



Universidad de Concepción  
Dirección de Postgrado  
Facultad de Ciencias Químicas  
Programa de Magister en Ciencias con mención en Química

**Dependencia de la producción de las especies ferril ( $\text{Fe}^{4+}$ )  
y radical hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ) en la reacción de Fenton  
conducida por catecol**

Tesis para optar al grado de Magister en Ciencias con mención en Química

FRANCISCA JAVIERA BENÍTEZ OLIVARES

CONCEPCIÓN-CHILE

2018

Profesor Guía: Dr. David Rodrigo Contreras Pérez.  
Depto. de Química Inorgánica y Analítica, Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad de Concepción

Profesor Co-Guía: Dra. Claudia Pamela Radojkovic Navarro.  
Depto. de Bioquímica Clínica e Inmunología, Facultad de Farmacia  
Universidad de Concepción



A Carlos, quien siempre mantiene la fe.

*“Life is not easy for any of us. But what of that?  
We must have perseverance and above all confidence in ourselves.  
We must believe that we are gifted for something and that this thing must be attained.”*

*Marie Curie.*

## AGRADECIMIENTOS

A mi profesor guía, Dr. David Contreras, por el constante apoyo durante todo este tiempo de trabajo y formación, y su positivismo; A mi profesora co-guía, Dra. Claudia Radjkovic, por su disposición y preocupación.

A los profesores Dr. Víctor Campos, Dr. Mohamed Darouch y Dr. Édgar Pastene, por sus aportes a este trabajo de tesis.

Al “team Fenton”, Nataly Moreno, Victoria Melín, Romina Romero, Adolfo Henríquez, Pablo Salgado, Katherine Márquez, Gabriel Pérez, Lisdelys González, Juan Díaz, y en especial, a Mónica Sepúlveda, por el apoyo entregado.

Al Centro de Biotecnología, por haberme acogido durante este tiempo. Deseo agradecer especialmente al área de Asistencia Técnica del Laboratorio de Recursos Renovables, por todas las facilidades entregadas para la realización de este trabajo.

A la Universidad de Concepción por la beca “Premio Universidad de Concepción”; A CONICYT por la beca de magíster N° 22160641; Al proyecto FONDECYT N° 1160100. Al proyecto FONDAP N° 15110019.

## TABLA DE CONTENIDOS

<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	iii
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	vii
<b>ÍNDICE DE ILUSTRACIONES</b> .....	viii
<b>RESUMEN</b> .....	xi
<b>SUMMARY</b> .....	xii
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1.Oxígeno singlete ( $^1\text{O}_2$ ) .....	2
1.2.Radical superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) y perhidroxilo ( $\text{HO}_2^{\cdot}$ ) .....	4
1.3.Radical hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ) .....	5
1.4.Especie ferril ( $\text{Fe(IV)}$ o $[\text{FeO}]^{2+}$ ) .....	6
1.5.Principal especie oxidante en la reacción de Fenton .....	7
1.6.Variables que influyen en la reacción de Fenton .....	12
1.6.1.Efecto del pH .....	12
1.6.2.Efecto de ligandos .....	14
1.6.2.1.Reacción de Fenton conducida por 1,2–dihidroxibencenos (1,2–DHBs) .....	15
1.7.Hipótesis .....	19
1.8.Objetivos .....	19
1.8.1.Objetivo general .....	19
1.8.2.Objetivos específicos .....	19
<b>CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA</b> .....	20
2.1.Reactivos .....	20
2.2.Procedimientos Generales .....	20

2.3.Espeiación de hierro en sistemas Fenton, tipo–Fenton y tipo –Fenton conducidos por catecol .....	21
2.4.Identificaci3n de 2,4–dimetilfenol.....	21
2.5.Cuantificaci3n de 2,4–dimetilfenol .....	22
2.6.Reacciones en presencia de atrapadores de especies oxidantes en sistemas Fenton, tipo–Fenton, y tipo–Fenton conducidos por catecol .....	23
2.7.Análisis por GC–MS y GC–FID .....	23
2.8.Cinética de formaci3n y estabilidad de quinonas en sistemas tipo–Fenton conducidos por catecol .....	25
<b>CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>26</b>
3.1.Espeiación de hierro en sistemas Fenton, tipo–Fenton y tipo–Fenton conducidos por catecol .....	26
3.1.1.Espeiación de Fe(II) en sistemas Fenton.....	26
3.1.2.Espeiación de Fe(III) en sistemas tipo–Fenton .....	29
3.1.3.Espeiación de Fe(III) en sistemas tipo–Fenton conducidos por catecol .....	32
3.2.Identificaci3n de 2,4–dimetilfenol.....	35
3.3.Cuantificaci3n de 2,4–dimetilfenol .....	36
3.3.1.Cinética de formaci3n de 2,4–dimetilfenol en sistemas Fenton .....	39
3.3.2.Cinética de formaci3n de 2,4–dimetilfenol en sistemas tipo–Fenton .....	41
3.3.3.Cinética de formaci3n de 2,4–dimetilfenol en sistemas tipo–Fenton conducidos por catecol.....	43
3.4.Reacciones en presencia de atrapadores de especies oxidantes en sistemas Fenton, tipo–Fenton y tipo–Fenton conducidos por catecol .....	45

3.4.1.Reacciones en presencia de atrapadores de especies oxidantes en sistemas Fenton	45
3.4.2.Reacciones en presencia de atrapadores de especies oxidantes en sistemas tipo– Fenton .....	48
3.4.3.Reacciones en presencia de atrapadores de especies oxidantes en sistemas tipo– Fenton conducidos por catecol .....	50
3.5.Cinéticas de formación y estabilidad de quinonas en sistemas tipo–Fenton conducidos por catecol .....	53
3.5.1.Cinéticas de formación y estabilidad de quinonas en sistemas tipo–Fenton conducidos por catecol a pH = 2.0.....	54
3.5.2.Cinéticas de formación y estabilidad de quinonas en sistemas tipo–Fenton conducidos por catecol a pH = 4.0.....	55
3.5.3.Cinéticas de formación y estabilidad de quinonas en sistemas tipo–Fenton conducidos por catecol a pH = 6.0.....	57
<b>CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES</b> .....	59
<b>REFERENCIAS</b> .....	60
<b>ANEXOS</b> .....	70

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 3-1:</b> Producto de oxidación de 2,4-xilidina determinado por GC-MS .....	36
<b>Tabla 3-2:</b> Parámetros analíticos de la curva de calibración de 2,4-dimetilfenol .....	38
<b>Tabla A-1:</b> Parámetros analíticos de la curva de calibración de 2,4-dimetilfenol .....	70
<b>Tabla A-2:</b> Estadísticas de la regresión de la curva de calibración de 2,4-dimetilfenol.....	70



## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

<b>Figura 1-1:</b> Ciclo redox de la reacción de Fenton, basado en valores cinéticos desde literatura. Fuente: Salgado et al, 2013 [5] .....	2
<b>Figura 1-2:</b> Configuraciones electrónicas del oxígeno y oxígeno singlete. Fuente: Modificado de Blázquez–Castro, 2017 [13].....	3
<b>Figura 1-3:</b> Vías de formación de Fe(IV) descritas en literatura. Fuente: Elaboración propia. ....	9
<b>Figura 1-4:</b> Posibles vías de oxidación de la 2,4–xilidina mediante HO· (Vía 1) o [FeO] <sup>2+</sup> (Vía 2), generando distintos productos. Fuente: Elaboración propia. ....	11
<b>Figura 1-5:</b> Reducción de Fe(III) a Fe(II) en la reacción de Fenton propuesto por Bossmann et al, 1998 [9]. Fuente: Elaboración propia. ....	12
<b>Figura 1-6:</b> Esquema del efecto del pH en la formación de los complejos conformados por 1,2–DHB y Fe(III). Fuente: Salgado et al, 2017 [8]. ....	16
<b>Figura 1-7:</b> Mecanismos propuestos para sistemas tipo–Fenton conducidos por 1,2-DHBs. Fuente: Salgado et al, 2017 [8]. ....	17
<b>Figura 3-1:</b> Especiación de 5,00 × 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> de FeSO <sub>4</sub> y 5,00 × 10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en función del pH. Fuente: Elaboración propia. ....	27
<b>Figura 3-2:</b> Diagrama de Pourbaix para el hierro. Fuente: Takeno, 2005 [81] .....	28
<b>Figura 3-3:</b> Especiación de 5,00 × 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> de Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> y 5,00 × 10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en función del pH. Fuente: Elaboración propia. ....	29
<b>Figura 3-4:</b> Detalle de la especiación de 5,00 × 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> de Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> y 5,00 × 10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en función del pH para el estudio de la formación de los peroxocomplejos [Fe(OOH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup> y [Fe(OH)(OOH)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> . Fuente: Elaboración propia. ....	31
<b>Figura 3-5:</b> Especiación de 5,00 × 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> de catecol, 5,00 × 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> de Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , y 5,00 × 10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en función del pH; [Fe(catecol)] <sup>+</sup> y [Fe(catecol) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> corresponden al mono y bis–complejo de Fe(III)–catecol. Fuente: Elaboración propia.....	32
<b>Figura 3-6:</b> Detalle de la especiación de 5,00 × 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> de Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 5,00 × 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> de catecol y 5,00 × 10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en función del pH para el estudio de la formación de los peroxocomplejos [Fe(OOH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup> y [Fe(OH)(OOH)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> Fuente: Elaboración propia...	34
<b>Figura 3-7:</b> Cromatograma obtenido por GC–MS de 2,4-dimetilfenol ([I] – t <sub>R</sub> = 9,5 minutos) y 2,4-xilidina ([II] – t <sub>R</sub> = 9,7 minutos) luego de 1 minuto de reacción a pH =2,0. El sistema de reacción contiene: 2,4–xilidina 5,00 × 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5,00 × 10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> y Fe(II) 5,00 × 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> . Fuente: Elaboración propia.....	35
<b>Figura 3-8:</b> Cromatograma obtenido por GC–FID de 2,4–dimetilfenol ([I] – t <sub>R</sub> = 7,3 minutos), 2,4–xilidina ([II] – t <sub>R</sub> = 7,7 minutos), y dos especies desconocidas ([III] – t <sub>R</sub> = 8,7 minutos; [IV] – t <sub>R</sub> = 10,8 minutos), luego de 1 minuto de reacción a pH =2,0. El sistema de reacción contiene: 2,4–xilidina 5,00 × 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5,00 × 10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> y Fe(II) 5,00 × 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> . Fuente: Elaboración propia. ....	37
<b>Figura 3-9:</b> Curva de calibración de 2,4–dimetilfenol en CHCl <sub>3</sub> obtenido por GC–FID. Fuente: Elaboración propia. ....	38
<b>Figura 3-10:</b> Cinética de formación de 2,4–dimetilfenol a partir de la oxidación de 2,4–xilidina en sistemas Fenton a pH = 2,0 (línea verde), 4,0 (línea amarilla) y 6,0 (línea azul). El sistema de reacción contiene: 2,4–xilidina 5,00 × 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5,00 × 10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> y Fe(II) 5,00 × 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> ; n = 3, barras de error = ± SD. Fuente: Elaboración propia. ....	39



