

EFFECTO DEL PH EN LA DEGRADACION DE DE DERIVADOS DEL ACIDO SALICILICO EN SISTEMAS TIPO-FENTON Y FOTO-FENTON

Bruno Federico Caram; Fernando Sebastián García Einshlag

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

bruno.caram51@hotmail.com

RESUMEN: En los sistemas tipo-Fenton el pH del medio juega un rol muy importante debido a que por encima de pH ~ 3.2 la solubilidad del Fe(III)aq decrece notablemente resultando en la pérdida de actividad catalítica. Una estrategia para evitar lo antedicho consiste en emplear sustratos capaces de complejar al Fe(III) a pHs cercanos a la neutralidad. En este contexto, se pudieron obtener las funciones de distribución de los complejos formados entre el Fe(III) y diferentes ligandos derivados del ácido salicílico y se comprobó el efecto del pH en los tiempos medios de degradación de los complejos, donde a pH=7 en presencia de luz se observaron cambios interesantes y los complejos estudiados tienen una potencial aplicación para su uso en la técnica foto-Fenton a pHs cercanos a la neutralidad.

PALABRAS CLAVE: Fenton; Ácido salicílico; Efluentes

Los sistemas tipo-Fenton se basan en la descomposición térmica del H₂O₂ catalizada por sales de Fe(III). La generación de radicales HO•, responsables de la oxidación de la materia orgánica, está mediada por la reacción entre Fe(II) y H₂O₂. El pH del medio juega un rol muy importante debido a que por encima de pH ~ 3.2 la solubilidad del Fe(III)aq decrece notablemente resultando en la pérdida de actividad catalítica. Una estrategia para evitar lo antedicho consiste en emplear sustratos capaces de complejar al Fe(III) a pHs cercanos a la neutralidad. En este contexto, es necesario el estudio de las propiedades de los complejos formados ya que estos pueden afectar la actividad catalítica en los sistemas Fenton. Además, en los sistemas foto-Fenton, el comportamiento fotoquímico de los complejos puede tener un efecto notable sobre las velocidades de reacción. En el presente trabajo se estudió en una primera etapa la complejación entre el Fe(III) y diferentes derivados del ácido salicílico. Posteriormente se analizó la influencia del pH en las cinéticas de degradación de dichos sustratos tanto en ausencia como en presencia de radiación UV-vis.

Los ensayos cinéticos en ausencia de irradiación se realizaron en reactores de 250 mL con agitación continua, en el rango de pH comprendido entre 3.0 y 7.0, a 20°C de temperatura y empleando las siguientes concentraciones iniciales: [Fe(III)]=0.15mM, [Sustrato]=1mM y [H₂O₂]= 5mM. Los sustratos utilizados fueron: ácido salicílico (2H-BA), ácido 4-hidroxisalicílico (2,4dH-BA), ácido 4-nitrosalicílico (2H4N-BA) y ácido 5-nitrosalicílico (2H5N-BA).

La formación de complejos entre Fe(III) y los sustratos se analizó por espectrofotometría UV-vis y se utilizó el programa CheaqsPro para simular los equilibrios ácido-base y de complejación.

En los experimentos en presencia de irradiación se utilizó una lámpara de arco de mercurio de media presión (Philips HPK 125 W) en un reactor de 500 ml construido con vidrio pyrex, material que absorbe completamente la radiación de longitudes de onda menores a 300 nm. El H₂O₂ absorbe en el UV hasta longitudes de onda cercanas a 300 nm, por lo tanto en los experimentos realizados en este reactor y en presencia de peróxido de hidrógeno la fotólisis del H₂O₂ puede despreciarse.

En la Figura 1 se muestran los ligandos empleados en las distintas experiencias:

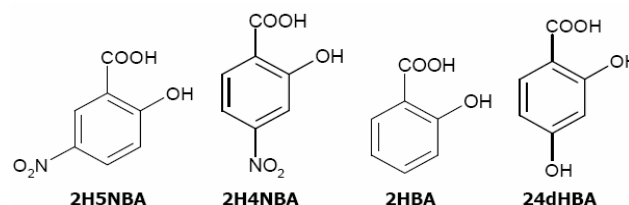


Figura 1. Estructuras de los ligandos empleados en los diferentes ensayos

En la Figura 2 se muestra la titulación en función del pH para un sistema conteniendo Fe(III)=0.15mM y 2H5NBA=1mM, donde los diferentes saltos de absorbancia corresponden a la formación de diferentes complejos a medida que aumenta el pH. Estas concentraciones se eligieron de forma de que haya un exceso de ligando respecto del catión para mantener al Fe(III) complejoado en solución en todo el rango de pH analizado ya que por encima de pH=3 el Fe(III) forma oxihidróxidos, que en una primera etapa polimerizan y posteriormente precipitan.

