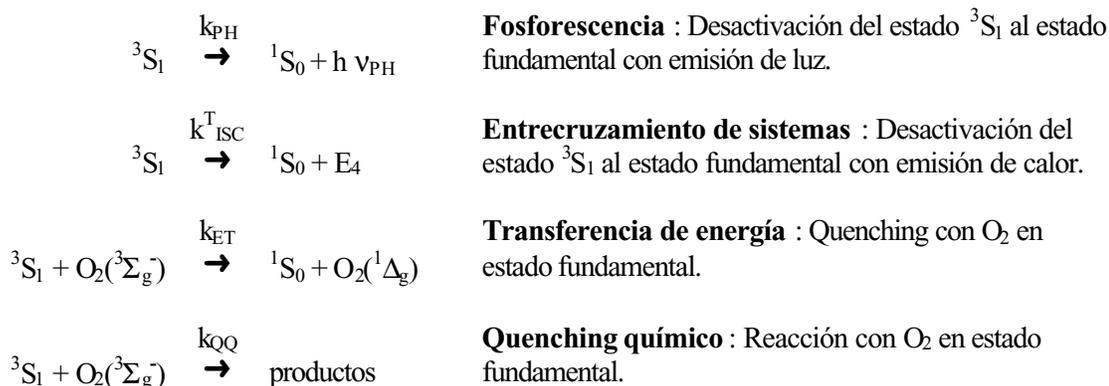
Esta especie puede producirse en la naturaleza y en laboratorio tanto por métodos físicos como químicos. Puesto que la excitación directa del estado fundamental ($^3\Sigma_g^-$) al estado excitado ($^1\Delta_g$) está prohibida, esta especie suele generarse por transferencia de energía desde un estado triplete de un sensibilizador fotoexcitado. Este proceso incluye varios pasos :



En este planteo se han despreciado las posibles reacciones químicas de 1S_1 o 1S_n . Como la desactivación del estado 1S_n a 1S_1 mediante procesos no radiativos es más importante que las otras vías de desactivación del 1S_n , el rendimiento cuántico de formación de estado triplete del sensibilizador viene dado por la expresión :

$$\Phi_T = \frac{k_{ISC}}{k_{IC} + k_F + k_{ISC}} \quad \text{Ecuación I.4.1}$$

Para el estado triplete puede plantearse



La eficiencia (S_Δ) de producción de $O_2({}^1\Delta_g)$ a partir del estado 3S_1 del sensibilizador es :

$$S_\Delta = \frac{k_{ET} \times [O_2({}^3\Sigma_g^-)]}{k_{PH} + k_{ISC}^T + (k_{ET} + k_{QQ}) \times [O_2({}^3\Sigma_g^-)]} \quad \text{Ecuación I.4.2}$$

La eficiencia cuántica para la producción de $O_2({}^1\Delta_g)$ está determinada por la eficiencia de la formación del estado triplete del sensibilizador y la posterior transferencia de energía :

$$\Phi_\Delta = \Phi_T \times S_\Delta \quad \text{Ecuación I.4.3}$$

Para estados tripletes que en ausencia de O_2 tienen tiempos de vida mayores que el μs y para $[O_2]$ del orden de mM (solventes saturados en O_2 o aire), la ecuación puede simplificarse :

$$S_\Delta = \frac{k_{ET}}{(k_{ET} + k_{QQ})} = \frac{k_{ET}}{k_q^{O_2}} \quad \text{Ecuación I.4.4}$$

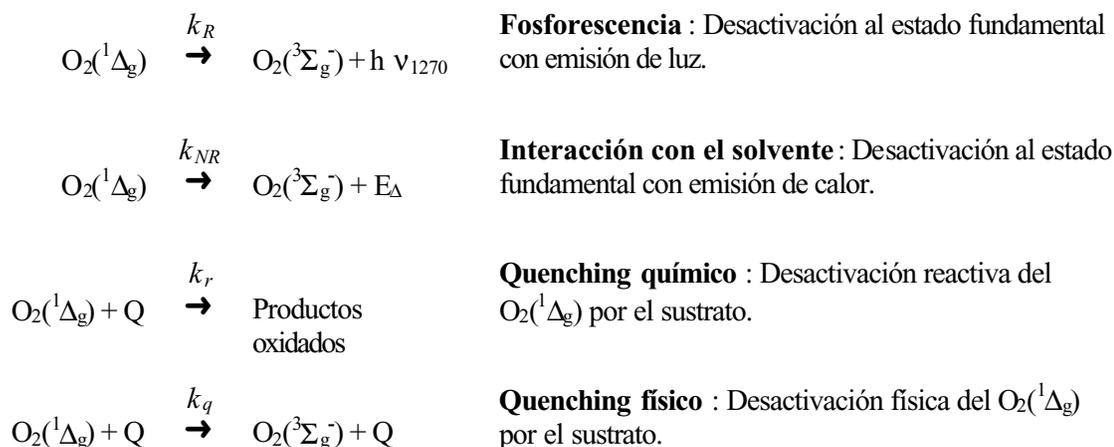
donde $k_q^{O_2}$ es la constante global para el quenching de $O_2({}^3\Sigma_g^-)$ por 3S_1 .