**Figura 3-11:** Cinética de formación de 2,4-dimetilfenol a partir de la oxidación de 2,4-xilidina en sistemas tipo-Fenton a pH = 2,0 (línea verde), 4,0 (línea amarilla) y 6,0 (línea azul). El sistema de reacción contiene: 2,4-xilidina  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{Fe(III)}$   $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $n = 3$ , barras de error =  $\pm \text{SD}$ . Fuente: Elaboración propia. .... 41

**Figura 3-12:** Cinética de formación de 2,4-dimetilfenol a partir de la oxidación de 2,4-xilidina en sistemas tipo-Fenton conducidos por catecol a pH = 2,0 (línea verde), 4,0 (línea amarilla) y 6,0 (línea azul). El sistema de reacción contiene: 2,4-xilidina  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , catecol  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{Fe(III)}$   $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $n = 3$ , barras de error =  $\pm \text{SD}$ . Fuente: Elaboración propia. .... 43

**Figura 3-13:** Mecanismo de reducción de  $\text{Fe(III)}$  mediante 1,2-dihidroxibencenos. Fuente: Salgado et al, 2017 [8]. .... 44

**Figura 3-14:** Cinética de formación de 2,4-dimetilfenol a partir de la oxidación de 2,4-xilidina en sistemas Fenton a pH = 2,0 (línea verde), 4,0 (línea amarilla) y 6,0 (línea azul), en presencia de 2-propanol. El sistema de reacción contiene: 2-propanol  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , 2,4-xilidina  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{Fe(II)}$   $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $n = 3$ , barras de error =  $\pm \text{SD}$ . Fuente: Elaboración propia. .... 46

**Figura 3-15:** Cinética de formación de 2,4-dimetilfenol a partir de la oxidación de 2,4-xilidina en sistemas Fenton a pH = 2,0 (línea verde), 4,0 (línea amarilla) y 6,0 (línea azul), en presencia de DMSO. El sistema de reacción contiene: DMSO  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , 2,4-xilidina  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{Fe(II)}$   $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $n = 3$ , barras de error =  $\pm \text{SD}$ . Fuente. Elaboración propia. .... 47

**Figura 3-16:** Propuesta de mecanismo para la oxidación de 2,4-xilidina mediante reacción de Fenton y tipo-Fenton, a partir de resultados experimentales. Fuente. Elaboración propia ..... 48

**Figura 3-17:** Cinética de formación de 2,4-dimetilfenol a partir de la oxidación de 2,4-xilidina en sistemas tipo-Fenton a pH = 2,0 (línea verde), 4,0 (línea amarilla) y 6,0 (línea azul), en presencia de 2-propanol. El sistema de reacción contiene: 2-propanol  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , 2,4-xilidina  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{Fe(III)}$   $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $n = 3$ , barras de error =  $\pm \text{SD}$ . Fuente: Elaboración propia. .... 49

**Figura 3-18:** Cinética de formación de 2,4-dimetilfenol a partir de la oxidación de 2,4-xilidina en sistemas tipo-Fenton a pH = 2,0 (línea verde), 4,0 (línea amarilla) y 6,0 (línea azul), en presencia de DMSO. El sistema de reacción contiene: DMSO  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , 2,4-xilidina  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{Fe(III)}$   $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $n = 3$ , barras de error =  $\pm \text{SD}$ . Fuente: Elaboración propia. .... 50

**Figura 3-19:** Cinética de formación de 2,4-dimetilfenol a partir de la oxidación de 2,4-xilidina en sistemas tipo-Fenton conducidos por catecol a pH = 2,0 (línea verde), 4,0 (línea amarilla) y 6,0 (línea azul), en presencia de 2-propanol. El sistema de reacción contiene: 2-propanol  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , 2,4-xilidina  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , catecol  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{Fe(III)}$   $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $n = 3$ , barras de error =  $\pm \text{SD}$ . Fuente: Elaboración propia. .... 51

**Figura 3-20:** Cinética de formación de 2,4-dimetilfenol a partir de la oxidación de 2,4-xilidina en sistemas tipo-Fenton conducidos por catecol a pH = 2,0 (línea verde), 4,0 (línea amarilla) y 6,0 (línea azul), en presencia de DMSO. El sistema de reacción contiene: DMSO  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , 2,4-xilidina  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , catecol  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{Fe(III)}$   $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $n = 3$ , barras de error =  $\pm \text{SD}$ . Fuente: Elaboración propia. .... 52

**Figura 3-21:** Propuesta de mecanismo para la oxidación de 2,4-xilidina mediante reacción de tipo-Fenton conducida por catecol, a partir de resultados experimentales. Fuente. Elaboración propia

..... 53

**Figura 3-22:** Cinética de formación y estabilidad del complejo generado por  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de catecol (línea verde) a  $\text{pH} = 2,0$  y 390 nm. Al complejo se le añadió  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (línea amarilla),  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de 2-propanol (línea azul) y  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de DMSO (línea verde oscuro).  $n = 3$ , barras de error =  $\pm \text{SD}$ . Fuente: Elaboración propia. .... 54

**Figura 3-23:** Cinética de formación y estabilidad del complejo generado por  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de catecol (línea verde) a  $\text{pH} = 4,0$  y 390 nm. Al complejo se le añadió  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (línea amarilla),  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de 2-propanol (línea azul) y  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de DMSO (línea verde oscuro).  $n = 3$ , barras de error =  $\pm \text{SD}$ . Fuente: Elaboración propia. .... 56

**Figura 3-24:** Cinética de formación y estabilidad del complejo generado por  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de catecol (línea verde) a  $\text{pH} = 6,0$  y 390 nm. Al complejo se le añadió  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (línea amarilla),  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de 2-propanol (línea azul) y  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de DMSO (línea verde oscuro).  $n = 3$ , barras de error =  $\pm \text{SD}$ . Fuente: Elaboración propia. .... 57



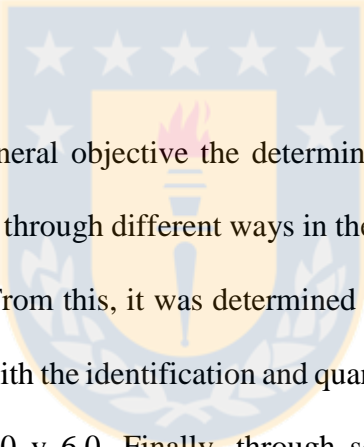
## RESUMEN

Las principales especies oxidante en la reacción de Fenton y de tipo-Fenton conducida por catecol son el radical hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ), y el ferril ( $\text{Fe(IV)}$  o  $\text{FeO}^{2+}$ ), cuya prevalencia es dependiente de las condiciones de reacción. La producción de  $\text{HO}\cdot$  ha sido ampliamente estudiada en la reacción de Fenton y de tipo-Fenton conducida por catecol. Sin embargo, no existe un estudio sistemático que relacione  $\text{Fe(IV)}$  con las condiciones de reacción de la reacción de tipo-Fenton conducida por catecol. Considerando esto, se propuso la formación de  $\text{Fe(IV)}$  en la reacción de Fenton a diferentes valores de pH, utilizando 2,4-xilidina (2,4-dimetilanilina). Este sustrato, dependiendo del reactivo intermediario, puede generar diferentes productos de oxidación.