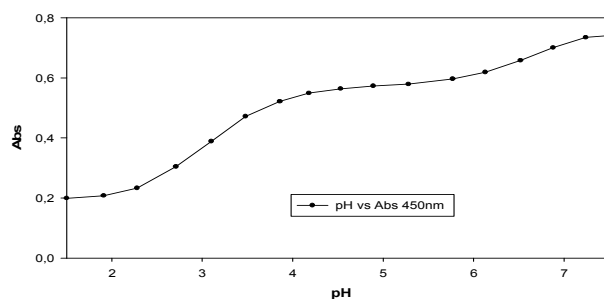
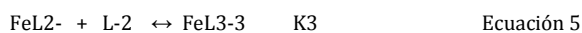
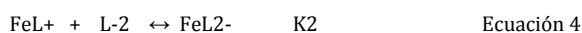
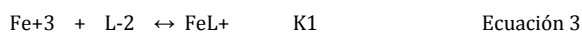
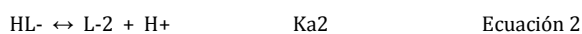
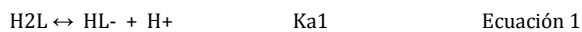


Figura 2. Perfil de absorbancia en función del pH obtenido a 20,0°C para la mezcla 0.15 mM de Fe(III) y 1 mM de 2H5NBA.

En base a este resultado (y perfiles similares para el resto de los ligandos), mediante el programa CheaqsPro se pudieron simular las funciones de distribución para los diferentes complejos de Fe(III). Se observó la formación de complejos con diferentes estequiometrías Fe(III):Ligando: 1:1, 1:2 y 1:3. A su vez se estimaron las constantes de formación de dichos complejos para lo cual se emplearon los datos de las

constantes ácido-base de los ligandos [1] y las constantes de formación de diferentes complejos acuosos extraídas de la bibliografía [2].

Las reacciones químicas que representan a los equilibrios ácido-base (Ecuaciones 1 y 2) y a los fenómenos de complejación (Ecuaciones 3,4 y 5) pueden representarse como:



El análisis de los resultados de los experimentos de complejación entre el Fe(III) y los diferentes ligandos permitió establecer la estequiometría y las funciones de distribución de los complejos en todo el rango de pH. En la Figura 3 se presentan las funciones de distribución empleadas para simular los perfiles de absorbancia en función del pH para los diferentes complejos de Fe(III).

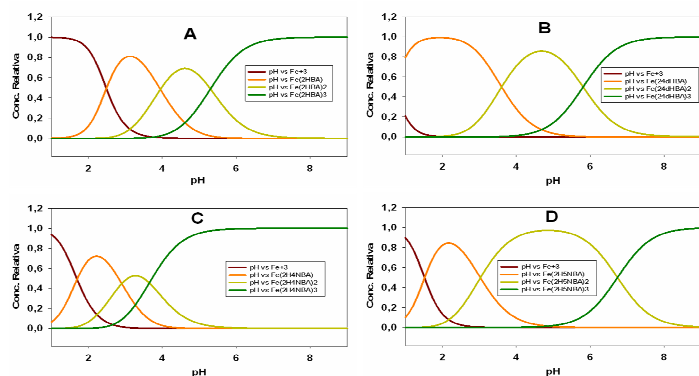


Figura 3. Funciones de distribución simuladas para sistemas conteniendo 0.15 mM de Fe(III) y 1 mM de los diferentes ligandos: (A) 2HBA, (B) 24dHBA, (C) 2H4NBA, (D) 2H5NBA.

Los ensayos cinéticos en ausencia de irradiación evidenciaron que a medida que aumenta el pH la velocidad de degradación disminuye drásticamente (Figura 4):

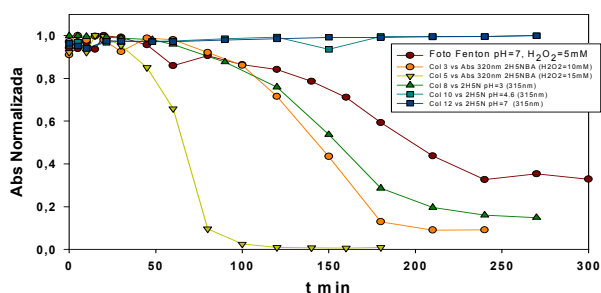


Figura 4. Perfiles cinéticos de degradación del complejo Fe(2H5NBA) para diferentes valores de pHs y en ausencia de irradiación. Condiciones: [Fe(III)]=0.15mM, [Ac.] =1mM.

