



Capítulo

4

Oxidación de AH

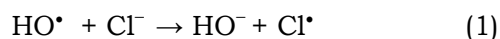
mediada por radicales inorgánicos.

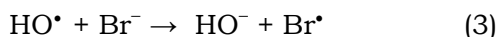
4.1.- INTRODUCCIÓN

Los procesos oxidativos avanzados (AOPs) generan como especie reactiva al radical HO^\bullet , e incluyen la irradiación con luz UV de peróxido de hidrógeno entre otros métodos. El radical HO^\bullet reacciona con una gran variedad de sustancias químicas a velocidades cercanas al límite difusional, haciendo que esta especie sea un oxidante excelente para el tratamiento de contaminantes de muy distinto tipo. Adicionalmente, los productos de reacción contienen funciones oxigenadas, lo que los hace más biodegradables [1]. Como el radical HO^\bullet es un oxidante no selectivo, en general los AOPs se aplican habitualmente a aguas relativamente puras para minimizar el consumo de los radicales por los componentes de la matriz. Sin embargo, en algunos casos estos tratamientos han sido usados o

evaluados en matrices complejas como lixiviados de rellenos sanitarios y aguas de desechos industriales [2]. Recientemente ha habido interés en la aplicación de AOPs para descontaminar concentrados de membranas de agua de desechos municipales antes de la operación de descarga [3]. Muchas de estas aguas contienen altas concentraciones de iones cloruro debido al ingreso de desechos municipales o industriales [4] y, aunque a menudo su concentración no se mide, también contienen iones bromuro porque los cloruros de grado industrial o alimenticio presentan considerables porcentajes de bromuros como impurezas.

La interacción de los radicales HO^\bullet con iones Cl^- y Br^- da lugar a las reacciones (1)-(4):





Los radicales aniones dihalogenuro $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ y $\text{Br}_2^{\bullet-}$ son intermediarios reactivos que han sido empleados extensivamente como oxidantes de un electrón, especialmente de sustratos aromáticos, ya que la oxidación por radical HO^\bullet es más compleja por la formación de aductos y por las reacciones de abstracción de H.

La fracción húmica de la materia orgánica disuelta es la principal responsable de la absorción de radiación UV-Visible y de la fotoproducción de sustratos lábiles en aguas naturales. La presencia de SH en el medio ambiente puede disminuir la efectividad de oxidantes o desinfectantes [5].

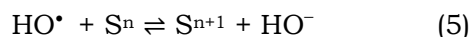
Por estas razones resulta importante el estudio cinético de las reacciones de los radicales halogenados con la materia orgánica disuelta. En este capítulo estudiamos las reacciones de los radicales HO^\bullet , Br^\bullet y $\text{Br}_2^{\bullet-}$ con AHA, como sustancia modelo de la En medios fuertemente alcalinos el radical HO^\bullet es rápidamente convertido en su base conjugada, el radical $\text{O}^{\bullet-}$:

materia orgánica disuelta. También con fines comparativos se empleó en una serie de ensayos al radical N_3^\bullet .

Radical hidroxilo.

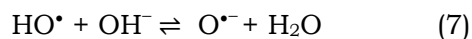
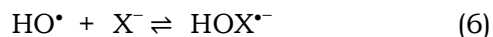
- El radical *hidroxilo* es un poderoso agente oxidante, con un potencial estándar de reducción de 2,7 V en solución ácida y 1,8 V en solución neutra.

La reacción de HO^\bullet con iones frecuentemente se representa como una transferencia electrónica simple:



donde n es la carga del ion. Es poco probable que esta reacción ocurra en un solo paso debido a la gran energía de reorganización de las moléculas de solvente involucrada en la formación del ion *hidroxilo* hidratado [6].

En su lugar, se sugiere la formación de un aducto intermediario de tiempo de vida muy corto. Este tipo de aductos se forman en las reacciones de oxidación de iones halogenuros o pseudo-halogenuros:



con $k_7 = 1,3 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{-7} = 10^8 \text{ s}^{-1}$ y $pK_a(\text{HO}^\bullet) = 11,9$ [7].

En reacciones con moléculas orgánicas el radical HO^\bullet se comporta como electrófilo, mientras que el anión radical $\text{O}^{\bullet-}$ lo hace como nucleófilo.

Por lo tanto, el radical HO^\bullet se adiciona fácilmente a enlaces insaturados, pero no ocurre lo mismo para el radical $\text{O}^{\bullet-}$. Ambas especies pueden abstraer H de enlaces CH, y esto puede resultar en la formación de productos diferentes, pero cuando el pH es elevado la principal especie reactiva es $\text{O}^{\bullet-}$, en lugar de HO^\bullet . Por ejemplo, si una molécula aromática lleva una cadena lateral alifática, el radical $\text{O}^{\bullet-}$ reacciona con esta parte de la molécula por abstracción de H, mientras que el radical HO^\bullet se adiciona preferentemente al anillo aromático. Los radicales HO^\bullet y H^\bullet tienen el mismo tipo de reacción con moléculas orgánicas, pero en la abstracción de H de enlaces CH el radical HO^\bullet es más reactivo y menos selectivo que H^\bullet , debido a que la formación del enlace H-OH es 57 kJ mol^{-1} más exotérmica que la formación del enlace H-H [6].

Las reacciones entre el radical HO^\bullet y contaminantes orgánicos ocurren principalmente por abstracción de

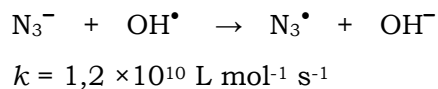
hidrógeno o adición a un anillo aromático y, generalmente, son rápidas ($k_{\text{HO}^\bullet} \sim 10^8 - 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [8]. Para moléculas orgánicas de bajo peso molecular, se sabe que la magnitud de la constante de velocidad de reacción depende del mecanismo, de las propiedades electrónicas de la molécula y de efectos estéricos [9].

En sistemas naturales y técnicos, una de las principales vías de decaimiento del radical HO^\bullet es por reacción con la materia orgánica. Dado que la materia orgánica tiene un peso molecular aparente mucho mayor que las moléculas orgánicas simples, se espera alguna dependencia adicional con la estructura tridimensional [10].

Como se describirá más adelante en este capítulo, en presencia de aniones como bromuro o azida los radicales hidroxilo generan radicales inorgánicos secundarios.

Radical azida.

- El radical N_3^\bullet puede prepararse fácilmente a partir de la oxidación del anión azida con OH^\bullet [11], mediante la siguiente reacción:

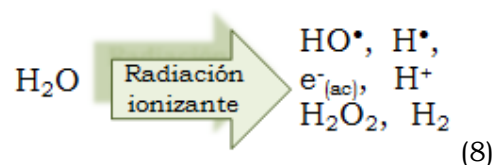


Además, tiene una banda de absorción muy estrecha a ~ 277 nm y muy poca absorción por encima de 300 nm. Esta baja absorción ofrece una importante ventaja en los estudios de radiólisis de pulso, ya que permite realizar mediciones de muchos transitorios en una región espectral donde algunos radicales tales como; $\text{Br}_2^{\bullet-}$, $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$ y $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ enmascaran las observaciones a tiempos cortos. Por ello, se puede examinar directamente la cinética del producto primario de oxidación. Otra ventaja del radical N_3^{\bullet} es su carácter no iónico. Por lo tanto, no hay dependencia de la cinética de sus reacciones con la fuerza iónica del medio. Aunque el radical OH^{\bullet} también es neutro, frecuentemente reacciona de forma simultánea a través de varias vías, como se mencionó anteriormente. De este modo, una serie de intermediarios pueden estar presentes a tiempos cortos. Por el contrario, los radicales N_3^{\bullet} parecen reaccionar, principalmente, a través de la transferencia de electrones, simplificando la química secundaria [11].

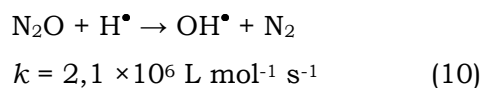
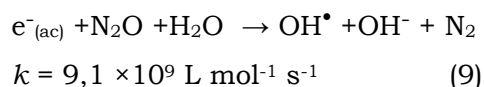
4.2.- RESULTADOS

4.2.1.- Estudio mediante radiólisis de pulso de la reacción del radical HO^{\bullet} con ácidos húmicos.