Por ello, se planteó como objetivo general la determinación de la dependencia, en función del pH, de la producción de  $\text{Fe(IV)}$  por diferentes vías en la reacción de Fenton, tipo-Fenton y reacción de tipo-Fenton conducida por catecol. Esto derivó en la determinación de las especies de hierro presentes en las distintas condiciones de reacción, junto con la identificación y cuantificación de  $\text{Fe(IV)}$  mediante cromatografía gaseosa, a pH = 2,0; 4,0 y 6,0. Por último, se determinaron las rutas de formación de  $\text{Fe(IV)}$  mediante el uso de atrapadores selectivos de especies oxidantes. Los resultados revelan que el  $\text{Fe(IV)}$  se produjo a pH = 2,0 y 4,0 mediante dos vías, correspondientes a la formación del peroxocomplejo de  $\text{Fe(II)}$  en sistemas Fenton, y a la reacción entre  $\text{Fe(III)}$  y  $\text{HO}\cdot$  en sistemas tipo-Fenton. En los sistemas tipo-Fenton conducidos por catecol la formación de  $\text{Fe(IV)}$  es mayor en comparación con los sistemas Fenton. Sin embargo, su ruta de formación sería principalmente a partir de  $\text{Fe(III)}$  y  $\text{HO}\cdot$ , debido a la reacción entre la semiquinona ( $\text{SQ}\cdot$ ) y  $\text{HO}\cdot$ , el cual se mantiene unida al  $\text{Fe(II)}$  sobre el peroxocomplejo que daría origen a  $\text{Fe(IV)}$ .

## SUMMARY

The main oxidant species in Fenton and Fenton-like reaction driven by catechol are hydroxyl radical ( $\text{HO}\cdot$ ), and ferryl ( $\text{Fe(IV)}$  or  $\text{FeO}^{2+}$ ), whose prevalence is dependent of reaction conditions. The  $\text{HO}\cdot$  production has been broadly studied in Fenton and Fenton-like reaction driven by catechol. However, there is not a systematic study that relates  $\text{Fe(IV)}$  with the reaction conditions of the Fenton-like reaction driven by catechol. Considering this, it was proposed the  $\text{Fe(IV)}$  generation in Fenton reaction at different pH values, using 2,4-xilidine (2,4-dimethylaniline). This substrate, depending of the reactive intermediary, can generate different oxidation products.

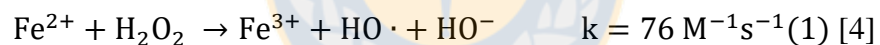


For that, is stated as a general objective the determination of the dependence, as a pH function, of the  $\text{Fe(IV)}$  production through different ways in the Fenton, Fenton-like and Fenton-like reaction driven by catechol. From this, it was determined the presence of the iron species in the different reaction conditions, with the identification and quantitation of  $\text{Fe(IV)}$  through gaseous chromatography, at  $\text{pH} = 2.0, 4.0$  y  $6.0$ . Finally, through scavengers, it was determined the formation routes of  $\text{Fe(IV)}$ . The results reveal that  $\text{Fe(IV)}$  was produced at  $\text{pH} = 2.0$  and  $4.0$  through two pathways, corresponding to the formation of the  $\text{Fe(II)}$  peroxocomplex in Fenton systems, and the reaction between  $\text{Fe(III)}$  y  $\text{HO}\cdot$  in Fenton-like systems. In the Fenton-like systems driven by catechol the  $\text{Fe(IV)}$  is higher in comparison to the Fenton systems. However, its formation route would be through  $\text{Fe(III)}$  and  $\text{HO}\cdot$ , due to the reaction between the semiquinone and  $\text{HO}\cdot$ , which remains attached to  $\text{Fe(II)}$  in the peroxocomplex.

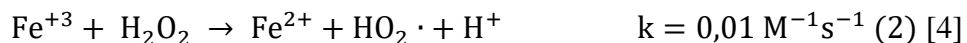
## CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

La reacción de Fenton corresponde a la reacción descrita por H.J.H. Fenton en 1894, quién observó la oxidación del ácido tartárico por  $\text{H}_2\text{O}_2$ , catalizada por iones  $\text{Fe(II)}$  [1]. Sin embargo, el mecanismo de esta reacción no fue propuesto hasta el año 1934 por Haber y Weiss [2] quienes ya estudiaban cómo el  $\text{H}_2\text{O}_2$  se descomponía a través de reacciones en cadena, lo que actualmente se denomina como “Ciclo de Haber Weiss” [3].

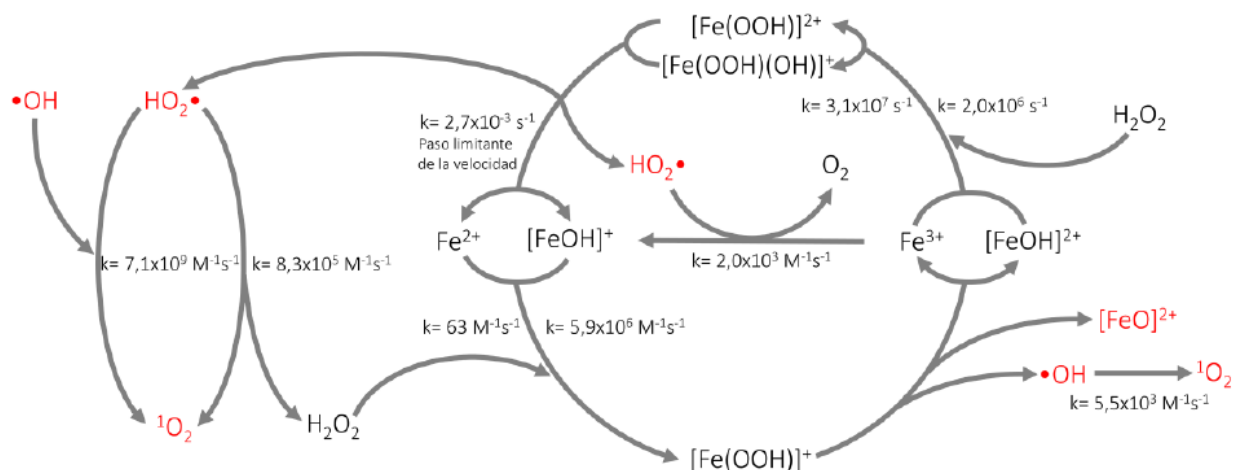
Tanto la reacción de Fenton como el ciclo de Haber Weiss se relacionan entre sí debido a que la reacción entre  $\text{Fe(II)}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  da inicio al ciclo de descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , generando radicales hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ), entre otros productos (ecuación (1)).



Además, cuando esta reacción es catalizada por  $\text{Fe(III)}$  se denomina reacción tipo Fenton (ecuación (2)):

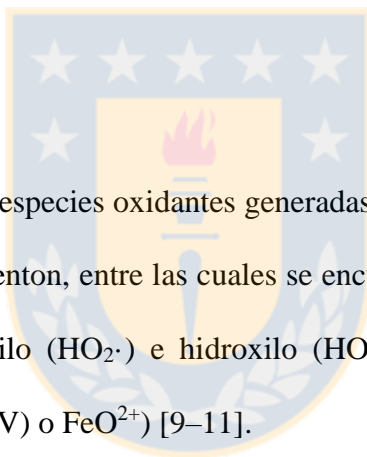


La reacción de Fenton es un ciclo redox complejo, donde intervienen una serie de reacciones y especies oxidantes. Este sistema redox es resumido en la Figura 1-1 [5].



**Figura 1-1:** Ciclo redox de la reacción de Fenton, basado en valores cinéticos desde literatura.

Fuente: Salgado *et al*, 2013 [5]



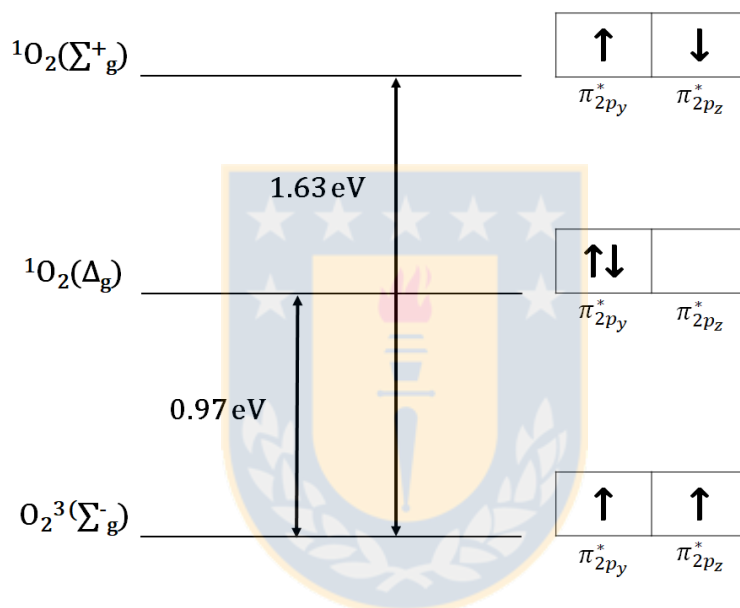
Se han reportado diversas especies oxidantes generadas en los sistemas donde participa la reacción de Fenton y/o de tipo-Fenton, entre las cuales se encuentran oxígeno singlete ( $^1\text{O}_2$ ) [6], superóxido ( $\text{O}_2^-$ ) [7], perhidroxilo ( $\text{HO}_2\bullet$ ) e hidroxilo ( $\text{HO}\bullet$ ) [8] (Figura 1-1), y la especie hipervalente de hierro, ferril ( $\text{Fe(IV)}$  o  $\text{FeO}^{2+}$ ) [9-11].