La formación de $O_2({}^1\Delta_g)$ a partir de quenching por 1S_1 puede ocurrir solamente cuando la diferencia de energía entre los estados 1S_1 y 3S_1 del sensibilizador es igual o mayor que el contenido energético de $O_2({}^1\Delta_g)$, lo que no sucede con el Rosa de Bengala (sensibilizador utilizado en este trabajo).

La elección del sensibilizador es un punto importante del diseño de un experimento. Debe ser suficientemente soluble en el solvente o mezcla de solventes a utilizar, tener un alto

rendimiento cuántico para la producción de oxígeno singlete, un alto coeficiente de absorción a la longitud de onda de excitación, debe ser un mal quencher de oxígeno singlete y no interactuar con el quencher a estudiar ni en el estado fundamental ni en el excitado.

Una vez formado el $O_2(^1\Delta_g)$ en solución su desactivación puede deberse a varios fenómenos diferentes :



Los dos primeros fenómenos se corresponden al decaimiento del $O_2(^1\Delta_g)$ en solución en ausencia de quencher y el tiempo de vida específico (para cada solvente) viene dado por

$$k_d = \frac{1}{\tau_\Delta^0} = k_R + k_{NR} \quad \text{Ecuación I.4.5}$$

El tiempo de vida del oxígeno singlete presenta una fuerte dependencia con el solvente, incluyendo un importante efecto por isótopos. Por ejemplo, varía desde $4.2 \cdot 10^{-6}$ s en H_2O a $6.8 \cdot 10^{-5}$ s en D_2O [Schmidt y Afshari, 1992]. Esto se debe a que la desactivación no radiativa del $O_2(^1\Delta_g)$ es esencialmente una reacción bimolecular de transferencia de energía entre el $O_2(^1\Delta_g)$ y las moléculas de solvente que quedan vibracionalmente excitadas.

Cuando se agrega un quencher Q, el tiempo de vida observado τ_Δ es :

$$k_{obs} = \frac{1}{\tau_\Delta} = k_d + k_t \times [Q] \quad \text{Ecuación I.4.6}$$

La **Ecuación I.4.6** puede expresarse como la ecuación de Stern-Volmer para el quenching de un estado excitado [Holden, 1987] :

$$\frac{1}{\tau_{\Delta}} = \frac{1}{\tau_{\Delta}^0} + k_t \times [Q] \quad \text{Ecuación I.4.7}$$

La constante k_t incluye los dos tipos posibles de desactivación por la presencia de un quencher

$$k_t = k_r + k_q \quad \text{Ecuación I.4.8}$$

El oxígeno singlete reacciona con compuestos orgánicos nucleofílicos mediante cuatro mecanismos principales, reacción “eno” con los alquenos, reacción con 1,3-ciclodienos formando endoperóxidos, oxidación de sulfuros formando sulfóxidos y por transferencia electrónica.

I-5 Importancia de los iones fosfato y polifosfato en la hidrósfera.

El fósforo pertenece al grupo V en la tabla periódica, y junto con el nitrógeno N juega un rol muy importante en los procesos de la vida y del medio ambiente.

La química del P está dominada por los compuestos oxofosforados es decir que contienen enlaces P-O . Casi todos los compuestos de procedencia natural contienen enlaces P-O, y aquellos de importancia bioquímica son los ésteres orgánicos fosfato que contienen enlaces P-O-C . Los compuestos organofosforados , basados en enlaces P-C constituyen el segundo grupo en importancia, los azofosforados (que contienen enlaces P-N) podrían considerarse como un tercer grupo. Los compuestos metalofosforados (con enlaces metal-P) incluyen a numerosas sustancias y su utilización se encuentra en rápido crecimiento.

La expansión de la química del P en el siglo XX ha sido enorme y estuvo acompañada por un gran incremento tanto en la diversidad como en la cantidad de aplicaciones de los compuestos de fósforo manufacturados. Sin embargo, los más prominentes son un puñado de compuestos inorgánicos de P relativamente simples.

Actualmente, la química del P industrial está liderada por el ácido fosfórico. Los fosfatos son los más importantes por su cantidad. La principal aplicación es como fertilizante (85-90%). En segundo lugar están los detergentes sintéticos y en tercero la comida para animales. Los compuestos orgánicos, comercialmente importantes desde aproximadamente 1940, tienen numerosos usos , particularmente en plásticos e insecticidas , aunque actualmente constituyen poco más del 5% del P manufacturado.