El radical HO^{\bullet} fue generado mediante la descomposición radiolítica del agua (reacción 8), al hacer incidir un haz de electrones en soluciones acuosas de AHA de concentraciones 21 y 49 mg L⁻¹ saturadas con N_2O a pH 9.



Las soluciones se saturaron en N_2O para convertir cuantitativamente los electrones hidratados, $\text{e}^-_{(\text{ac})}$ y átomos de H^{\bullet} , en HO^{\bullet} (reacciones 9 y 10), respectivamente.



La concentración de radical HO^{\bullet} generada fue de $1,33 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ (los detalles del cálculo se presentaron en el capítulo 2).

Las trazas obtenidas en los experimentos de radiólisis de pulso en presencia de AHA (ver figura 4.1) constituyen un sistema complejo. Para el análisis del mínimo número de especies intermediarias involucradas en los decaimientos observados se aplicó un programa de regresión bilineal [12].

El análisis de las matrices de absorción en función del tiempo para $t \geq 1 \mu\text{s}$ obtenidas con soluciones 21 mg L^{-1} AHA muestra que el mínimo número de especies necesarias para

reproducir los datos experimentales es tres. En la figura 4.2 se muestra que dos de ellas (**A** y **B**) ya están formadas a $t \geq 1 \mu\text{s}$ y tienen un decaimiento exponencial de pseudo primer orden. La tercera especie (**C**) se forma con la velocidad de decaimiento de la especie **B** y decae solo parcialmente en la ventana de tiempo del experimento.

Figura 4.1.- Trazas experimentales de radiólisis de pulso de soluciones acuosas de AHA 21 mg L^{-1} saturadas en N_2O a pH 9 (\blacksquare) y, trazas obtenidas del análisis bilineal (\circ) a 320 nm; 410 nm y 630 nm. **Recuadro inferior.** Análisis de residuos: diferencia entre ΔA experimentales y ΔA calculados (ΔA_{calc}) por el bilineal.

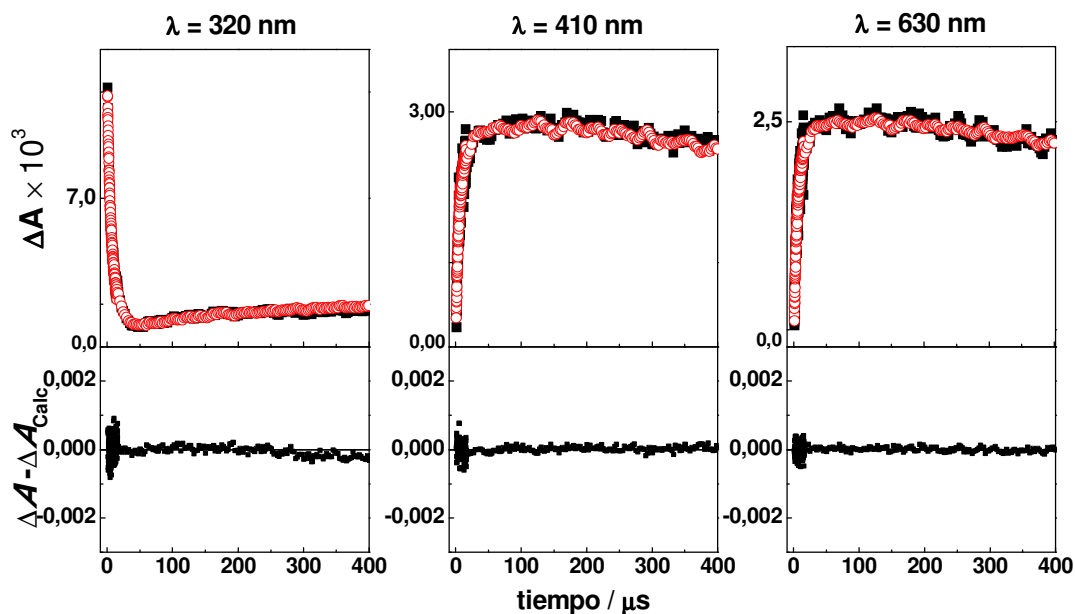
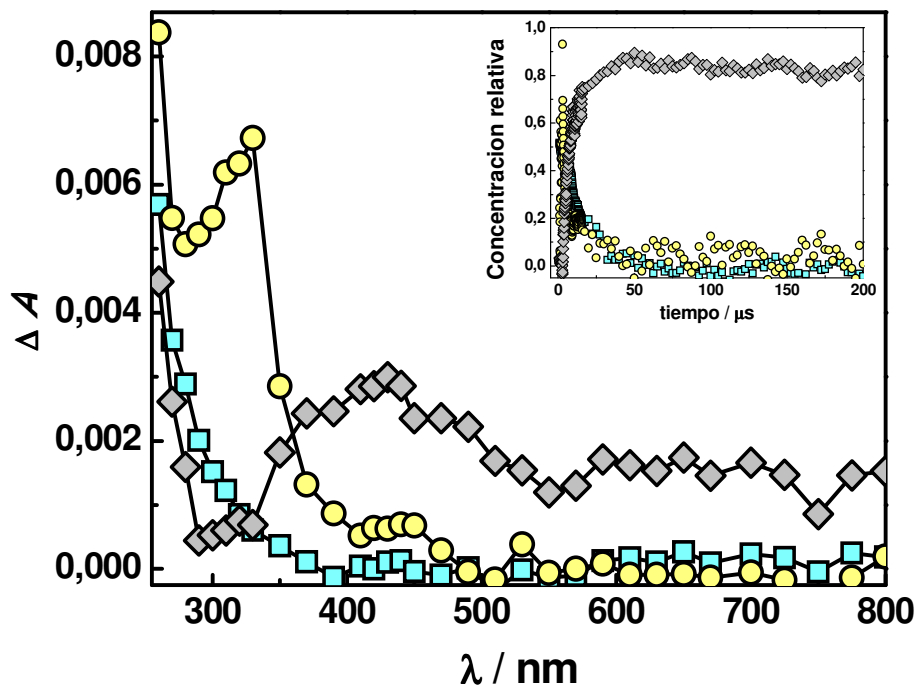


Figura 4.2.- Espectro de absorción de las especies **A** (\square); **B** (\circ) y **C** (\diamond) obtenidos del análisis bilineal de las trazas experimentales de radiólisis de pulso de soluciones acuosas de AHA 21 mg L⁻¹ saturadas en N₂O a pH 9.

Recuadro: perfil cinético obtenido del análisis bilineal para las tres especies.



En los experimentos realizados con una concentración de AHA 49 mg L⁻¹ a pH 9, solo se pudieron obtener trazas en el rango espectral de 400-800 nm debido a la alta absorción del AHA a longitudes de onda más cortas. El análisis de las trazas muestra la formación de una sola especie transitoria cuya cinética de formación y espectro de absorción son similares a los obtenidos para la especie **C**, formada a bajas concentraciones de AHA.

Para hacer una asignación de las especies **A**, **B** y **C**, las trazas

obtenidas a $\lambda > 260$ nm, para la concentración más baja de AHA (21 mg L⁻¹) fueron simuladas con un mecanismo simplificado que incluye las reacciones de la tabla 4.1. Se considera que la absorción del haz de electrones por el H₂O produce un pulso de radicales HO[•]. El valor de la concentración inicial del radical hidroxilo ($[HO^{\bullet}]_0 = 1,33 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) que se tomó fue el estimado a partir de la dosimetría con tiocianato [13]. La $[AHA]_0 = 7,72 \times 10^{-4}$ mol_{CO} L⁻¹ (mol_{CO} = moles de carbono orgánico) se expresó por mol de carbono

orgánico utilizando el contenido de carbono (44,1 %) obtenido en el capítulo 3 de esta tesis. Ambas concentraciones junto a la $[HO^{\bullet}]_0 = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ se utilizaron como parámetros iniciales para los cálculos.