### 1.1. Oxígeno singlete ( $^1\text{O}_2$ )

Corresponde a una forma excitada del oxígeno triplete ( $\text{O}_2^3 (\Sigma_g^-)$ , forma más estable y abundante) [12], como consecuencia de la conversión del espín de uno de sus electrones, la que ocurre al aplicar una energía aproximada de 0,97 [eV] [13]. Ambos electrones, con espín antiparalelo, ocupan uno de los orbitales antienlazantes ( $\pi^*$ ), y se designa como  $^1\text{O}_2 (\Delta_g)$ ; si se aumenta la energía, 1,63 eV sobre el estado basal, nuevamente ocurre la conversión del spin de

uno de los electrones, pero ambos se mantienen en sus orbitales [11]. Este estado, de mayor energía que el anterior, también corresponde a un estado de oxígeno singlete, que se denota como  $^1\text{O}_2(\Sigma^+_g)$  (Figura 1–2).

Para los efectos de este trabajo, la denominación  $^1\text{O}_2$  corresponderá a la especie  $^1\text{O}_2(\Delta_g)$ .



**Figura 1-2:**Configuraciones electrónicas del oxígeno y oxígeno singlete. Fuente: Modificado de Blázquez–Castro, 2017 [13]

Posee un potencial de 0.65 V ( $^1\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$ ; SHE) [14] y en agua pura,  $^1\text{O}_2$  tiene una vida media de 3,5  $\mu\text{s}$  [15], la cual puede disminuir en disoluciones acuosas, debido a la presencia de *quenchers* [16]. En los sistemas donde participa la reacción de Fenton, existen al menos tres formas en que puede generarse la especie  $^1\text{O}_2$ , como se describe en la Figura 1–2.

Al ser una especie electrofílica, puede reaccionar con otras especies no radicalarias, en estado singlete y compuestos ricos en electrones que contengan doble enlace [12].

## 1.2. Radical superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ) y perhidroxilo ( $HO_2^{\cdot}$ )

Estas especies se relacionan entre sí debido a que el radical perhidroxilo ( $HO_2^{\cdot}$ ) es un ácido débil, cuya base conjugada es el radical superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ), tal como se aprecia en la ecuación (3). Si bien el  $O_2^{\cdot-}$  es relativamente inerte debido a restricciones de spin [17], en medio acuoso y a pH neutro, dismuta para generar  $H_2O_2$  (ecuación (4)).



Ambas especies difieren en sus potenciales redox: a pH = 7,0, el superóxido posee un potencial estándar de 0,95 V ( $E^\circ O_2^{\cdot-}, H^+/H_2O_2$ ; SHE) [20], mientras el  $HO_2^{\cdot}$  presenta un potencial de 1,44 V ( $E^\circ HO_2^{\cdot}/H_2O_2$ ; SHE) [21]. Sin embargo,  $O_2^{\cdot-}$  posee una vida media variable, dependiente del pH [20,22].

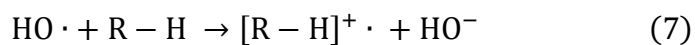
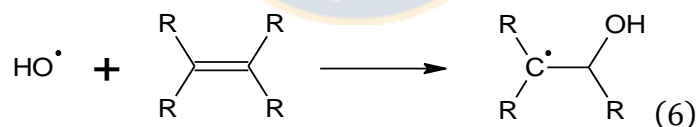
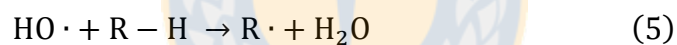
En presencia de moléculas orgánicas e inorgánicas, el  $O_2^{\cdot-}$  puede reaccionar mediante mecanismos de adición, transferencia electrónica, sustitución y adición nucleofílica, atracción de hidrógeno y adición a metales en complejos metálicos [22].



### 1.3. Radical hidroxilo (HO·)

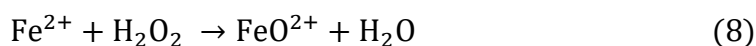
Es uno de los principales productos de la reacción de Fenton [2], muy reactiva y poco selectiva. Posee un alto potencial estándar, de 2,8 V ( $E^\circ \text{HO}\cdot/\text{H}^+$ ; (SHE)), lo que lo hace la especie más oxidante después del  $\text{F}_2$  [21]. Como consecuencia de ello, su vida media es del orden de los nanosegundos [23].

Esta especie puede participar en reacciones como abstracción de hidrógeno (ecuación (5)), adición a un enlace insaturado [22] (ecuación (6)), o la transferencia de electrones (sea ésta directa o mediante un aducto intermediario), como consecuencia de la interacción del radical con cationes metálicos en medio acuoso [24] (ecuación (7)).

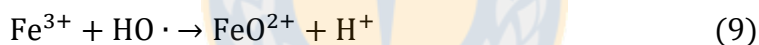


#### 1.4. Especie ferril (Fe(IV) o [FeO]<sup>2+</sup>)

En 1932, Bray y Gorin propusieron una nueva especie como intermediario de la reacción de Fenton, la especie ferril (Fe(IV) o [FeO]<sup>2+</sup>) [25], tal como puede apreciarse en la Figura 1-1 y la ecuación (8).



Según lo propuesto por Barb *et al* [26], la formación de Fe(IV) en dicha reacción estaría condicionada por la razón de concentraciones entre Fe(III) y Fe(II), y si la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es lo suficientemente alta, tal como se presenta en la ecuación (9):



Además, la especie Fe(IV) puede reaccionar con Fe(II) (ecuación (10)) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ecuación (11)), lo que dificulta su detección.



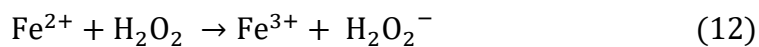
La formación de especies hipervalentes de metales de transición, sin fotoestimulación, consiste en añadir un átomo de oxígeno, que removerá un electrón del metal para formar un anión

radicalario centrado en el oxígeno, unido al catión metálico en su máximo estado de oxidación posible [28]. Si bien en la literatura se encuentra ampliamente aceptada la nomenclatura  $[\text{FeO}]^{2+}$  para la especie ferril, presente no sólo en la reacción de Fenton sino también en la química de coordinación de ligandos oxodianónicos [29] y en la química biomimética de compuestos de hierro [30,31], entre otros, aún no existe consenso con respecto a la naturaleza del estado fundamental de éste. Se han descrito tanto especies del tipo  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}\cdot$  [32] como especies del tipo  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ , debido a la falta de datos estructurales directos que permitan entender qué factores permiten estabilizar el oxígeno radicalario [33].

A nivel biológico, el  $\text{Fe}(\text{IV})$  forma intermediarios de tipo  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$  en grupos hemo [34], grupo prostético conformado por un átomo de Fe unido a 4 anillos pirrólicos [35]. Algunas de estas enzimas que utilizan el ferril en dicho grupo como parte de su ciclo catalítico son el citocromo p450 [36] y el citocromo c oxidasa [37], presente en las mitocondrias, y las peroxidasas [38], catalizadoras de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

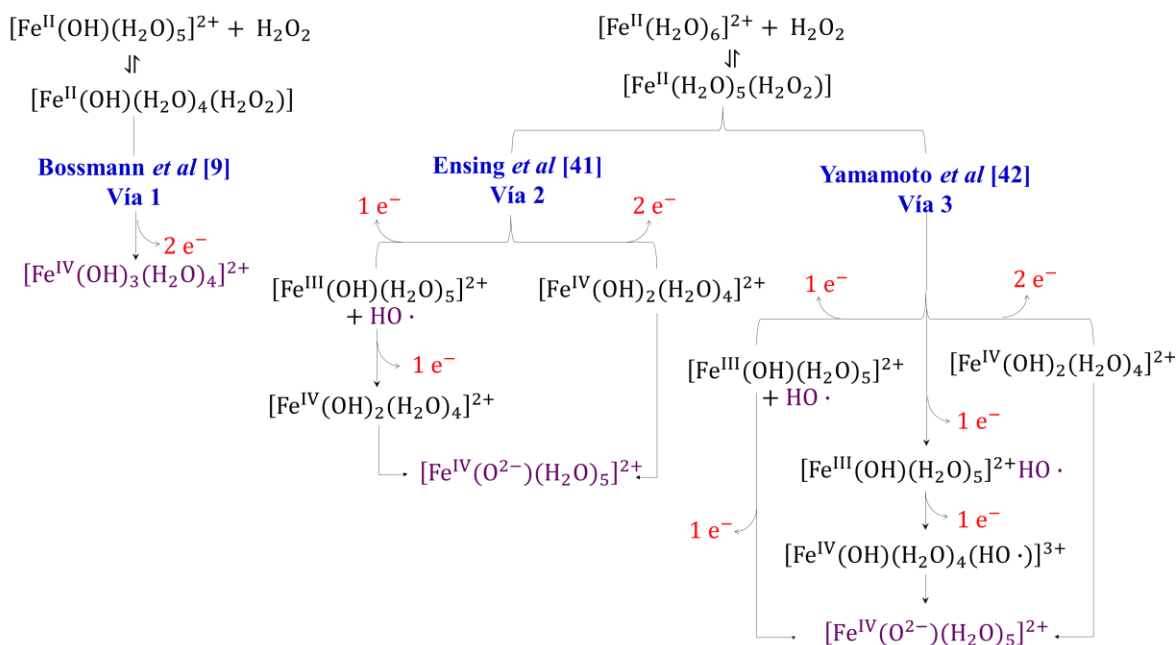
### 1.5. Principal especie oxidante en la reacción de Fenton

El  $\text{Fe}(\text{IV})$  también ha sido reportado en la reacción de Fenton junto a otras especies oxidantes. La discusión respecto a cuál es la principal especie oxidante en esta reacción sigue en discusión, ya que de acuerdo a la interpretación clásica de Haber y Weiss, la reacción entre  $\text{Fe}(\text{II})$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  ocurre mediante un mecanismo de transferencia electrónica de esfera externa (Ecuaciones (12)–(14)) [39].