Los fertilizantes de P se utilizaron siglos antes de que se identificara el efecto con la presencia de P. No fue sino hasta el año 1842 que se registraron las primeras patentes de manufactura de “*superfosfato*” por la adición de ácido sulfúrico sobre huesos. El “*superfosfato*” $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y sus variantes son difundidos fertilizantes aún hoy en día. Las sales relativamente solubles de fosfato de amonio han ganado importancia como fertilizantes en los últimos años y actualmente lideran el mercado por su alto contenido tanto de P como de N , su alta solubilidad, la facilidad de manejo y almacenamiento. Son fáciles de producir y se venden como soluciones, sólidos o suspensiones. El fosfato de amonio y potasio $\text{K}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ es particularmente valorado por ser una fuente de tres de los elementos esenciales P, N y K . Es altamente soluble y puede aplicarse como concentrados líquidos.

El P proveniente de los detergentes es responsable de aproximadamente de un 25% del contenido de P en las aguas de desecho. Los iones fosfato y polifosfato son importantes

componentes de jabones y detergentes por su habilidad para la estabilización de suspensiones, el control del pH, la prevención de la corrosión y la precipitación o el secuestro de iones de aguas duras. En particular, el trifosfato (o tripolifosfato) aumenta la detergencia por disminuir la concentración micelar crítica del material tensioactivo, proveer el pH adecuado para el lavado (levemente alcalino), y mantener en suspensión las partículas de suciedad por repulsión, ya que al adsorberlo adquieren una carga altamente negativa. Los polvos detergentes modernos combinan moderadas cantidades de polifosfatos (en particular trifosfato de sodio) con pequeñas dosis de surfactantes orgánicos. Estos iones actúan como agentes secuestrantes de cationes indeseables como Ca^{++} o Mg^{++} en aguas duras y cualquier catión de metales pesados como el Fe^{+++} o el Mn^{++} que de otra forma causarían decoloración durante el lavado. Los trifosfatos son particularmente usados en formulaciones detergentes porque no son tóxicos, son seguros para todo tipo de telas y colores, no son inflamables ni corrosivos para las máquinas lavadoras y se destruyen satisfactoriamente con tratamientos para desechos cloacales. En los detergentes líquidos se prefieren los pirofosfatos, que aunque sean menos eficientes que los trifosfatos son más resistentes a la hidrólisis durante el almacenamiento.

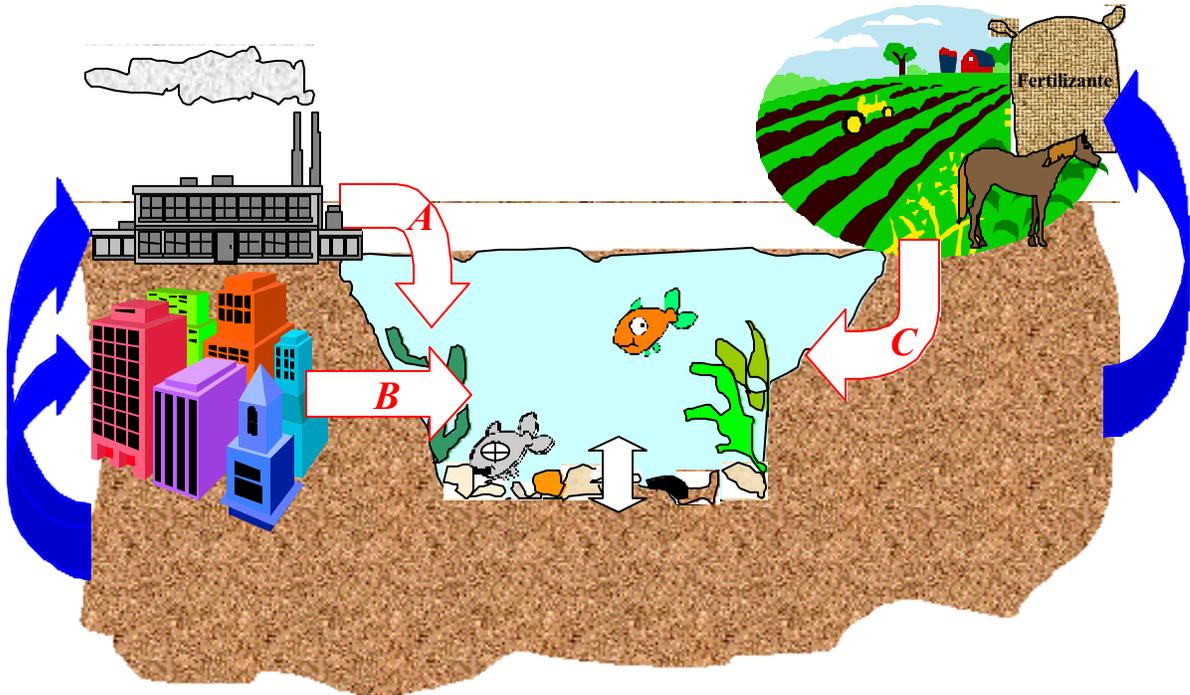
Los fosfatos están presentes en la mayoría de los alimentos naturales, particularmente en carnes, leche y derivados, frutas y cereales. El agregado posterior de fosfatos es frecuente en el procesamiento de alimentos para aumentar el valor nutritivo, alterar o controlar el pH, complejar iones metálicos indeseables, ayudar a la preservación, estabilizar emulsiones, prevenir endurecimiento, estabilizar o dar color y por su acción leudante. También se agregan en la dieta de animales para evitar los problemas por deficiencia de P.