A modo ilustrativo para señalar los grupos orgánicos presentes en los ácidos húmicos, se muestra el modelo de Stevenson en la figura 4.3. Como se dijo anteriormente, los AH empleados en este capítulo contienen un 44,1% de carbono, de este un 32,4% es aromático y el 23,8% de sus grupos ácidos son fenólicos. Por esto, se consideró por un lado la reacción de adición del radical HO^{\bullet} a

los grupos del tipo fenólicos (reacción 11), seguida de un mecanismo similar al presentado por Bonin y col. [14] para la reacción de HO^{\bullet} con fenol (reacciones 13-16). Las reacciones del radical HO^{\bullet} con otros grupos reactivos para dar el **intermediario I**, el cual decae en la ventana de tiempo de los experimentos fueron contempladas en las reacciones 12 y 13. Todos los valores de las constantes de velocidad fueron tomados de literatura, excepto los de las reacciones 11, 12 y 13, los cuales se variaron hasta optimizar la concordancia entre las trazas experimentales y simuladas.

Figura 4.3.- Estructura modelo del ácido húmico propuesta por Stevenson y col. [15].

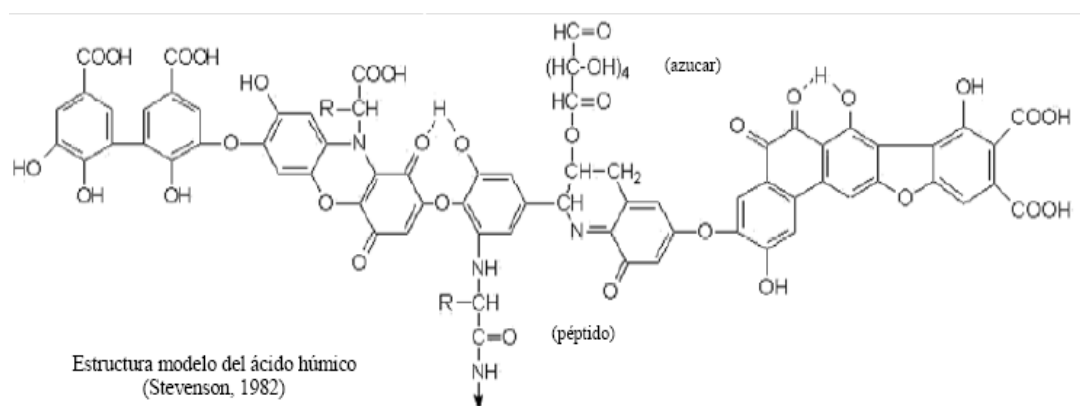
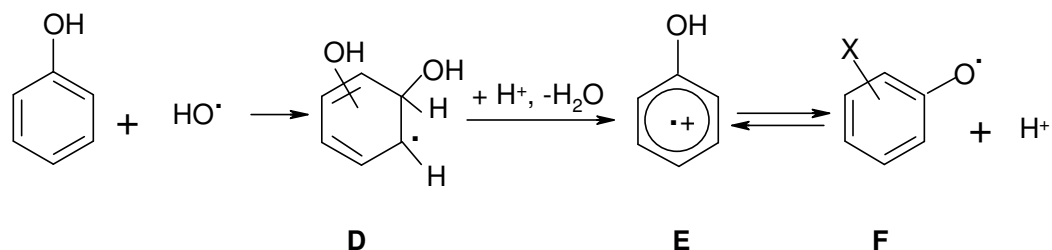


Tabla 4.1: Principales reacciones que intervienen en el decaimiento del radical HO•.

Reacciones	Constantes de velocidad	Referencia
HO• + AHA → HCHD	$k_{11} = 4,1 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (11)	(a)
HO• + AHA → producto 1	$k_{12} = 1,0 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (12)	(a)
I → producto 1	$k_{13} = 1,2 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (13)	(a)
HCHD → fenoxilo + H ₂ O	$k_{14} = 4,9 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (14)	[6]
2 HCHD → producto 2	$k_{15} = 7,9 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (15)	[14] (b)
2 fenoxilo → producto 3	$k_{16} = 7,9 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (16)	[14] (b)
HCHD + fenoxilo → producto 4	$k_{17} = 7,9 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (17)	[14] (b)
OH• + OH• → H ₂ O ₂	$k_{18} = 5,5 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (18)	[16]
OH• + HO• → O•- + H ₂ O	$k_{19} = 1,3 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (19)	[17]
O•- + H ₂ O → OH• + HO•	$k_{20} = 9,4 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (20)	[17]

(a) Valores obtenidos en este trabajo de las simulaciones de los perfiles de absorbancia.
 (b) Se tomaron los valores correspondientes a 21 °C.

Esquema 4.1.- Adición de radicales HO• a fenoles. **D:** HCHD radical derivado del fenol; **E:** Radical catión del fenol; **F:** Radical fenoxilo del fenol.



Los valores de las constantes de velocidad de las reacciones del radical HO• con el AHA utilizados en las simulaciones que mejor ajustaron los resultados experimentales fueron $k_{11} = 4,1 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k_{12} =$

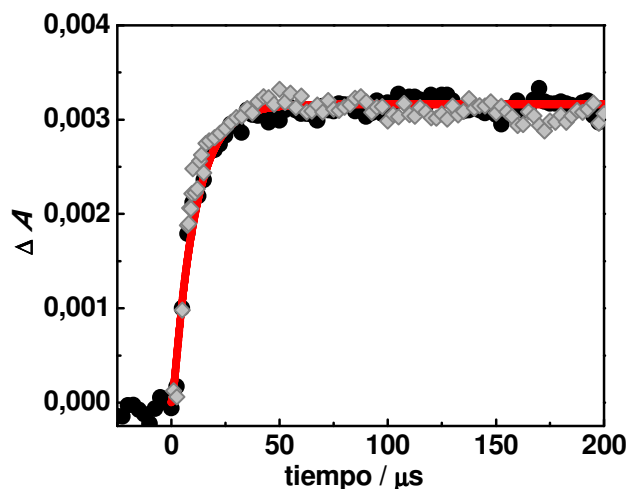
$1,0 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Se observó que con valores de k_{11} menores o mayores a $(4,1 \pm 0,1) \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ no fue posible simular los decaimientos experimentales.

- *Reacción del radical HO• con aromáticos.*

La eficiencia de un agente oxidante no necesariamente depende exclusivamente de su potencial redox. Por ejemplo, el radical hidroxilo, a pesar de ser un poderoso agente oxidante, por lo general no reacciona por transferencia de electrones, en su lugar da reacciones de adición [18], como se mencionó en la introducción de este capítulo. Este comportamiento en general se debe a la estabilización del aducto de adición. La adición de radicales HO• a fenoles da lugar a los radicales hidroxiciclo-hexadienilo (**HCHD, D**), como se muestra en el esquema 4.1

para el fenol. La conversión del **HCHD (D)** en radical catión (**E**) es catalizada por ácido y, aunque este proceso es muy rápido en soluciones ácidas, resulta mucho más lento en soluciones básicas. Es decir, se lleva a cabo en algunos microsegundos [19,20,21]. El radical catión es entonces deprotonado con una barrera de energía muy baja [22,23,24], dando lugar al radical fenoxilo (**F**). En presencia de pequeñas cantidades de agua los radicales cationes de fenoles no se detectan y el radical fenoxilo es la única especie transitoria observada [25].

Figura 4.4. Traza experimental obtenida por radiólisis de pulso a 410 nm para soluciones acuosas de AHA 21 mg L⁻¹ saturadas en N₂O a pH 9 (●); perfil cinético obtenido del análisis bilineal para la especie **C** (◇) y la línea sólida (roja) corresponde a la simulación de los datos experimentales.



Los radicales fenoxilo tienen un máximo de absorción a ~ 300 nm y uno menos intenso en torno a 400 nm, presentan una cinética de decaimiento de segundo orden y no reaccionan con el oxígeno molecular [26]. Sin embargo, si un grupo fenólico está deprotonado, la reacción del oxígeno con el radical anión se vuelve perceptible [27].

- *Asignación de las especies **A**, **B** y **C**.*

El AHA contiene un 44,1 % de carbono y de éste el 32,4% es aromático. Esto implica que la especie **B** podría tener una importante contribución de radicales del tipo hidroxiciclo-hexadienilo (**HCHD**), $\lambda_{\text{máx}} = 280\text{-}330$ nm [28], que resultan de la adición del radical HO^\bullet a los anillos aromáticos.

Los radicales **HCHD** de anillos aromáticos del tipo fenólicos por pérdida de agua dan lugar a radicales fenoxilo (ver esquema 4.1), que en el caso de tratarse de anillos con dos o más grupos OH reciben el nombre de radicales semiquinona, con absorción a $\lambda > 400$ nm [29]. Estos últimos radicales podrían asignarse a la especie **C**.