Dicho mecanismo es señalado como poco probable por diversos autores [39,40] debido a que no estaría favorecido termodinámicamente. Sin embargo, no está descartado a valores de pH distintos al óptimo de la reacción de Fenton (pH = 3,0) [39].

De acuerdo a la literatura, Fe(IV) es generado por diferentes vías. La primera de ellas, propuesta por Bossmann *et al* [9], considera que  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  reacciona con  $\text{H}_2\text{O}_2$  para generar  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O}_2)]^+$ . Luego, ocurre una reacción de transferencia electrónica por esfera interna de dos electrones, generando Fe(IV) ( $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ). Esto se muestra en la Figura 1–3, vía 1.



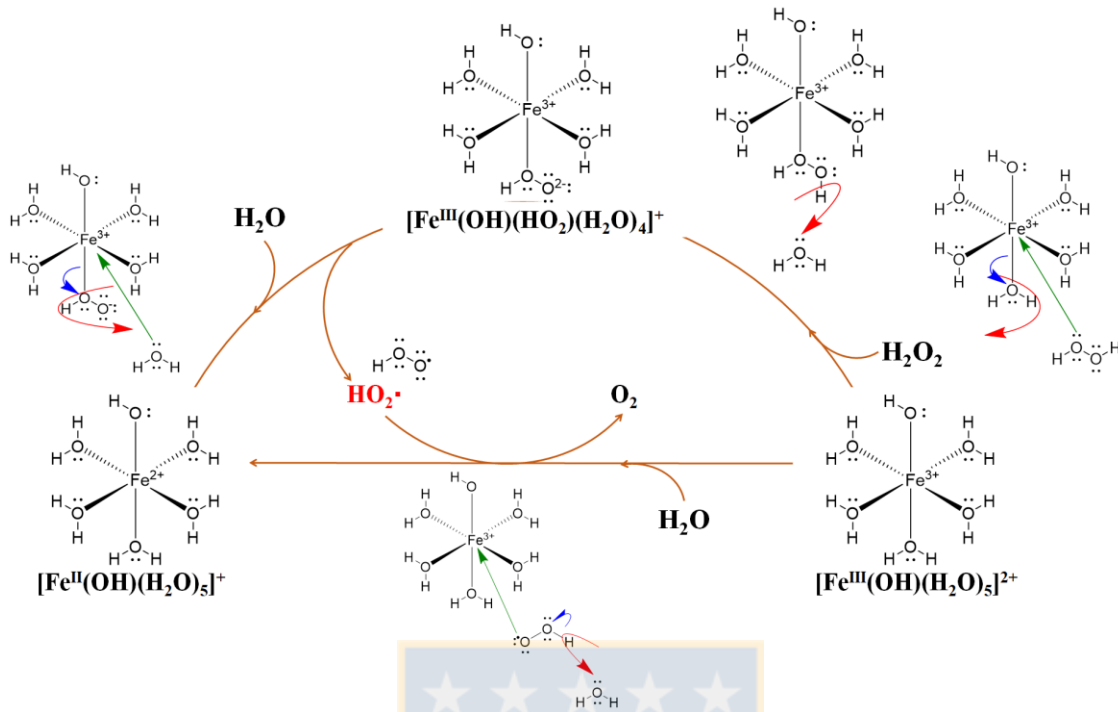
**Figura 1-3:** Vías de formación de Fe(IV) descritas en literatura. Fuente: Elaboración propia.

La segunda vía fue propuesta por Ensing *et al* en 2002 [41], donde estudió, de manera teórica, la formación de especies oxidantes a partir de la reacción de Fenton en una solución acuosa de Fe(II) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A diferencia de Bossmann, las reacciones inician con [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, del cual se forma [Fe(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>, donde el enlace O–O del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se rompe de manera espontánea para formar [Fe(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> y HO·. El radical inmediatamente abstrae un hidrógeno de un ligando de H<sub>2</sub>O para generar [Fe(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> y H<sub>2</sub>O. El paso final de la reacción corresponde a la formación de [FeO(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>, donde uno de los ligandos OH<sup>-</sup> dona un protón al solvente. También presenta una ruta alternativa, donde al momento que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entra a la esfera de coordinación, nuevamente el enlace O–O se rompe. Éste genera un ligando OH<sup>-</sup> y HO·, el cual abstrae un hidrógeno del ligando OH<sup>-</sup> para formar [FeO(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>. Lo señalado anteriormente se muestra en la Figura 1–3, vía 2.

Yamamoto *et al* [42] también estudió las vías propuestas por Ensing, a las cuales les determinó los mínimos de energía libre de las vías de los posibles agentes oxidantes de la reacción de Fenton. Todas las vías estudiadas inician, al igual que en el estudio de Ensing, con  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ , formado a partir de Fe(II) y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A partir de este punto, estudia la formación de  $\text{HO}\cdot$  y  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ , y las otras dos vías vistas anteriormente. Basado en sus resultados, Yamamoto concluye que la formación de Fe(IV) es más favorable energéticamente que  $\text{HO}\cdot$ . Es necesario destacar que, de las dos vías de formación de Fe(IV), la más favorable energéticamente corresponde a la vía de formación de Fe(IV) de dos pasos. Esto está esquematizado en la Figura 1–3, vía 3.

Con el fin de demostrar que en la reacción de Fenton se forma Fe(IV) a valores de pH cercanos a 3.0, Bossmann utilizó como sustrato orgánico 2,4–xilidina (2,4–dimetilanilina) [43], que a  $\text{pH} = 3,0$  se encuentra protonada en aproximadamente 60% [9]. Por lo tanto, el sustrato, dependiendo del intermediario reactivo, puede generar distintos productos de oxidación, según lo esquematizado en la Figura 1–4:





**Figura 1-5:** Reducción de Fe(III) a Fe(II) en la reacción de Fenton propuesto por Bossmann et al, 1998 [9].

Fuente: Elaboración propia.

## 1.6. Variables que influyen en la reacción de Fenton

### 1.6.1. Efecto del pH

Se ha descrito que la variación en el pH de los sistemas Fenton y tipo-Fenton pueden generar cambios en la especie oxidante predominante: existe prueba experimental que, en rangos bajos de pH, se forman  $\text{HO}\cdot$ , mientras que a valores altos de pH, donde el hierro se encuentra formando un complejo, existe un aumento en la probabilidad de hallar Fe(IV) [44], lo cual también se ha observado en sistemas Fenton y tipo-Fenton conducida por ligandos [11].



El pH, además, afecta la velocidad de reacción debido al cambio en la especiación del hierro en disolución, ya que presentan distinta reactividad frente al  $\text{H}_2\text{O}_2$ , según su índice de coordinación con moléculas de agua: se ha establecido que, entre el hexaacuocomplejo de Fe(II) y el monohidroxocomplejo ( $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  y  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ , respectivamente), esta última especie es preponderante a la hora de reaccionar con  $\text{H}_2\text{O}_2$  [45], ya que éste puede intercambiar una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  por  $\text{H}_2\text{O}_2$  y de esta forma, formar el peroxocomplejo,  $[\text{Fe}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  [46]. De hecho, la constante de velocidad del  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  es 5 órdenes de magnitud mayor que la del  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  [47].

Sin embargo, Salgado *et al* [5] determinó la especiación de Fe(II) a pH =3,0 y determino que la concentración de  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  es  $2,8 \times 10^6$  veces más baja que la concentración de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Por lo tanto, el pH óptimo de la reacción de Fenton no se relaciona sólo con la especiación de Fe(II), sino también con la de Fe(III), ya que la etapa limitante de la reacción corresponde a la descomposición del  $[\text{Fe}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ .

El Fe(III) genera acuocomplejos en disolución, los cuales van hidrolizando y precipitando a medida que aumenta el pH. Salgado *et al* observó que, en la especiación de Fe(III) a pH = 3,0, la mayor reactividad corresponde al monohidroxocomplejo de Fe(III),  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ , el cual podría intercambiar  $\text{H}_2\text{O}$  por  $\text{H}_2\text{O}_2$  para generar un peroxocomplejo,  $[\text{Fe}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  [47,48]. Dicha especie también presenta su mayor reactividad a pH = 3,0, pero en menor medida que  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ .

### 1.6.2. Efecto de ligandos

Si bien los sistemas Fenton y tipo-Fenton son ampliamente utilizados en procesos de oxidación avanzada (POA), su aplicabilidad para el tratamiento de efluentes industriales es bastante limitado, como consecuencia de su especiación en medio acuoso. Por ello, y con la finalidad de aumentar la reactividad de dichos sistemas, se ha estudiado la incorporación de ligandos, capaces de modificar la esfera de coordinación de Fe(II) y Fe(III).

A partir de lo reportado en literatura, los ligandos podrían afectar la reacción de Fenton por, al menos, 3 formas:

- i. Alterando las propiedades redox del metal: se ha reportado que, a altos valores de pH, hay ligandos capaces de quelar por completo el hierro en disolución [49,50], alterando el potencial redox del par Fe(III)/Fe(II) [51].
- ii. Permitiendo una posición lábil en la esfera de coordinación del metal [52], ya sea para permitir la reducción de Fe(III) a Fe(II) o para formar un peroxocomplejo, como consecuencia de la inclusión de una molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [53], conducente a la formación de HO· o Fe(IV) [40]. Adicionalmente, el índice de coordinación de los ligandos no acuosos podrían afectar estéricamente el ingreso del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [54], [55].