Los iones fosfato y polifosfato también son componentes muy importantes en pinturas anticorrosivas, cementos y materiales para la construcción, pastas dentales y compuestos medicinales.

Aunque los compuestos naturales de fósforo son atóxicos, los productos sintéticos presentan un amplio rango de toxicidad. Los fosfatos inorgánicos basados en P^{V} forman parte de las sustancias más inocuas conocidas por el hombre. Son esenciales en nutrición, se consumen en alimentos y bebidas, en tónicos y medicinas. Las variedades empleadas en dentífricos y detergentes son completamente inocuas.

El fósforo está ampliamente distribuido en suelos, rocas, océanos, en todas las células vivas, en la mayoría de los alimentos y muchos artículos hechos por el hombre. El ciclo natural del P está restringido a la litosfera y la hidrosfera. Este elemento está disponible para los procesos biológicos a través de la lenta solubilización de depósitos minerales. La muerte y descomposición de los organismos asegura el retorno de P al ecosistema y en muchos casos, el

contenido de P es el factor limitante de crecimiento. Sin embargo, este ciclo natural se ve afectado por el aporte antropogénico de compuestos fosforados a la hidrósfera debido principalmente a los desechos industriales (**A** del **Esquema I.5.1**) y domiciliarios (**B** en el **Esquema I.5.1**) y a la actividad agropecuaria (**C** en el **Esquema I.5.1**).



Esquema I.5.1 Aporte antropogénico al ciclo natural del fósforo.

Las especies inorgánicas de P solubles presentes en *aguas marinas* son H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} que se encuentran junto a grandes cantidades de Ca^{+2} y por supuesto NaCl . El contenido de fosfatos varía estacionaria y geográficamente, pero en general aumenta con la profundidad hasta aproximadamente 1000 m . A mayores profundidades, tiende a mantenerse constante con una concentración promedio de 0.1 mg/l . En esta región, cualquier flujo de fosfato soluble es probablemente equilibrado por la lenta precipitación de hidroxiapatita con la relativamente alta concentración de Ca^{+2} . Sin embargo, el agua de las profundidades del océano en ciertas regiones presenta un incremento local de la concentración de fosfato y una prolífera producción de vida marina.

En *lagos y ríos* el contenido de fosfato soluble es muy variable y puede ir acompañado por fosfato absorbido en partículas de arcilla suspendidas, o presente en peces, en algas u otros organismos. Contrariamente a lo observado en el océano, donde el fosfato precipita como sales

de Ca, en los lagos (y en menor medida en los ríos) se ven involucradas sales insolubles de Fe y Al. Las reacciones son complicadas y están afectadas, tanto por la composición del agua que ingresa al sistema, como por el clima y las numerosas clases de materia particulada presente.

La **eutroficación** en lagos (y algunas veces en ríos) es causada por la presencia de concentraciones extremadamente altas de nitratos y fosfatos, que favorece el excesivo crecimiento de algas ($N > 0.1$ ppm o $P > 0.01$ ppm). La concentración de oxígeno en el agua del lago puede sufrir una severa disminución y el proceso de fotosíntesis puede verse afectado por la reducción en la penetración de luz solar por la subsecuente descomposición de las algas.

Los dos factores más importantes que contribuyen a la eutroficación son el alto contenido de nitratos de las aguas provenientes de drenajes de agricultura y el alto contenido de fosfatos en los residuos domésticos. El primer factor se debe al incremento del uso de fertilizantes nitrogenados y el segundo principalmente al de polifosfatos en los detergentes. Los residuos cloacales también contribuyen al contenido de fosfatos de los residuos domiciliarios, y los fertilizantes son responsables de una considerable cantidad de P en las aguas provenientes de la actividad agrícola.

El agua de los lagos es normalmente la más sensible a la contaminación con fosfatos. Los lagos afectados por la eutroficación pueden recuperarse si el contenido de fosfatos de los afluentes se disminuye drásticamente. Esto permite que los niveles de fosfato disminuyan lentamente por las vías naturales: precipitación y sedimentación. Como las aguas provenientes de la agricultura son difíciles de controlar, los esfuerzos deberían dirigirse a la reducción de fosfatos en los residuos cloacales y domiciliarios. Una filtración seguida de la precipitación de hidroxapatita con el agregado de cal y posterior filtrado a través de un lecho de carbón puede eliminar el 98% del fosfato. También podrían utilizarse tratamientos que incluyan el agregado de sales solubles de Fe o Al para precipitar los correspondientes fosfatos o recurrir a tratamientos biológicos.

I-6 Características de los iones fosfato, polifosfato y peroxodifosfato.