La especie **A** obtenida del análisis bilineal, se asigna al **intermediario I** que se genera por reacción de HO^\bullet

con AHA (reacción 12), el cual decae para dar el producto 1 (reacción 13).

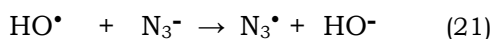
Para confirmar el mecanismo propuesto, los perfiles de concentración simulados para el radical fenoxilo se convirtieron a absorbancia a 410 nm con el valor de $\epsilon_{410} = 1360 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ que corresponde al coeficiente de extinción molar para fenoxilos de galato (compuesto modelo de húmicos) [29]. Se compararon los decaimientos simulados con los experimentales, observándose una buena concordancia entre ellos, figura 4.4. A 410 nm solo se consideró la contribución de fenoxilos (asociados a la especie **C** en el análisis bilineal) en la absorción ya que la de los radicales del tipo **HCHD** (asociados a la especie **B**) y los radicales asociados a la especie **A** es mucho menor. Ver figura 4.2.

En la figura 4.4 se muestra también que la traza experimental obtenida por radiólisis de pulso a 410 nm para soluciones acuosas de AHA 21 mg L⁻¹ saturadas en N₂O a pH 9 coincide con el comportamiento cinético obtenido del análisis bilineal para la especie **C**.

4.2.2.- Estudio mediante radiólisis de pulso de la reacción del radical N_3^\bullet con ácidos húmicos.

Los radicales N_3^\bullet fueron generados a partir de la interacción de un haz de electrones con soluciones acuosas de NaN_3 0,1 mol L^{-1} a pH 9, saturadas en N_2O y en presencia de AHA en la concentración de 21 mg L^{-1} .

Como se mencionó en la sección 4.2.1 de esta tesis, en soluciones saturadas de N_2O y a pH 9 el principal producto de la radiólisis del agua es el radical HO^\bullet , el cual en presencia del anión azida reacciona rápidamente para dar el radical N_3^\bullet , de acuerdo a la siguiente reacción:



$$k = 1,2 \times 10^{10} \text{ mol } L^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La concentración de radical N_3^\bullet generada fue de $1,08 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} (los detalles del cálculo se presentaron en el capítulo 2).

Las figuras 4.5 y 4.6 muestran las trazas obtenidas a 280 y 410 nm, respectivamente.

Las trazas experimentales a 280 y 410 nm fueron simuladas con el mecanismo simplificado que se muestra en la tabla 4.2. Para ello, se considera que en las condiciones de nuestros experimentos la absorción del haz de electrones por la solución

produce rápidamente radicales N_3^\bullet . El valor de concentración inicial del radical azida, fue el estimado a partir de la dosimetría de tiocianato. Este valor junto a la $[AHA]_0 = 7,72 \times 10^{-4}$ mol_{CO} L^{-1} se utilizaron como parámetros iniciales para los cálculos.

En el mecanismo se considera la recombinación de los radicales azida (reacción (22) de la tabla 4.2), la transferencia de electrones de los AHA a los radicales azida, seguida de una hidrólisis de catálisis alcalina del radical HCHD (ver reacciones 23 y 24 de la tabla 4.2) y de un mecanismo similar al presentado por Alfassi y col. [11] para las reacciones del radical azida con compuestos aromáticos.

La formación del radical N_6^\bullet es despreciable en nuestras condiciones experimentales [11].

Las constantes de velocidad de las reacciones 22 y 24-28 fueron tomadas de la literatura, mientras que para la reacción 23, su valor se fue variando hasta optimizar la concordancia entre las trazas simuladas y las experimentales.

Los perfiles de concentración simulados a 280 nm se convirtieron en absorbancia (figura 4.5), teniendo en cuenta que las principales especies que absorben a

Tabla 4.2: Principales reacciones que intervienen en el decaimiento del radical N_3^\bullet .

Reacciones	Constantes de velocidad	Referencia
$N_3^\bullet + N_3^\bullet \rightarrow 3N_2$	$k = 4,4 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (22)	[11]
$N_3^\bullet + \text{AHA} \rightarrow \text{AHA}^{+\bullet} + N_3^-$	$k = 1,1 \times 10^7 \text{ L mol}_{\text{CO}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (23)	(a)
$\text{AHA}^{+\bullet} + \text{HO}^- \rightarrow \text{HCHD}$	$k = 1 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (24)	[6]
$\text{HCHD} \rightarrow \text{fenoxilo} + \text{H}_2\text{O}$	$k = 4,9 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (25)	[6]
$2\text{HCHD} \rightarrow \text{producto 2}$	$k = 7,9 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (26)	[14]
$2\text{fenoxilo} \rightarrow \text{producto 3}$	$k = 7,9 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (27)	[14]
$\text{HCHD} + \text{fenoxilo} \rightarrow \text{producto 4}$	$k = 7,9 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (28)	[14]

(a) Valor obtenido en este trabajo a partir de las simulaciones de los perfiles de absorbancia.

Figura 4.5.- Traza experimental obtenida por radiólisis de pulso a 280 nm para soluciones acuosas de NaN_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 9, saturadas en N_2O y en presencia de AHA en la concentración de 21 mg L^{-1} (●) y la simulación de los datos experimentales (○).

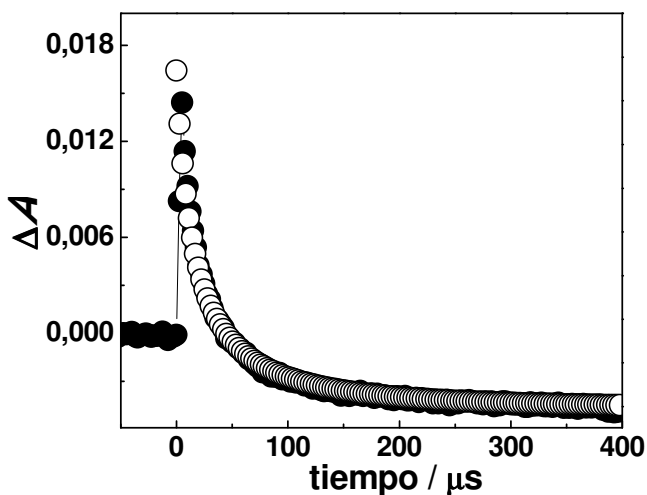


Figura 4.6.- Traza experimental obtenida por radiólisis de pulso a 410 nm para soluciones acuosas de NaN_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 9, saturadas en N_2O y en presencia de AHA en la concentración de 21 mg L^{-1} (●) y la simulación de los datos experimentales (○).

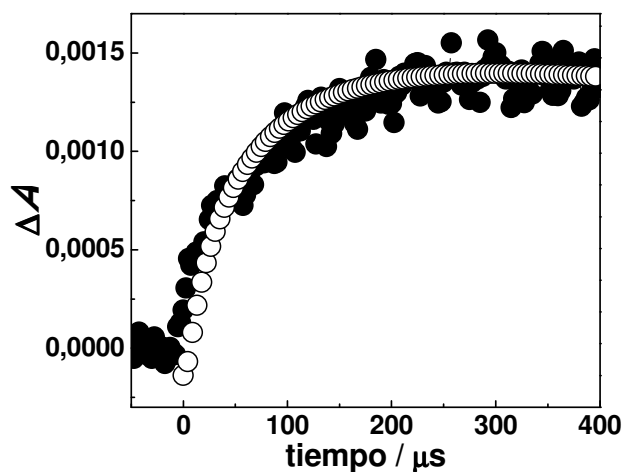
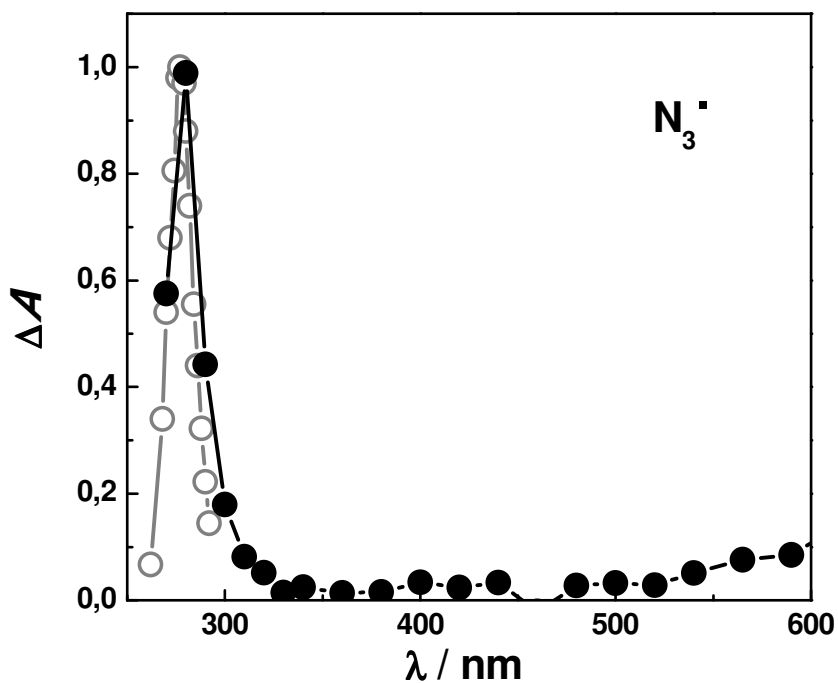