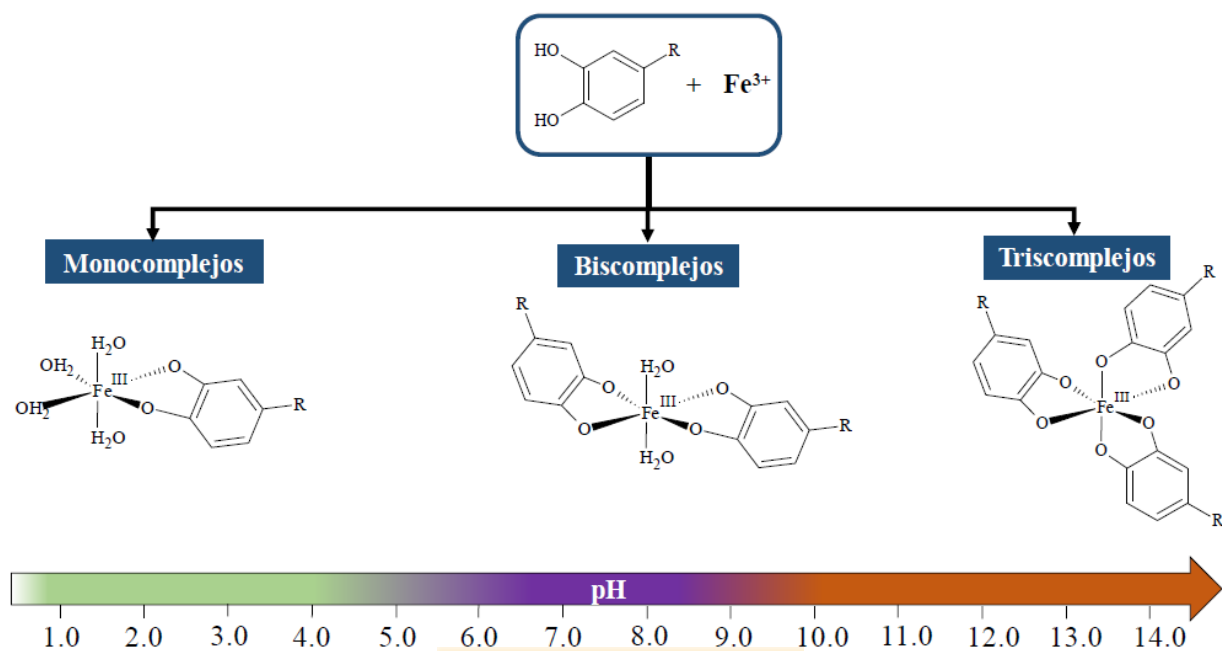
- iii. Promoviendo que el ligando compita con el sustrato por las especies oxidantes formadas, lo que es posible de minimizar mediante el uso de una baja concentración de ligando, al menos menor a la del sustrato [56].

Existen ligandos que han presentado un comportamiento dual (prooxidante y antioxidante), el cual se ha atribuido a variables de reacción, como la concentración de reactivos y pH [57,58], entre los cuales se destacan los dihidroxibencenos (DHBs), y específicamente, el catecol. De hecho, la reacción de Fenton conducida por DHBs han sido estudiados en diferentes sistemas, como los mecanismos metabólicos de sistemas biológicos [59–61] y en POA de tratamiento de aguas naturales y residuales [62–65].

#### 1.6.2.1. Reacción de Fenton conducida por 1,2–dihidroxibencenos (1,2–DHBs)

Los DHBs generan un incremento en la producción de especies reactivas en los sistemas Fenton y tipo–Fenton debido a su capacidad para generar complejos con Fe(III) y por ende, reducirse a Fe(II) mediante mecanismos de transferencia electrónica por esfera interna [57]. Dicha capacidad sólo ha sido establecida en 1,2 y 1,4–DHB, ya que es necesario que se forme un sistema quinoide [66].

El complejo generado ente el 1,2–DHB y Fe(III) corresponde a un complejo de estructura octaédrica, cuyo índice de coordinación depende del pH [67] (Figura 1–6).

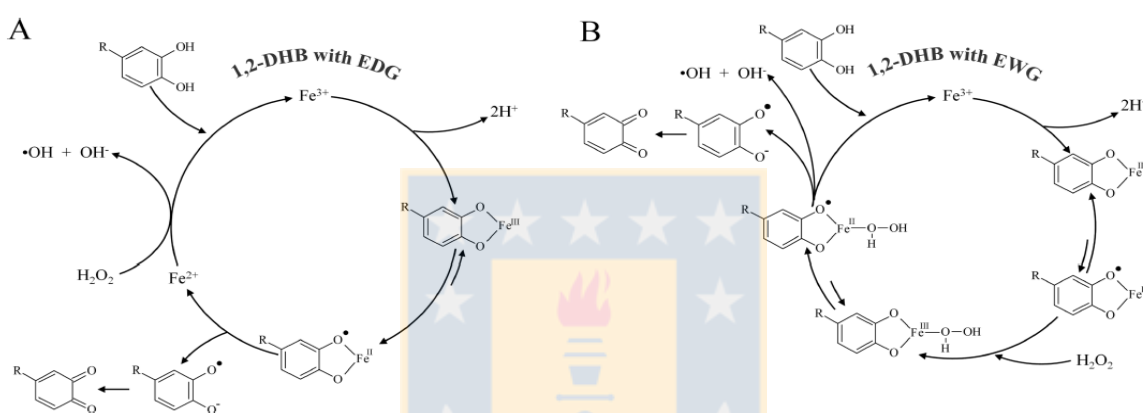


**Figura 1-6:** Esquema del efecto del pH en la formación de los complejos conformados por 1,2-DHB y Fe(III).

Fuente: Salgado et al, 2017 [8].

En la Figura 1-6 se observa que, a pH ácido ( $\text{pH} < 4,0$ ), por lo general los 1,2-DHBs generan monocomplejos de color verde-azulado cuya longitud de onda máxima se encuentra alrededor de los 700 nm [68]. Estos monocomplejos son capaces de reducir el Fe(III) a Fe(II), aumentando la velocidad del paso limitante del ciclo redox, amplificando la reacción de Fenton [69]. En cambio, los *bis*-complejos por lo general se encuentran a pH 5,0 y 6,0, generando complejos de color púrpura y cuya longitud de onda de absorción máxima se encuentra cerca de los 570 nm [70]. A pH neutro, dependiendo del tipo de 1,2-DHB y de su constante de estabilidad con Fe(III) [54], es posible encontrar una mezcla de *bis* y *tris*-complejos en solución. Estos últimos comienzan a predominar a pH alcalino ( $\text{pH} > 8,0$ ), siendo de color rojo y con una longitud de onda máxima cercana a los 480 nm [71][63].

Otro factor a considerar en la amplificación de la reacción de Fenton conducida por 1,2-DHBs es el tipo de sustituyente en el anillo aromático y su capacidad de donar o sustraer densidad electrónica. Se ha observado que, a pH =3,4, si bien los 1,2-DHBs sustituidos en posición 4, al unirse con Fe(III), incrementan la velocidad de la etapa limitante del ciclo redox, la generación de HO· dependerá si el sustituyente es dador o sustractor de densidad electrónica (Figura 1-7).



**Figura 1-7:** Mecanismos propuestos para sistemas tipo-Fenton conducidos por 1,2-DHBs. Fuente: Salgado et al, 2017 [8].

En la Figura 1-7 se observa que, si el sustituyente es un dador de densidad electrónica, el equilibrio Fe(III)-catecol se desplaza hacia la formación Fe(II)-semiquinona, promoviendo la transferencia electrónica interna y, como consecuencia, la liberación de Fe(II) por reducción del Fe(III) (Figura 1-7 A). En cambio, si el sustituyente es un sustractor de densidad de carga, el hierro permanece dentro del monocomplejo, por lo que el equilibrio se encuentra desplazado desde el Fe(II)-semiquinona a Fe(III)-catecol, los cuales reaccionan con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para formar peroxocomplejos de Fe(II) y Fe(III), por lo que la transferencia electrónica ocurre desde el 1,2-DHB al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a través del metal (Figura 1-7 B) [8].

Sin embargo, HO· no es la única especie generada en la reacción de tipo-Fenton conducida por 1,2-DHB: según lo reportado por Salgado *et al* [11], se observó que la oxidación del colorante RB5 ( $\lambda_{\max} = 598 \text{ nm}$ ) [72] fue significativa en el rango de pH = 1,0–11,0. Para determinar la presencia del intermediario, se añadió 2-propanol como atrapador específico para HO· [73,74], observándose una disminución de la oxidación a pH < 5.0. En cambio, al utilizar DMSO como atrapador de HO· y Fe(IV) [10,75], no se observó oxidación en ninguno de los valores de pH estudiados. Esto permitió determinar, de manera indirecta, la presencia de Fe(IV), promovida por los *bis*-complejos generados entre Fe(III) y 1,2-DHB.