Como se comentó anteriormente, los compuestos oxofosforados pueden definirse como aquellos que contienen enlaces P-O. Pueden contener hasta 6 átomos de O unidos al átomo de P central y tener diferentes geometrías (desde piramidal hasta octaédrica). El significado tradicional de *fosfato* se refiere a los compuestos en el que el átomo central de P está rodeado tetraédricamente por átomos de oxígeno. Si solo presenta enlaces P-O se llaman *fosfatos normales* y si alguno de los átomos de O es reemplazado por otros átomos se llaman *fosfatos sustituidos*. Los compuestos que contienen cantidades discretas de aniones PO_4^{-3} se conocen como *ortofosfatos* y cuando se unen entre ellos compartiendo átomos de O son conocidos como *polifosfatos*.

El ácido ortofosfórico (el más sencillo de los oxoácidos de P) tiene solamente un H^+ fuertemente ácido. En la **Tabla I.6.1** se listan las constantes de disociación de los oxoácidos de interés en este estudio.

Tabla I.6.1 Constantes de disociación de los oxoácidos de interés.

	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_5
H_3PO_4	2.1	7.2	12.7		
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	1.0	2.2	6.6	9.6	
$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	1.0	2.2	2.3	5.7	8.5
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$	≈ -0.3	≈ -0.5	5.2	7.7	

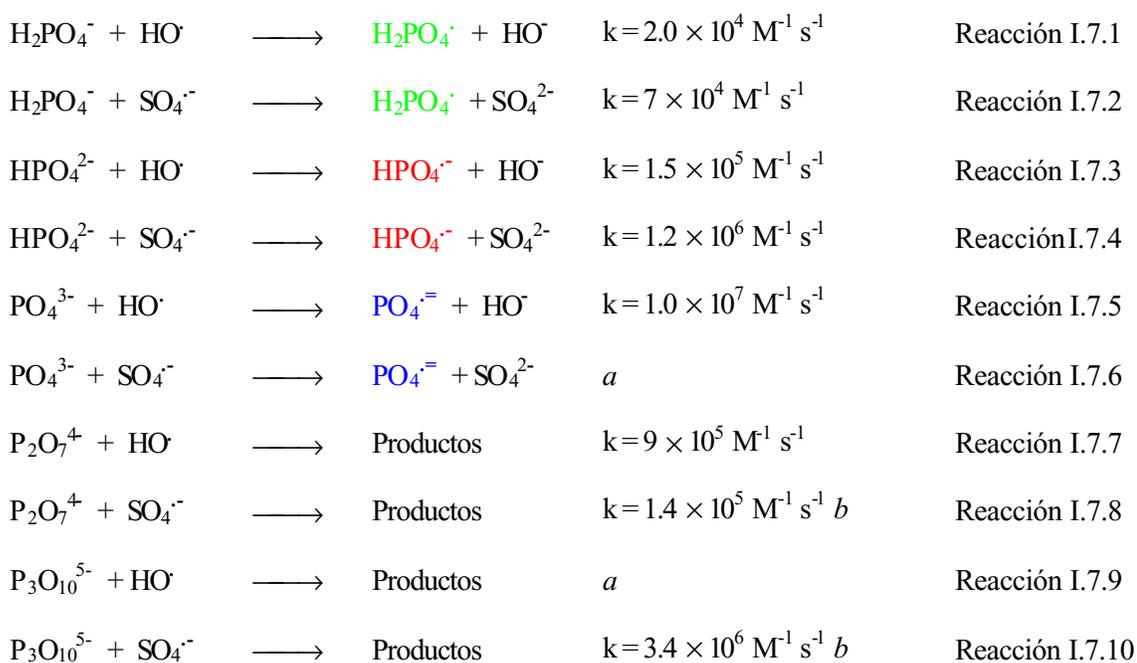
El pirofosfato de sodio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) es bastante soluble en agua. Una solución de concentración 1% tiene un $\text{pH} \sim 10.2$. Estas soluciones se hidrolizan dando ortofosfato. La constante de velocidad depende de la temperatura y no es significativa a 25 °C (no se evidencia hidrólisis a 70°C en 60 horas) [Audrieth, 1950].

El trifosfato de sodio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) presenta dos formas cristalinas (tipo I y II) muy similares entre sí, ambas solubles en agua. Una solución de concentración 1% tiene un $\text{pH} \sim 9.7$. Estas soluciones se hidrolizan dando pirofosfato y ortofosfato. La constante de velocidad depende de la temperatura y no es significativa a 25 °C (a 70°C sólo se hidroliza el 15% en 60 horas) [Audrieth, 1950].

El ion peroxodifosfato ($\text{P}_2\text{O}_8^{-4}$) presenta un enlace *peroxo* en su estructura. Es bastante estable a temperatura ambiente en soluciones neutras o básicas pero sufre una rápida hidrólisis en medio ácido. Se descompone por calentamiento para dar O_2 y pirofosfato [Crutchfield y Edwards, 1959].