Figura 4.7.- Espectro del cambio de absorción para el radical N_3^\bullet , $\lambda_{\text{max}} = 277 \text{ nm}$, obtenido por radiólisis de pulso. (○) Datos reportados en bibliografía [30]. (●) Datos obtenidos 2 μs después del pulso de electrones para una solución acuosa de NaN_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 9, saturada en N_2O , en presencia de 21 mg L^{-1} AHA.



esta longitud de onda son el radical azida, el HCHD, el radical fenoxilo y el AHA, con los valores de ϵ_{280} de 1400 L mol⁻¹ cm⁻¹ [30], 1200 L mol⁻¹ cm⁻¹ [28], 3500 L mol⁻¹ cm⁻¹ [29] y 630 L mol⁻¹ cm⁻¹, respectivamente. Como se ve hay una buena concordancia entre los perfiles experimentales y los simulados.

El máximo de absorción para el radical N₃[•] ha sido reportado a ~ 277 nm [11]. A 280 nm la principal contribución en la absorbancia a tiempos cortos después del pulso se debe al radical N₃[•] (tal como se muestra en la figura 4.7). Esto indica que una fracción de este radical aún se encuentra presente en el sistema de reacción en la ventana de tiempo utilizada en nuestros experimentos.

Los perfiles de concentración simulados para el radical fenoxilo se convirtieron a absorbancia a 410 nm con el valor de $\epsilon_{410} = 1360$ L mol⁻¹ cm⁻¹ que corresponde al coeficiente de extinción molar para fenoxilos de galato [29] y, se compararon los decaimientos simulados con los experimentales, observándose una buena concordancia entre ellos, figura 4.6.

El valor para la constante de velocidad k_{23} obtenido de la simulación de las trazas es 1,1×10⁷ L mol⁻¹ s⁻¹. Este valor es del orden de los datos reportados en literatura en

las determinaciones de constante de velocidad para la reacción del radical N₃[•] con compuestos aromáticos [11].

4.2.3.- Estudio mediante laser flash-fotólisis de las reacciones de los radicales Br₂^{•-} / Br[•] con ácidos húmicos.

Para generar el radical SO₄^{•-} se irradiaron soluciones acuosas de Na₂S₂O₈ 5×10⁻² mol L⁻¹ con luz UV; $\lambda^{exc} = 266$ nm (reacción 28, tabla 4.3). En presencia de NaBr 10⁻² mol L⁻¹ no se observó la señal a 450 nm característica del radical SO₄^{•-}, ya que los iones Br⁻ presentes en las soluciones se oxidaron con el radical sulfato para dar átomos de bromo (reacción 30, tabla 4.3). Esta reacción posee una constante de velocidad de 3,5×10⁹ L mol⁻¹ s⁻¹[31].

Los átomos de bromo reaccionan reversiblemente con los iones bromuro para dar el ion radical Br₂^{•-}, reacciones 31 y 32 con constantes de velocidad 1,2×10¹⁰ L mol⁻¹ s⁻¹ y 1,9×10⁴ s⁻¹ [32], respectivamente.

Experimentos resueltos en el tiempo con soluciones de NaBr 10⁻² mol L⁻¹ y Na₂S₂O₈ 5×10⁻²mol L⁻¹ muestran la formación de especies transitorias con un máximo de absorción a 360 nm, cuyo espectro concuerda con el

publicado para el radical $\text{Br}_2^{\bullet-}$ [30], como se muestra en la figura 4.8.

Para las condiciones utilizadas en estos experimentos y con el valor de la constante de equilibrio para las reacciones 31 y 32, la contribución de los átomos de bromo en la absorción a 360 nm puede

despreciarse, ya que el Br^\bullet presenta un máximo de absorción a 275 nm con un $\epsilon_{275} = 2900 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y, el $\text{Br}_2^{\bullet-}$ tiene un $\lambda^{\text{máx}} = 360 \text{ nm}$ con $\epsilon_{360} = 9900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y ambos espectros de absorción prácticamente no se solapan [30].

Tabla 4.3: Principales reacciones que intervienen en la formación y decaimiento del radical $\text{Br}_2^{\bullet-}$.

Reacciones	Constantes de velocidad
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + h\nu \rightarrow 2 \text{SO}_4^{\bullet-}$	(29)
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}^\bullet + \text{SO}_4^{2-}$	$k = 3,5 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (a) (30)
$\text{Br}^\bullet + \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2^{\bullet-}$	$k = 1,2 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (a) (31)
$\text{Br}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{Br}^\bullet + \text{Br}^-$	$k = 1,9 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ (a) (32)
$\text{Br}_2^{\bullet-} + \text{Br}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{Br}_3^- + \text{Br}^-$	$2,4 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (a) (33)
$\text{Br}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BrOH}^\bullet + \text{H}^+$	$k = 1,36 \text{ s}^{-1}$ (a) (34)
$\text{Br}^- + \text{HO}^\bullet \rightleftharpoons \text{BrOH}^{\bullet-}$	$k = 1,1 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (a) (35)
$\text{BrOH}^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Br}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$k = 1,06 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (a) (36)
$\text{BrOH}^\bullet + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2^{\bullet-} + \text{HO}^\bullet$	$k = 1 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (a) (37)
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{SO}_4^{2-}$	$k = 8,3 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (a) (38)
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{SO}_4^{\bullet-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{\bullet-} + \text{SO}_4^{2-}$	$k = 1,2 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (a) (39)
$\text{Br}^\bullet + \text{AHA} \rightarrow \text{Productos}$	$k = 6,3 \times 10^7 \text{ L mol}_{\text{CO}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (b) (40)
$\text{Br}_2^{\bullet-} + \text{AHA} \rightarrow \text{Productos}$	$k = 5,6 \times 10^6 \text{ L mol}_{\text{CO}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (b) (41)
$\text{OH}^\bullet + \text{AHA} \rightarrow \text{producto 1} + \text{HCHD}$	$k = 5,1 \times 10^8 \text{ L mol}_{\text{CO}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (c) (42)

(a) NDRL-NIST Solution Kinetics Database. ©NIST, 2002. <http://kinetics.nist.gov/solution/>

(b) Valores obtenidos en este trabajo a partir de las simulaciones de los perfiles de absorbancia a 360 nm.

(c) Valor obtenido en la sección 4.2.1 de esta tesis.

Figura 4.8.- Espectro del cambio de absorción para el ion radical $\text{Br}_2^{\bullet-}$, $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$, obtenido por LFP ($\lambda^{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$). (●) Datos reportados en bibliografía. (●) Datos obtenidos en este trabajo para una solución acuosa $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ Br}^-$ y $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ S}_2\text{O}_8^{2-}$, $T = 299 \text{ K}$.