Según lo descrito anteriormente, se puede inferir que en la reacción de Fenton conducida por 1,2-DHBs, y específicamente, conducida por catecol se espera generar las mismas especies oxidantes que en la reacción de Fenton. Sin embargo, estarían favorecidas algunas vías de reacción sobre otras. Esto estaría especialmente afectado por las condiciones experimentales, como el pH, que modifican la esfera de composición del hierro. En trabajos previos se ha estudiado cómo distintos factores de la reacción de Fenton conducida por catecol afectan la producción de HO· [8,69]. No obstante aquello, no se ha estudiado sistemáticamente la presencia de otras especies oxidantes, como Fe(IV).

## 1.7. Hipótesis

La generación de Fe(IV) es mayor en la reacción de tipo-Fenton conducida por catecol respecto a la reacción de Fenton y de tipo-Fenton. Este efecto se evidencia principalmente a valores de pH que favorecen el *bis*-complejo.

## 1.8. Objetivos

### 1.8.1. Objetivo general

Determinar la dependencia, en función del pH, de la producción de Fe(IV) por diferentes vías en la reacción de Fenton, tipo-Fenton y reacción de tipo-Fenton conducida por catecol.

### 1.8.2. Objetivos específicos

1. Determinar las especies de hierro presentes en las distintas condiciones de reacción.
2. Identificar y cuantificar la especie oxidante Fe(IV), generada en la reacción de Fenton, tipo-Fenton y tipo-Fenton conducida por catecol a pH = 2,0, 4,0 y 6,0.
3. Determinar mediante atrapadores selectivos las rutas de formación de Fe(IV).

## CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA

### 2.1. Reactivos

Los reactivos utilizados son: 2,4-dimetilfenol (Across); Bis-tris (Calbiochem); ácido acético glacial, acetato de sodio, cloroformo, peróxido de hidrógeno 30%, pirocatecol, sulfato de hierro (II) heptahidratado (Merck); citrato de sodio monobásico, dimetil sulfóxido (DMSO), nitrato de hierro (III) nonahidratado, 2-propanol, 2,4-xilidina (Sigma).

Todos los reactivos fueron usados sin purificación adicional.

### 2.2. Procedimientos Generales

Todas las disoluciones fueron preparadas con agua Nanopure hervida y saturada con  $\text{Ar}_{(g)}$  como forma de asegurar un ambiente anóxico que evite oxidaciones previas de los reactivos.

El pH de las disoluciones fue ajustado previo a la realización de los experimentos utilizando un pH metro Thermo Scientific Orion 3-Star. Las disoluciones a  $\text{pH} = 2,0$  fueron ajustadas con  $\text{HNO}_3$ . Para las disoluciones a  $\text{pH} = 4,0$ , se utilizó una disolución amortiguadora de acetato,  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , mientras que, a  $\text{pH} = 6,0$ , se usó una disolución amortiguadora de bis-tris,  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .



Los experimentos se realizaron en reactores independientes, por triplicado, a  $20,0 \pm 0,1$  °C, bajo campana, y con los elementos de seguridad correspondientes (máscara de gas, careta, guantes, delantal y zapatos de seguridad); los residuos generados en cada uno de los experimentos se desecharon según lo dispuesto por el Plan de Manejo de Residuos Peligrosos de la Universidad de Concepción.

### 2.3. Especiación de hierro en sistemas Fenton, tipo-Fenton y tipo -Fenton conducidos por catecol

Se determinó la especiación de hierro, a diferentes valores de pH mediante el uso del software “CHEAQS Next p2017.3”, creado por Wilko Verweij (<http://www.cheaqs.eu/>). Las constantes de equilibrio utilizadas fueron obtenidas de Gallard *et al* [76] para los peroxocomplejos y la base de datos NIST 46 versión 8.0, 2004 . Las concentraciones finales en los sistemas de reacción fueron:  $5,00 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> catecol,  $5,00 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,  $5,00 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> Fe(II) o Fe(III), dependiendo del sistema a estudiar.

### 2.4. Identificación de 2,4-dimetilfenol

La identificación de 2,4-dimetilfenol se realizó a valores de pH = 2,0; 4,0 y 6,0 a través de la oxidación del sustrato 2,4-xilidina mediante Fe(IV) [9], especie extraída en la fase orgánica. Las concentraciones finales en los sistemas Fenton, tipo-Fenton y tipo-Fenton conducida por catecol fueron:  $5,00 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> 2,4-xilidina,  $5,00 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> catecol,  $5,00 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 5,00 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> Fe(II) o Fe(III), dependiendo del sistema a estudiar. La reacción se inició con la adición de la alícuota de Fe(II) o Fe(III).

## 2.5. Cuantificación de 2,4-dimetilfenol

La cuantificación de 2,4-dimetilfenol se realizó mediante curva de calibración, cuyas concentraciones de analito variaron entre 8,3 × 10<sup>-5</sup> a 6,2 × 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> en cloroformo (CHCl<sub>3</sub>). De dicha curva se calculó el límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ), cuyas fórmulas se presentan a continuación [77]:

$$\text{LOD} = \frac{y_B}{m} + 3 \frac{S_B}{m} \quad (15)$$

$$\text{LOQ} = \frac{y_B}{m} + 10 \frac{S_B}{m} \quad (16)$$

Las Ecuaciones (15) y (16) están definidas por los siguientes parámetros: señal del blanco ( $y_B$ ) junto con su respectiva desviación estándar ( $S_B$ ) y la pendiente de la curva de calibración ( $m$ ).

La formación de 2,4-dimetilfenol fue estudiada a 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 y 1,50 minutos después de iniciada la reacción.

## 2.6. Reacciones en presencia de atrapadores de especies oxidantes en sistemas Fenton, tipo-Fenton, y tipo-Fenton conducidos por catecol

Se utilizaron atrapadores de especies oxidantes para evaluar su presencia o ausencia en los sistemas Fenton, tipo-Fenton y tipo-Fenton conducidos por catecol a valores de pH = 2,0; 4,0 y 6,0. Los atrapadores utilizados fueron 2-propanol (altamente selectivo para radicales HO·) [73,74] y DMSO [10,75]. Para estos experimentos, las concentraciones finales en los sistemas en estudio fueron:  $5,00 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> atrapador,  $5,00 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> 2,4-xilidina,  $5,00 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> catecol,  $5,00 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,  $5,00 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> Fe(II) o Fe(III). La reacción se inició luego de añadir la alícuota correspondiente de Fe(II) o Fe(III).

La inhibición de 2,4-dimetilfenol fue estudiada a 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 y 1,50 minutos después de iniciada la reacción.

## 2.7. Análisis por GC-MS y GC-FID

Se añadió una alícuota de 1 mL de los sistemas en estudio (en presencia o ausencia de atrapadores) a 1 mL de CHCl<sub>3</sub> y 0,5 mL de disolución amortiguadora de citrato,  $5,00 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> pH = 3,0, para quelar el hierro remanente en la fase acuosa [78].

Las muestras fueron agitadas en un vórtex marca MRC modelo VM-1000 por 10 s y extraídas 2 h después de terminada la reacción. La fase orgánica de dicha extracción (muestra a

analizar) fue filtrada a través de un embudo con lana silanizada y 0,1 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, secado previamente a 120 °C. Las muestras se almacenaron en viales de ámbar y fueron refrigeradas a -19.0 °C para su posterior inyección.

Se inyectó 1 µL de muestra en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 Series II acoplado a un detector de masas Hewlett Packard 5972 Series II. Para ello, se usó una columna capilar Hewlett Packard-5 MS (5% fenil 95% dimetilpolisiloxano), utilizando como gas carrier He a un flujo constante de 0,95 mL min<sup>-1</sup>. El programa de temperatura del horno fue el siguiente: 60 °C por 0 minutos; a una rapidez de 7,0 °C minuto<sup>-1</sup> se aumentó la temperatura a 109 °C, la que se mantuvo por 7 minutos; finalmente, se aumentó la temperatura a una rapidez de 57,0 °C minuto<sup>-1</sup> hasta 280 °C, la que se mantuvo por 10 minutos. Las temperaturas del inyector y del detector fueron de 250 °C y 280 °C, respectivamente.

La identificación del producto de oxidación de la 2,4-xilidina se llevó a cabo por comparación de cada espectro con una base de datos de espectros de masa (NIST 17 Mass Spectral Library, 2017). Luego de eso, se inyectó 1 µL de muestra en Hewlett Packard 5890 Series II con detector de ionización de llama (FID) Para ello, se usó una columna capilar Hewlett Packard-5 MS (5% fenil 95% dimetilpolisiloxano), utilizando como gas carrier N<sub>2</sub> a un flujo constante de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. Las condiciones del horno, inyector y detector utilizadas corresponden a las ya descritas en el párrafo anterior, ya que el propósito de la inyección de las muestras en este equipo era obtener una mejor resolución cromatográfica.

## 2.8. Cinética de formación y estabilidad de quinonas en sistemas tipo-Fenton conducidos por catecol

Se determinó la formación y estabilidad de los complejos formados entre Fe(III) y catecol a pH = 2,0; 4,0 y 6,0 en un tiempo de reacción de 2,0 minutos, cuya absorbancia fue medida cada 0.4 s en un espectrofotómetro UV-visible con arreglo de diodos marca Agilent modelo 8453. Dichas cinéticas se midieron a 390 nm, correspondiente a la formación de quinonas [79].

Luego, en sistemas independientes, se añadió H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y los atrapadores de especies oxidantes 2-propanol y DMSO, con el fin de estudiar el efecto de éstos sobre el complejo Fe(III)-catecol. Para estos experimentos, las concentraciones finales en los sistemas en estudio fueron: 5,00 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> atrapador de especie oxidante, 5,00 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> catecol, 5,00 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 5,00 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> Fe(III).