I-7 Características de los radicales fosfato y polifosfato en solución acuosa.

Los iones fosfato y polifosfato originados tanto en procesos naturales como antropogénicos están presentes en diversos ambientes acuáticos, razón por la cual son especies de gran interés en el estudio de los ecosistemas. Las reacciones de estos iones con radicales como el HO· y el SO₄·⁻ producen radicales fosfato [Grabner et al., 1973; Maruthamuthu y Neta, 1978] cuyo comportamiento podría modificar notablemente el destino de las sustancias presentes en el sistema en estudio.



a : No determinada; b : determinada en esta tesis (III-2)

Los radicales fosfato han sido estudiados desde la década del 60 y se conocen algunas de sus características y los mecanismos de reacción frente a diferentes sustancias orgánicas e inorgánicas.

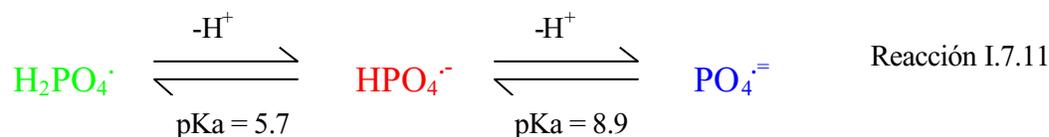
Hayon et al. realizaron experimentos de radiólisis de pulso de soluciones acuosas de los iones fosfato y pirofosfato, en presencia y ausencia de oxígeno y de óxido nitroso [Black y Hayon, 1970]. En el caso de los experimentos con iones fosfato se observaron bandas de absorción anchas con $\lambda_{\text{máx}} \sim 500 \text{ nm}$ producidas como resultado de la reacción del radical HO· con los iones. Se encontró un decaimiento de segundo orden para los radicales así formados

(**Tabla I.7.1**). Los valores de las constantes de recombinación $2k$ ($M^{-1} s^{-1}$) se calcularon a partir de los datos de $2k/\epsilon$ y ϵ que se muestran en la tabla.

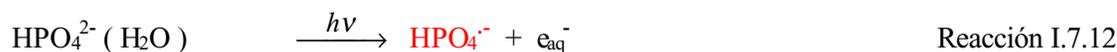
Tabla I.7.1 Características de los radicales fosfato

	$H_2PO_4^{\cdot}$	$HPO_4^{\cdot-}$	$PO_4^{\cdot-}$	
$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	520	510	530	Maruthamuthu y Neta, 1978
ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$)	1850	1550	2150	Maruthamuthu y Neta, 1978
$2k/\epsilon$ ($cm s^{-1}$)	$2.5 \cdot 10^6$	$5.9 \cdot 10^5$	$2.1 \cdot 10^5$	Black y Hayon, 1970
$2k$ ($M^{-1} s^{-1}$)	$4.6 \cdot 10^9$	$9.1 \cdot 10^8$	$4.5 \cdot 10^8$	

El estudio de los cambios de absorbancia en función del pH ($3 < pH < 14$) demostró que los radicales fosfato presentan equilibrios de disociación ácido-base (**Reacción I.7.11**), pudiéndose estimar las constantes de disociación correspondientes [Black y Hayon, 1970]. Los valores que se presentan, que son los aceptados actualmente, fueron determinados en un trabajo posterior [Maruthamuthu y Neta, 1978] y son levemente diferentes.



La irradiación a 184.9 nm de soluciones acuosas de Na_2HPO_4 , conduce a la formación de radicales aniones $HPO_4^{\cdot-}$ y electrones hidratados (**Reacción I.7.12**) [Halmann y Platzner, 1966]. En los estudios de la fotólisis VUV de HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^{\cdot-}$ y $P_2O_7^{4-}$ se confirmó la formación de los respectivos radicales con pérdida de un electrón que se solvata rápidamente en la esfera de hidratación del ion. En los ensayos en ausencia de oxígeno se observó la formación del electrón hidratado ($\lambda_{m\acute{a}x} = 700$ nm) [Huber y Hayon, 1968].



El análisis cinético reveló un decaimiento de segundo orden para los radicales $HPO_4^{\cdot-}$ y $H_2PO_4^{\cdot}$ en ausencia de oxígeno molecular y un decaimiento de primer orden en presencia de

oxígeno. Estos resultados fueron interpretados postulando la formación de aductos entre los radicales fosfato y el oxígeno.

Tanto en los ensayos de fotólisis VUV [Huber y Hayon, 1968] como en los de radiólisis de pulso [Black y Hayon, 1970] de soluciones acuosas de los iones pirofosfato en presencia de oxígeno se observó la formación de cuatro especies intermediarias: $P_2O_7^{3-}$ con $\lambda_{m\acute{a}x} \sim 580$ nm, $O_2^{\cdot-}$ con $\lambda_{m\acute{a}x} = 260$ nm y otros dos transientes no identificados con $\lambda_{m\acute{a}x} \sim 440$ y $\lambda_{m\acute{a}x} \sim 260$ nm.