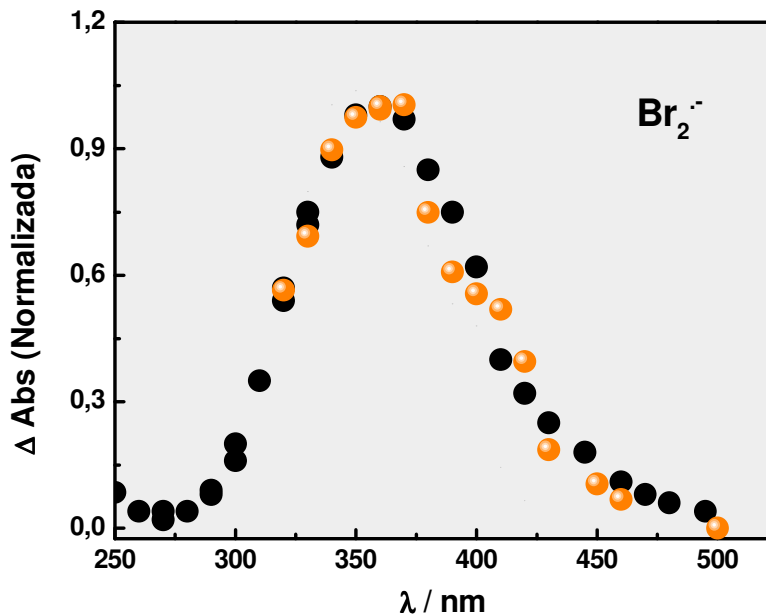
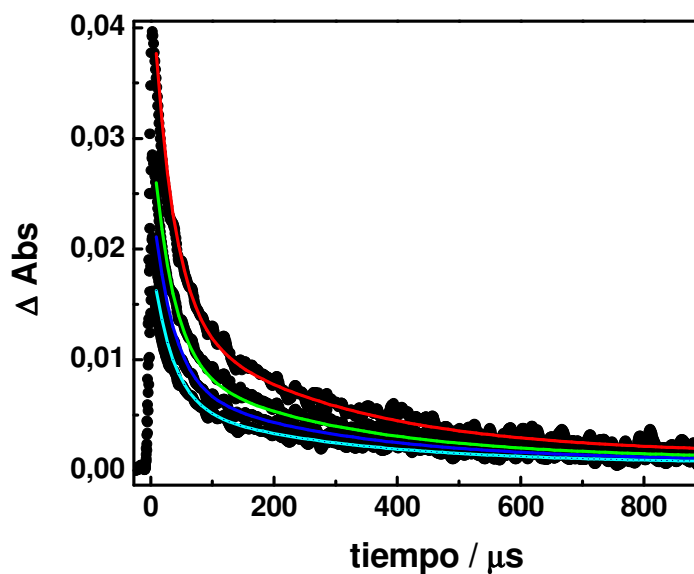


Figura 4.9.- Decaimiento a 360 nm de la especie transitoria obtenida por LFP de una solución acuosa $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ Br}^-$ y $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ S}_2\text{O}_8^{2-}$ en ausencia de AHA (rojo), en presencia de 4 mg L^{-1} de AHA (verde), 8 mg L^{-1} de AHA (azul) y 12 mg L^{-1} de AHA (celeste) a 299 K . Las líneas sólidas corresponden a las simulaciones de los datos experimentales.



Para estudiar la influencia de los AH en el comportamiento cinético de la especie $\text{Br}_2^{\bullet-}$ se adicionaron a la solución diferentes cantidades de AHA, obteniendo concentraciones en el rango de 4 mg L^{-1} a 12 mg L^{-1} en AHA, para las cuales: $A^{266}(\text{AHA}) \ll A^{266}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$.

Las principales reacciones que tienen lugar en el decaimiento del radical $\text{Br}_2^{\bullet-}$ son: las reacciones reversibles 31 y 32, la recombinación de $\text{Br}_2^{\bullet-}$, reacción 33 [33] y el conjunto de reacciones de los radicales $\text{Br}^{\bullet}/\text{Br}_2^{\bullet-}$ con el solvente y los iones hidroxilo [34], reacciones 34 a 37, que se listan en la tabla 4.3.

También se consideran las reacciones del radical sulfato con los iones HO^- del medio (reacción 38) y con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (reacción 39).

De acuerdo a este mecanismo, las reacciones de Br^{\bullet} y $\text{Br}_2^{\bullet-}$ con agua generan radicales HO^{\bullet} . Por lo tanto, la reacción de HO^{\bullet} con AHA se consideró en el mecanismo planteado y se incluye en la reacción 42 de la tabla 4.3.

Para confirmar este mecanismo se realizaron simulaciones de los perfiles de absorbancia a 360 nm obtenidos a una temperatura de 299 K con diferentes concentraciones de AHA en el mismo intervalo que el experimental. Se consideraron las

reacciones 30 a 42. La concentración inicial del radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ se estimó de ensayos en idénticas condiciones en ausencia de iones bromuro y con el ϵ del radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ a 450 nm ($1650 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, [35]). Los perfiles de concentración simulados para el ion radical $\text{Br}_2^{\bullet-}$ se convirtieron a absorbancia con el valor de $\epsilon_{360} = 9900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [30] y se compararon los decaimientos simulados con los experimentales, observándose una buena concordancia entre ellos, figura 4.9.

4.3.- DISCUSIÓN

El valor de la suma de las constantes k_{11} y k_{12} ($k_{11} + k_{12} = 5,1 \times 10^8 \text{ M}_{\text{CO}}^{-1} \text{ s}^{-1}$) obtenido en esta tesis concuerda con los datos reportados en literatura en las determinaciones de constante de velocidad de reacciones del radical HO^{\bullet} con sustancias húmicas (ver tabla 4.4).

Para reacciones del radical HO^{\bullet} con moléculas de gran tamaño y con grupos aromáticos, las constantes de velocidad publicadas varían en un orden de magnitud ($10^7 - 10^8 \text{ L mol}_{\text{CO}}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [5]. Este radical reacciona con los sitios reactivos de

Tabla 4.4: Valores de constante de velocidad para la reacción del radical HO• con sustancias húmicas reportados en literatura.

Método	k [$s^{-1}M_c^{-1}$]	Comentarios	Referencias
Radiólisis de pulso de electrones y, basada en la cinética competitiva	$(1,2 - 12,0) \times 10^8$	HO• y tres muestras de MO natural HO• y tres muestras de MO de efluentes	[36]
Radiólisis de pulso de electrones	$2,23 \times 10^8$	HO• y materia orgánica natural (ácidos fúlvicos Suwannee River y otros ácidos húmicos)	[37]
Radiólisis de pulso de electrones	$3,24 \times 10^8$	HO• y ácidos fúlvicos Suwannee River	[1]
Radiólisis de pulso de electrones	$2,28 \times 10^8$	HO• y ácidos húmicos	[1]
Basada en la cinética competitiva de ozono	$3,6 \times 10^8$	HO• y materia orgánica natural (ácidos fúlvicos de diferentes orígenes)	[5]

moléculas grandes con constantes de velocidad limitadas difusionalmente. Estas moléculas se pliegan sobre sí mismas bloqueando algunos sitios, por lo que las constantes de velocidad observadas son menores a las esperadas para el número de sitios reactivos presentes [5].

El ácido gálico tiene valores de pK_a de 4,4; 8,2; 10,7 y 13,1 [38] y ha demostrado ser un buen modelo del comportamiento de las SH [39, 40, 41].

Como la naturaleza compleja de las SH dificulta la detección y caracterización de intermediarios o

productos de reacción, con fines comparativos Caregnato y col. [29] estudiaron las reacciones del radical $SO_4^{\bullet-}$ en soluciones de ácido gálico a pH 3,1 y 5,6, donde las principales especies presentes son el ácido gálico (AG) y su base conjugada el anión galato (G^-), respectivamente. Los valores de constantes de velocidad se presentan en la tabla 4.5. En base a la cinética de decaimiento independiente de la presencia de oxígeno y a los espectros de absorción obtenidos, los radicales orgánicos formados como intermediarios de reacción fueron

asignados a los correspondientes radicales fenoxilo generados por abstracción de H de los fenoles por el radical anión sulfato.

Dwibedy y col. [42] investigaron la reacción del ácido gálico/galato con los radicales HO• / O•-, N₃• y Br₂•- a diferentes valores de pH, quienes observaron también la formación de radicales fenoxilo (ver tabla 4.5).

Se puede decir que la reactividad de los radicales inorgánicos con ácido gálico sigue una tendencia similar que con AHA. Las constantes de velocidad para la reacción con

radicales Br₂•-, SO₄•- y N₃• fueron entre uno y dos órdenes de magnitud menores que aquellas con HO•.