Los perfiles cinéticos mostraron autocatalisis con tiempos medios de degradación muy diferentes para cada complejo. Cabe destacar que en ausencia de irradiación, los ensayos realizados a pH 7 mostraron grados de conversión despreciables luego de 5 horas de tratamiento.

Tabla 1: Tiempos medios de tratamiento para el sustrato 2H5N-BA en diferentes condiciones iniciales de reacción

| Complejo | pH | Irradiación | [H ₂ O ₂]/mM | T _{1/2} degradación/min |
|------------|-----|-------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| Fe(2HBA) | 3.0 | No | 5.0 | 40 |
| Fe(2HBA) | 4.5 | No | 5.0 | 165 |
| Fe(2HBA) | 7.0 | No | 5.0 | >> 300 |
| Fe(2HBA) | 7.0 | Si | 5.0 | 130 |
| Fe(2HBA) | 7.0 | Si | 10.0 | 115 |
| Fe(2HBA) | 7.0 | Si | 15.0 | 135 |
| Fe(24dHBA) | 3.0 | No | 5.0 | 10 |
| Fe(24dHBA) | 4.5 | No | 5.0 | 11 |
| Fe(24dHBA) | 7.0 | No | 5.0 | >> 300 |
| Fe(24dHBA) | 7.0 | Si | 5.0 | 47 |
| Fe(24dHBA) | 7.0 | Si | 10.0 | 41 |
| Fe(24dHBA) | 7.0 | Si | 15.0 | 27 |
| Fe(2H4NBA) | 3.0 | No | 5.0 | 7 |
| Fe(2H4NBA) | 4.5 | No | 5.0 | 93 |
| Fe(2H4NBA) | 7.0 | No | 5.0 | >> 300 |
| Fe(2H4NBA) | 7.0 | Si | 5.0 | 88 |
| Fe(2H4NBA) | 7.0 | Si | 10.0 | 72 |
| Fe(2H4NBA) | 7.0 | Si | 15.0 | 57 |
| Fe(2H5NBA) | 3.0 | No | 5.0 | 162 |
| Fe(2H5NBA) | 4.5 | No | 5.0 | >> 300 |
| Fe(2H5NBA) | 7.0 | No | 5.0 | >> 300 |
| Fe(2H5NBA) | 7.0 | Si | 5.0 | 168 |
| Fe(2H5NBA) | 7.0 | Si | 10.0 | 140 |
| Fe(2H5NBA) | 7.0 | Si | 15.0 | 67 |

Por otro lado, los experimentos realizados en presencia de irradiación mostraron aumentos sensibles en las velocidades de descomposición de los sustratos a pH=7,0 debido a la existencia de una vía fotoquímica adicional para la reducción de Fe(III) a Fe(II). Los tiempos medios de degradación en estas condiciones son similares a los observados en los experimentos térmicos a pH=4.5 y sería interesante probar este sistema en presencia de un contaminante que no compleje al Fe(III).

Adicionalmente en los ensayos con luz se analizó el efecto de la concentración de H₂O₂ a pH=7,0 en una relación [H₂O₂]/[L] desde 5 a 15 siendo esta última relación es la cantidad teórica de H₂O₂ necesaria para la conversión total del ligando en CO₂ y H₂O. Como se puede observar en la Tabla 1 al aumentar la concentración de H₂O₂ los tiempos medios disminuyen para todos los ligandos excepto para el ácido salicílico, donde no se observa un efecto apreciable. Para una relación [H₂O₂]/[L] = 15 se observó un grado de conversión por encima del 90% en todos los casos para las bandas asociadas a los complejos.

Se pudieron obtener las funciones de distribución de los complejos formados entre Fe(III) y los diferentes ligandos derivados del ácido salicílico. Además se comprobó el efecto del pH en los tiempos medios de degradación de los complejos, donde en ausencia de irradiación y a pH=7 no se observó un efecto apreciable. Sin embargo en presencia de luz si se observaron cambios interesantes y los complejos estudiados tienen una potencial aplicación para su uso en la técnica foto-Fenton a pHs cercanos a la neutralidad.

REFERENCIAS

[1] D.A. Nichela, J.A. Donadelli, B.F. Caram, M. Haddou, F.J. Rodríguez Nieto, E. Oliveros, F.S. García Einschlag, "Iron cycling during the autocatalytic decomposition of benzoic acid derivatives by Fenton-like and photo-Fenton techniques", *Appl. Catal. B: Environ.*, 170, **2015**, 312–321.
 [2] V.M. Nurchi, T. Pivetta, J.I. Lachowicz, G. Crisponi, "Effect of substituents on complex stability aimed at designing new iron(III) and aluminum(III) chelators", *J. Inorg. Biochem.* 103, **2009**, 227–236.