Los radicales fosfato $H_2PO_4^{\cdot}$, $HPO_4^{\cdot-}$ y $PO_4^{\cdot=}$ también pueden obtenerse por reacción del electrón hidratado con el ion peroxidifosfato a distintos valores de pH (**Reacción I.7.13**) [Maruthamuthu y Neta, 1977] o por fotólisis de peroxidifosfato, en solución acuosa (método empleado en esta tesis) [Lussier et al., 1970] (**Reacción I.7.14**) y en estado sólido [Kulmala et al., 1997].



La fotólisis de soluciones acuosas de peroxidifosfato genera fosfato y oxígeno como productos estables de reacción [Lussier et al., 1970]. La influencia del pH, las concentraciones de reactivo y la intensidad de luz es similar a la que tiene lugar en la fotólisis de soluciones acuosas de peroxidisulfato [Dogliotti y Hayon, 1972].

Estudios sobre las reacciones de las tres formas ácido-base de los radicales fosfato con diversos *compuestos inorgánicos* [Maruthamuthu y Neta, 1978] demuestran que los radicales fosfato reaccionan tanto por abstracción de H como por transferencia electrónica. La abstracción de H se observó en enlaces O-H, N-H o P-H , como por ejemplo en H_2O_2 , NH_2OH , N_2H_4 , $H_2PO_2^{\cdot}$ y $HPO_3^{\cdot=}$ en concordancia con el comportamiento de los radicales sulfato. Las constantes de velocidad para las reacciones entre radicales y sustratos inorgánicos dependen fuertemente del potencial redox de ambos reactivos cuando la reacción involucra un mecanismo de transferencia de carga. Según los resultados obtenidos para varios compuestos inorgánicos, las constantes de velocidad decrecen en el orden $SO_4^{\cdot-} > H_2PO_4^{\cdot} > HPO_4^{\cdot-} > PO_4^{\cdot=}$ y en base a esta observación se concluyó que los potenciales de reducción debían respetar el mismo orden [Maruthamuthu y Neta, 1978]. Sin embargo la tendencia observada en las constantes de velocidad puede no ser una consecuencia directa del poder oxidante de los radicales, como se discutirá luego.

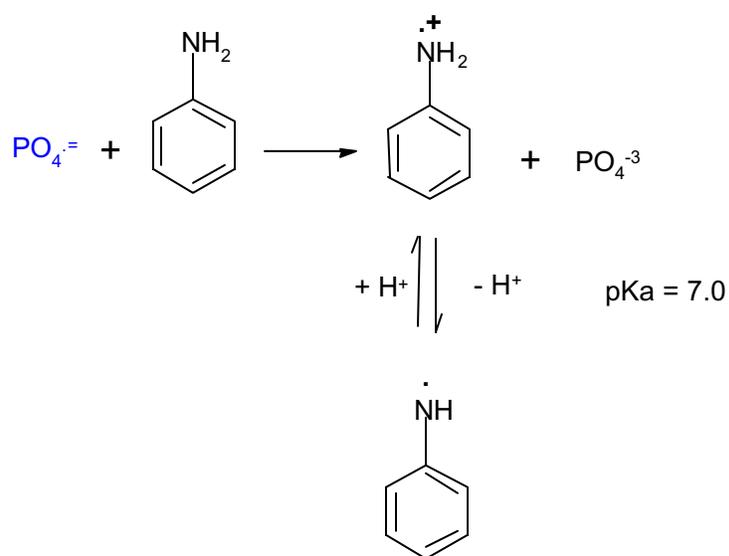
Las constantes de velocidad para las reacciones de estos radicales con *compuestos orgánicos* (metanol, etanol, 2-propanol, 2-metil-2-propanol, ion formiato, ácido acético, y glicerina) se determinaron mediante el análisis de la velocidad de decaimiento de la absorción de cada radical fosfato en presencia de cantidades crecientes de sustrato [Maruthamuthu y Neta, 1977]. Las velocidades de reacción del radical $\text{HPO}_4^{\cdot-}$ con estos sustratos son entre 4 y 10 veces mayores que las correspondientes a $\text{HPO}_4^{\cdot-}$ y $\text{PO}_4^{\cdot-}$, mientras que estos dos últimos radicales presentan velocidades de reacción del mismo orden. Las constantes de velocidad para la abstracción de H de compuestos alifáticos varia entre $\sim 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el ácido acético y el 2-metil-2-propanol hasta $\sim 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el 2-propanol y el formiato. Para algunos de estos compuestos orgánicos (metanol, etanol, 2-propanol, 2-metil-2-propanol, ácido fórmico) se observó la formación de radicales orgánicos capaces de reducir al peroxidifosfato estableciendo una reacción en cadena en la que se generan radicales fosfato. La magnitud de esta reacción en cadena depende de la sustancia orgánica en estudio y del pH. Los radicales $\text{H}_2\text{PO}_4^{\cdot}$ y $\text{SO}_4^{\cdot-}$ reaccionan por abstracción de H con constantes de velocidad menores que las del radical HO^{\cdot} (entre 10 y 1000 veces menores) pero son mucho más selectivos [Maruthamuthu y Neta, 1977].