Para la desactivación total de oxígeno singlete por ácido gálico en D₂O y en condiciones en las que los grupos fenólicos se encuentran no disociados (pD = 7) la constante de velocidad publicada es de $k_t = 2,6 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [43], aproximadamente un orden menor que las mostradas en la tabla

Tabla 4.5: Parámetros espectrales y cinéticos para las reacciones del ácido gálico / galato con radicales inorgánicos. Constantes de velocidad de reacción para el AHA con diferentes radicales inorgánicos.

Radical	E°(V) vs ENH	λ_{max} nm	ϵ_{max} M ⁻¹ cm ⁻¹	Ácido húmico Aldrich		Ácido gálico / galato		
				pH	k L molCO ⁻¹ s ⁻¹	pH	k L mol ⁻¹ s ⁻¹	λ_{max} nm
HO•	1,8	188	540	9	5,1 10 ⁸	9,7	1,2 10 ¹⁰ (c)	340, 420
N ₃ •	1,7	277	1400	9	(1,1 ± 0,2) 10 ⁷	9,7	3,3 10 ⁹ (c)	330, 400
Br ₂ •-	1,7	360	9900	5,5	(5,6 ± 0,5) 10 ⁶	6,8	3,3 10 ⁹ (c)	310, 400
Br•	2,0	275	2900	5,5	(6,3 ± 0,5) 10 ⁷			
Cl ₂ •-	2,1	340	8800		6,7 10 ⁶ (b)	0	1,62 10 ⁹ (c)	300, 360-400
Cl•	2,6				1,8 10 ⁸ (b)			
SO ₄ •-	2,4	450	1650	4	> 6 10 ⁶ (a)	3,1 5,6	5,4 10 ⁸ (a) 2,46 10 ⁹ (a)	

(a) Esta cota inferior fue calculada a partir del valor publicado por David Gara y col. [44] y los valores de C (44,1 %) y MW (3641 g mol⁻¹) obtenidos en el Capítulo 3 de esta Tesis.

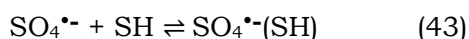
(b) Calculadas a partir del valor publicado por Caregnato y col. [29] y los valores de %C y MW del Capítulo 3 de esta Tesis.

(c) Valores publicados por Dwibedy y col. [42].

4.5 para los radicales inorgánicos.

La correspondiente constante de velocidad para la desactivación de oxígeno singlete por AHA en condiciones de pD ~ 8,5 en las que los grupos fenólicos se hallan mayoritariamente no disociados ($1.6 \times 10^6 \text{ L molCO}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [45] también es menor que las mostradas en la tabla 4.5 para los radicales inorgánicos.

Es interesante destacar que de la lista de radicales inorgánicos que aparecen en la tabla 4.5 solamente se observó una interacción reversible con AHA para el radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ [44]. Este comportamiento también fue publicado para la interacción del radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ con otras SH [44,46], reacción (43).



donde $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y $\text{SO}_4^{\bullet-}(\text{SH})$ representan al radical sulfato libre (según el esquema 1.2 en la fase acuosa mayoritaria) y asociado a las SH (en la microfase de la materia orgánica), respectivamente.

La falta de evidencia de la existencia de una interacción reversible entre AHA y los radicales halogenados que figuran en la tabla 4.5 puede deberse a que a bajas concentraciones de ion haluro ($\text{X} = \text{Cl}^-$ o Br^-) el equilibrio $\text{X}^{\bullet} + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{X}_2^{\bullet-}$ se halla desplazado hacia

la izquierda, es decir hacia la formación de radicales X^{\bullet} de reducidos tiempos de vida y, en consecuencia, caminos libres medios no suficientemente largos como para posibilitar la difusión entre dos entornos químicos diferentes, tal como se postula para el radical sulfato [44]. Para concentraciones de iones haluro altas, el equilibrio se desplaza hacia la formación de los radicales aniones $\text{X}_2^{\bullet-}$ cuya principal vía de decaimiento es la recombinación, no pudiendo competir otros procesos como la distribución en dos entornos químicos distintos. Por estas razones, la interacción reversible de los iones $\text{X}^{\bullet} / \text{X}_2^{\bullet-}$ con las sustancias húmicas no resultaría favorable.

Sobre la base del corto camino libre medio esperado para los radicales HO^{\bullet} también puede justificarse la no reversibilidad de la reacción entre estos radicales y las sustancias húmicas.

En el caso del radical azida su tiempo de vida y, en consecuencia, su camino libre medio podría posibilitar la observación de su interacción reversible con AHA. Sin embargo, en las condiciones de los experimentos de radiólisis de pulso la concentración de AHA (21 mg L^{-1}) es mucho más alta que las empleadas en los ensayos de flash-

fotólisis convencional realizados con radical sulfato ($\leq 0.4 \text{ mg L}^{-1}$) [44, 46] por lo que en el caso de existir el proceso reversible, este estaría completamente desplazado hacia el radical asociado con la materia orgánica.

4.4.- CONCLUSIONES

El mecanismo propuesto para la reacción del radical hidroxilo con las sustancias húmicas implica la competencia de los contaminantes y las sustancias húmicas por los radicales oxidantes durante los procesos oxidativos avanzados (AOPs). Del análisis bilineal de los datos experimentales se postula la

formación de radicales del tipo hidroxiciclo-hexadienilo (**HCHD**) y fenoxilo como intermediarios de reacción. Una buena concordancia entre las simulaciones cinéticas por computadora con las trazas experimentales, confirman el mecanismo propuesto.

También podemos concluir a partir de lo expuesto en este capítulo que los radicales Cl^\bullet y Br^\bullet presentan constantes de velocidad frente a AHA comparables en magnitud a las de los radicales HO^\bullet , mientras que los radicales dihalogenuro $\text{Br}_2^{\bullet-}$ y $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, sulfato y azida son menos reactivos.



Referencias

1. Goldstone, J. V., Pullin, M. J., Bertilsson, S., Voelker, B. M. Reactions of hydroxyl radical with humic substances: bleaching, mineralization, and production of bioavailable carbon substrates. *Environ. Sci. Technol.* **36** (2002) 364–372
2. Grebel, J., Pignatello, J.J., and Mitchell, W.A. Effect of Halide Ions and Carbonates on Organic Contaminant Degradation by Hydroxyl Radical-Based Advanced Oxidation Processes in Saline Waters. *Environ. Sci. Technol.* **44** (2010) 6822–6828
3. Westerhoff, P.; Moon, H.; Minakata, D.; Crittenden, J. Oxidation of organics in retentates from reverse osmosis wastewater reuse facilities. *Water Res.* **43** (2009) 3992–3998
4. Weber, B.; Juanico, M. Salt reduction in municipal sewage allocated for reuse: the outcome of a new policy in Israel. *Water Sci. Technol.* **50** (2004) 17–22
5. Westerhoff, P.; Aiken, G.; Amy, G. Relationships between the structure of natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals. *Water Res* **33**(10) (1999) 2265–2276
6. NDRL-NIST Solution Kinetics Database. ©NIST, 2002. <http://kinetics.nist.gov/solution/>
7. M.C. Gonzalez and D.O. Mártire. Kinetics of $O_2^{\cdot-}$ and $O_3^{\cdot-}$ in alkaline aqueous solutions of hydrogen peroxide. *Int. J. Chem. Kinet.* **29** (1997) 589–597
8. Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., Ross, A. B., Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atom and hydroxyl radicals (OH^{\cdot}/O^{\cdot}) in aqueous solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17** (1988) 513–886
9. Minakata, D., Li, K., Westerhoff, P., Crittenden, J., Development of a Group Contribution Method To Predict Aqueous Phase Hydroxyl Radical (HO^{\cdot}) Reaction Rate Constants. *Environ Sci Technol.* **43** (16) (2009) 6220–6227
10. Dong, M. M., Mezyk, S. P., Rosario-Ortiz, F. L., Reactivity of effluent organic matter (EfOM) with hydroxyl radical as a function of molecular weight. *Environ Sci Technol.* **44** (15) (2010) 5714–5720
11. Alfassi, Zeev B. y Schuler, Robert H. Reaction of azide radicals with aromatic compounds. Azide as a selective oxidant. *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 3359–3363
12. San Roman, E.A. y Gonzalez, M. C. Analysis of spectrally resolved kinetic data and time-resolved spectra by bilinear regression. *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 3532–3536
13. Feliz, M. R., Ferraudi, G. Charge-Transfer Processes in (4-Nitrobenzoate)Re(CO)₃(azine)₂ Complexes. Competitive Reductions of 4-Nitrobenzoate and Azine in Thermally and Photochemically Induced Redox Processes. *Inorg. Chem.* **37** (11) (1998) 2806–2810
14. Bonin, J., Janik, I., Janik, D. and Bartels, D. Reaction of the Hydroxyl Radical with Phenol in Water Up to Supercritical Conditions. *J. Phys. Chem. A.* **111** (2007) 1869–1878
15. Stevenson F. J. 1994. Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions. 512 páginas. John Wiley and Sons: Nueva York, USA.