Para las reacciones de los radicales fosfato con ácidos carboxílicos aromáticos se observaron constantes de velocidad mayores a $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, con variaciones según el estado de protonación del ácido. La presencia de grupos sustituyentes en el anillo bencénico afecta la constante de velocidad para las reacciones con $\text{H}_2\text{PO}_4^{\cdot}$ en forma comparable a las correspondientes con $\text{SO}_4^{\cdot-}$. A partir de esta observación se sugirió una similitud en el mecanismo de reacción de ambos radicales: transferencia de un electrón desde el anillo aromático al radical inorgánico [Maruthamuthu y Neta, 1977]. Sin embargo, se informó una notable diferencia en el mecanismo de reacción para $\text{SO}_4^{\cdot-}$ y $\text{HPO}_4^{\cdot-}$ con ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos [Maruthamuthu y Taniguchi, 1977]. Para las reacciones con $\text{SO}_4^{\cdot-}$ se observaron intermediarios de reacción que se identificaron como radicales fenilo, resultantes de la decarboxilación del ácido luego de una transferencia de carga del grupo carboxílico al radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Para las reacciones del radical $\text{HPO}_4^{\cdot-}$ con ácidos alifáticos mono- y di-carboxílicos se detectaron radicales producidos por abstracción de H del carbono α y con ácidos carboxílicos aromáticos no se observaron radicales tipo fenilo, indicando que la transferencia electrónica entre el radical inorgánico y el grupo carboxílico no es el mecanismo predominante en estos casos contrariamente a lo observado para el $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [Maruthamuthu y Taniguchi, 1977].

Los radicales fosfato reaccionan con aminas aromáticas, con constantes de velocidad que respetan la tendencia anteriormente descrita: $\text{H}_2\text{PO}_4^{\cdot} > \text{HPO}_4^{\cdot-} > \text{PO}_4^{\cdot-}$ [Subramanian et al.,

1986]. Para el caso de la anilina se observó la formación del radical anilinio ($pK_a = 7.0$) en su forma protonada $C_6H_5NH_2^{\cdot+}$ ($\lambda_{MAX} = 423 \text{ nm}$) y básica $C_6H_5NH^{\cdot-}$ ($\lambda_{MAX} = 300 \text{ nm}$). El mecanismo propuesto es la transferencia electrónica de la anilina al radical inorgánico como se muestra en el **Esquema I.7.1** . Sin embargo no debería descartarse la contribución de un mecanismo de abstracción de H del grupo amino.

Los productos detectados para esta reacción son azobenceno, 4-aminodifenilamina, 2-aminodifenilamina y bencidina los que se forman a partir de la recombinación de las tres estructuras resonantes de la forma desprotonada del radical anilinio [Subramanian et al., 1986].



Esquema I.7.1 Mecanismo propuesto para la reacción del radical fosfato con anilina.

I-8 Objetivos.

En las últimas décadas el uso de compuestos aromáticos se ha extendido hasta formar parte de nuestra vida cotidiana (combustibles, solventes, barnices y pinturas, agroquímicos, colorantes, etc.). Estas sustancias son tóxicas y pueden persistir por largos períodos en el ambiente por lo que pertenecen al grupo de los llamados contaminantes prioritarios.

Paralelamente, se ha incrementado visiblemente el uso de sustancias fosforadas, principalmente en la actividad agrícola y en detergentes de uso domiciliario e industrial. Este fenómeno ha superado los mecanismos naturales de reciclado de P, generando un problema ambiental de crecientes dimensiones.

Al aplicar métodos oxidativos a aguas de desecho (industrial, cloacal o domiciliario) con altas concentraciones de iones fosfato y polifosfato, la formación de radicales fosfato y polifosfato puede afectar la eficiencia del tratamiento. Por las mismas razones, la presencia de grandes cantidades de estos iones pueden afectar las vías naturales de purificación de la hidrósfera.

Dado que los compuestos aromáticos se encuentran presentes en aguas contaminadas, el estudio de la reactividad de los radicales fosfato frente a estos compuestos es de fundamental importancia para evaluar el efecto de altas concentraciones de compuestos oxofosforados sobre los procesos de depuración de aguas, tanto para la optimización de los métodos oxidativos de tratamiento como para el modelado del comportamiento químico de la atmósfera y la hidrósfera.

Los objetivos de este trabajo de tesis son presentar un estudio detallado sobre las características generales y el comportamiento cinético de los radicales fosfato y polifosfato en soluciones acuosas, sobre la reactividad de los radicales fosfato frente a sustratos orgánicos aromáticos y en comparación con otros agentes oxidantes (radicales $\text{HO}\cdot$ y SO_4^- y oxígeno singlete) y plantear una estimación del efecto de los iones fosfato en la hidrósfera.