- 16.** Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **17** (1988) 513-886
- 17.** Zehavi, D., Rabani, J. Pulse radiolytic investigation of O_{aq}^- radical ions. *J. Phys. Chem.* **75** (1971) 1738-1744.
- 18.** Steenken, S. -One Electron Redox Reactions between Radicals and Organic Molecules. An Addition/ Elimination (Inner-Sphere) Path, in *Top. Curr. Chem.*, Vol. 177, Electron Transfer II, Ed. J. Mattay, Springer, Berlin 1996, p. 125.
- 19.** Holcman, J., Sehested, K. J. Anisole radical cation reactions in aqueous solution. *Phys. Chem.* **80** (1976) 1642-1644
- 20.** Mohan, H., Mittal, J. P. *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 6519, H. Mohan, J. P. Mittal, J. Phys. Chem. A, **103** (1999) 379, H. Mohan, J. P. Mittal, *Chem. Phys. Lett.* **235** (1995) 444.
- 21.** Kciuk, G., Mirkowski, J., Hug, G.L., Bobrowski, K. Radiation-induced oxidation of dipeptides containing tyrosine and methionine -influence of amino acid sequence and pH. Annual Report 2005 Institute of Nuclear Chemistry and Technology. Editors: Jacek Michalik, Wiktor Smulek, and Ewa Godlewska., pp. 20-22
- 22.** Yi, M., Scheiner, S. Proton transfer between phenol and ammonia in ground and excited electronic states. *Chem. Phys. Lett.* **262** (1996) 567-572
- 23.** Dixon, W. T., Murphy, D. Determination of the acidity constants of some phenol radical cations by means of electron spin resonance. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* **72** (1976) 1221
- 24.** Bordwell, F. G., Cheng, J. P. Substituent effects on the stabilities of phenoxy radicals and the acidities of phenoxy radical cations. *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 1736
- 25.** Gadosy, T. A., Shukla, D., Johnston, L. J. Generation, Characterization, and Deprotonation of Phenol Radical Cations. *J. Phys. Chem. A.* **103** (1999) 8834-8839
- 26.** a) Dzengel, J., Theurich, J. Bahnemann, D. W. *Environ. Sci. Technol.* **33** (1999) 294; b) Merga, G., Aravindakumar, C. T., Rao, B. S. M., Mohan, H., Mittal, J. P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90** (1994) 597
- 27.** Von Sonntag, C., y Schuchmann, los radicales peroxilo HP en soluciones acuosas. En los radicales peroxilo, ZB Alfassi, ed., John Wiley & Sons, Nueva York (1997) 173-234
- 28.** Leon M. Dorfman, I. A. Taub and R. E. Bühler. Pulse Radiolysis Studies. I. Transient Spectra and Reaction-Rate Constants in Irradiated Aqueous Solutions of Benzene. *The Journal of Chemical Physics.* **36** (11) (1962) 3051-3061
- 29.** Paula Caregnato, Pedro M. David Gara, Gabriela N. Bosio, Mónica C. Gonzalez, Nino Russo, María del Carmen Michelini and Daniel O. Mártire. A Theoretical and Experimental Investigation on the Oxidation of Gallic Acid by Sulfate Radical Anions. *J. Phys. Chem. A,* **112** (2008) 1188-1194
- 30.** Hug G. L.. Optical Spectra of Nonmetallic Inorganic Transient Species in Aqueous Solution. National Standard Reference Data System, **69**. National Bureau of Standards, USA, Washington. (1981)

- 31.** Redpath, J.L., Willson, R.L. Chain reactions and radiosensitization: Model enzyme studies. *Int. J. Radiat. Biol. Relat. Stud. Phys., Chem. Me.* **27** (1975) 389 – 398
- 32.** Merenyi, G., Lind, J. Reaction mechanism of hydrogen abstraction by the bromine atom in water. *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 7872 – 7876
- 33.** Frank, A. J., Gratzel, M. y Kozak, John J. On the Reduction of Dimensionality in Radical Decay Kinetics Induced by Micellar Systems. *Journal of the American Chemical Society.* **98** (11) (1976) 3317-3321
- 34.** Klaning, U.K., Wolff, T. Laser flash photolysis of HClO, ClO⁻, HBrO, and BrO⁻ in aqueous solution. Reactions of Cl⁻ and Br⁻ atoms. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89** (1985) 243–245
- 35.** McElroy W. J. y S. J. Waygood. Kinetics of the reactions of SO₄^{•-} radicals with SO₄^{•-}, S₂O₈²⁻ and Fe⁺². *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions.* **86** (1990) 2557 - 2564
- 36.** Garrett McKay, Mei Mei Dong, Jonathan L. Kleinman, Stephen P. Mezyk and Fernando L. Rosario-Ortiz. Temperature Dependence of the Reaction between the Hydroxyl Radical and Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* **45** (16) (2011) 6932–6937
- 37.** Westerhoff, P., Mezyk, S. P., Cooper, W. J., Minakata, D. Electron pulse radiolysis determination of hydroxyl radical rate constants with Suwannee River fulvic acid and other dissolved organic matter isolates. *Environ. Sci. Technol.* **41** (13) (2007) 4640–4646
- 38.** Land, E. J. and Ebert, E. Pulse radiolysis studies of aqueous phenol. Water elimination from dihydroxycyclohexadienyl radicals to form phenoxy. *Trans. Faraday Soc.* **63** (1967) 1181
- 39.** Tipping E. (2002). Cation Binding by Humic Substances. 444 páginas. Editado por: P. G. C. Campbell, R. M. Harrison y S. J. de Mora. Cambridge University Press, Cambridge, U.K.,
- 40.** Stevenson F. J. (1994). Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions. 512 páginas. John Wiley and Sons: Nueva York, USA.
- 41.** Giannakopoulos E. , K. C. Christoforidis, A. Tsipis, M. Jerzykiewicz e Y. Deligiannakis. Influence of Pb(II) on the radical properties of humic substances and model compounds. *Journal of Physical Chemistry A* , **109** (2005) 2223 - 2232
- 42.** Dwibedy P., G. R. Dey, D. B. Naik, K. Kishore y P.N. Moorthy. Pulse radiolysis studies on redox reactions of gallic acid: one electron oxidation of gallic acid by gallic acid–OH adduct. *Physical Chemistry Chemical Physics.* **1** (1999) 1915 - 1918
- 43.** Pajares, A., Bregliani, M., Montaña, M.P., Criado, S. Massad, W., Gianotti, J. Gutiérrez, I., García N.A. Visible-light promoted photoprocesses on aqueous gallic acid in the presence of riboflavin. Kinetics and mechanism. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **209** (2010) 89–94
- 44.** David Gara, P., Bosio, G., Gonzalez, M. and Mártire, D. Kinetics of the sulfate radical-mediated photooxidation of humic substances. *Int. J. Chem. Kinet.* **40** (2008) 19–24
- 45.** Carlos, L., Pedersen, B.W., Ogilby, P.R. and Mártire, D.O. The Role of Humic Acid Aggregation on the Kinetics of Photosensitized Singlet Oxygen Production and Decay.

Photochemical & Photobiological Sciences. **10** (2011) 1080–1086

46. David Gara, P., Bosio, G., Gonzalez, M, Russo, N., Michelini, M., Pis Diez, R. and Mártire, D. A combined theoretical and experimental study on the oxidation of fulvic acid by the sulfate radical anion. *Photochem. Photobiol. Sci.* **8** (2009) 992-997