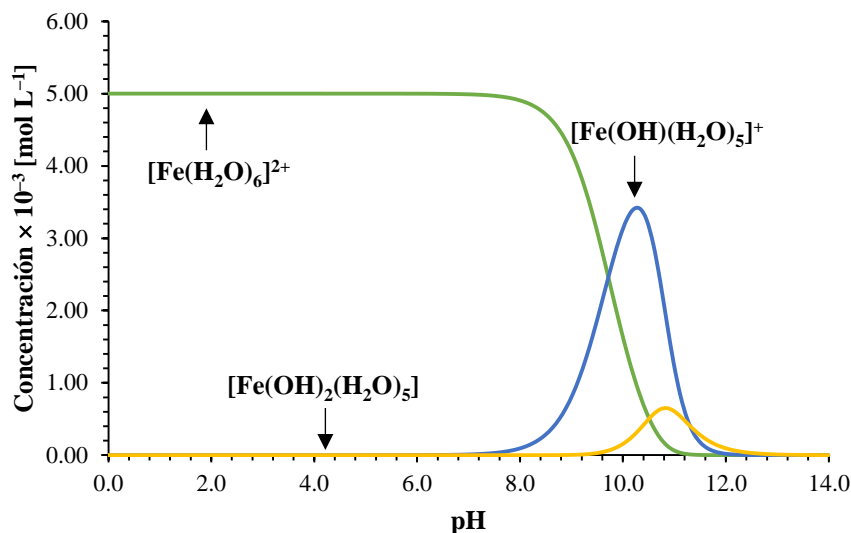
## CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Especiación de hierro en sistemas Fenton, tipo-Fenton y tipo-Fenton conducidos por catecol

Se determinó la concentración de las especies de hierro presentes en los sistemas Fenton, tipo-Fenton y tipo-Fenton conducidos por catecol a diferentes valores de pH mediante el software “CHEAQS Next p2017.3”, para relacionar la reactividad de éstas con su concentración a los distintos valores de pH usados (pH = 2,0; 4,0 y 6,0).

#### 3.1.1. Especiación de Fe(II) en sistemas Fenton

Para la especiación de los sistemas Fenton, se consideró una concentración de  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{FeSO}_4$  y  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , y el rango de pH a estudiar se consideró de 0 a 14, tal como se aprecia en la Figura 3-1.



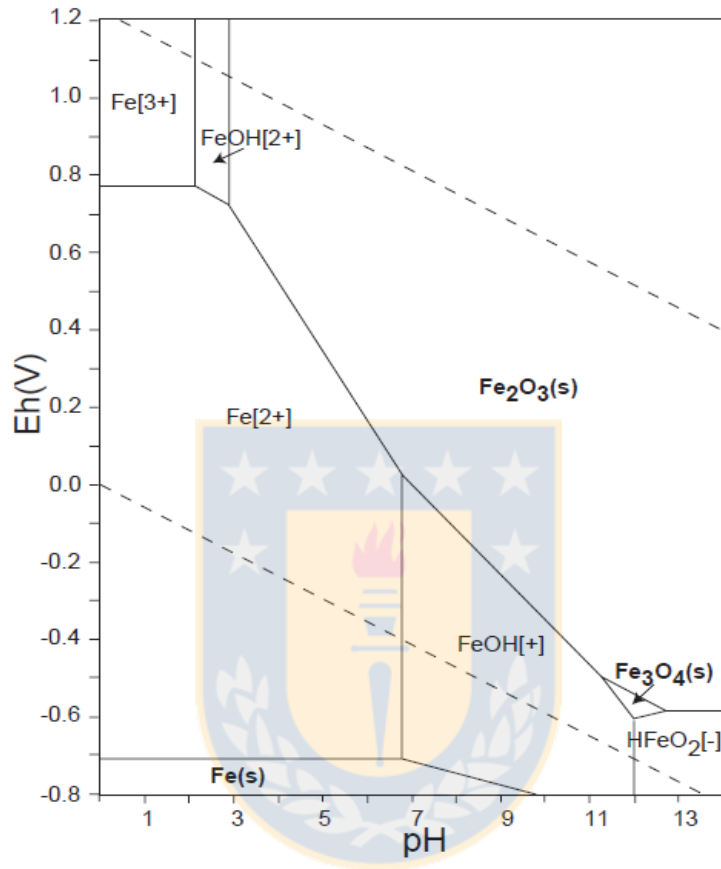
**Figura 3-1:** Especiación de  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{FeSO}_4$  y  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$  en función del pH.

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 3–1 es posible apreciar que, en los sistemas Fenton y en las concentraciones utilizadas, la especie predominante a pH 2,0; 4,0 y 6,0 corresponde al hexacuocomplejo de hierro,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Sin embargo, esta especie no es la más reactiva de acuerdo a lo descrito por Morgan y Lahav [80], sino el monohidroxocomplejo,  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ . A pesar de ello, la concentración de dicha especie en los pH de trabajo es muy baja, y sólo comenzaría a aumentar a un pH cercano a 8,0, alcanzando su máxima concentración a  $\text{pH} = 10,3$ .

Cabe destacar que la velocidad de reacción del monohidroxocomplejo es  $1 \times 10^5$  veces mayor que la velocidad de reacción del hexacuocomplejo con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Si se consideran condiciones de pseudo–primer orden, a  $\text{pH} = 3,0$ , la concentración del hexacuocomplejo sería  $5 \times 10^{-3}$  y del monohidroxocomplejo sería  $1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ . Considerando esto, la velocidad de reacción del monohidroxocomplejo sería sólo un orden de magnitud más lento que el hexacuocomplejo [5]. A

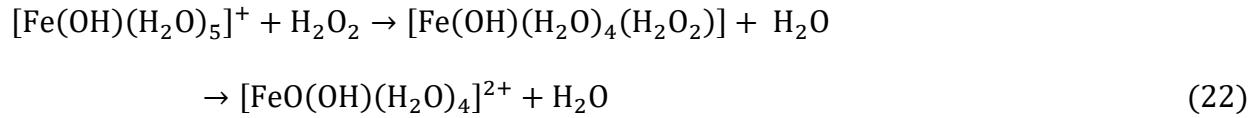
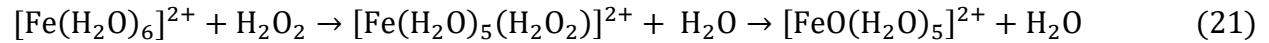
valores mayores de pH, el equilibrio se desplaza hacia la oxidación de Fe(II) a Fe(III) (Figura 3 – 2).



**Figura 3-2:** Diagrama de Pourbaix para el hierro. Fuente: Takeno, 2005 [81]

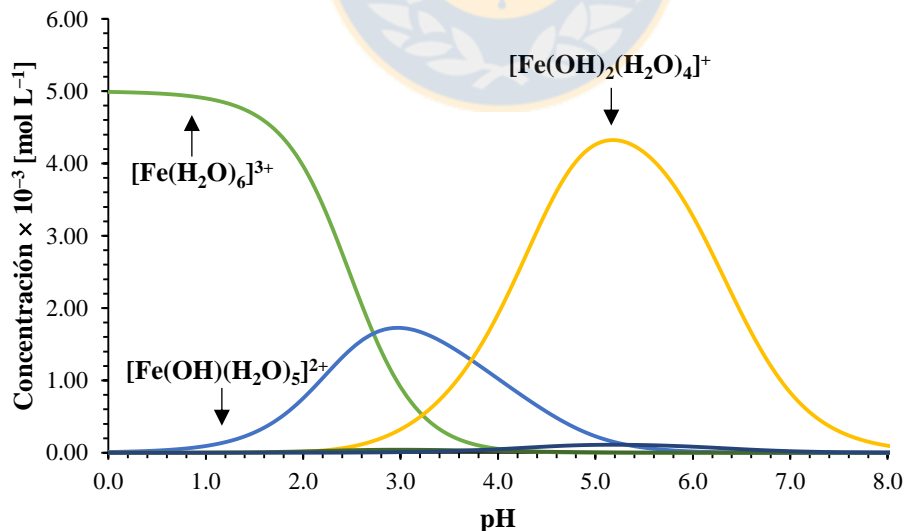
La mayor reactividad del monohidroxocomplejo radica en el mayor intercambio de un ligando H<sub>2</sub>O por el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ya que el ión hidróxido (OH<sup>-</sup>) actúa como orientador *trans* y aumenta el intercambio de un ligando H<sub>2</sub>O por el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. El peroxocomplejo ha sido postulado como un intermediario de la reacción de Fenton [82] y se oxida mediante mecanismo de transferencia electrónica por esfera interna según lo postulado por Masarwa *et al* [40] y Rachmilovich–Calis *et al* [83] en las Ecuaciones 21 y 22 para formar Fe(IV).





### 3.1.2. Especiación de Fe(III) en sistemas tipo-Fenton

Se determinó la especiación de Fe(III) en los sistemas tipo-Fenton, los cuales tenían una concentración de  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en el rango de pH 0–8,0.

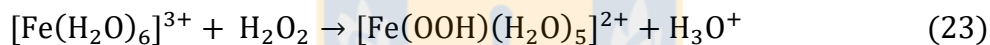


**Figura 3-3:** Especiación de  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en función del pH.

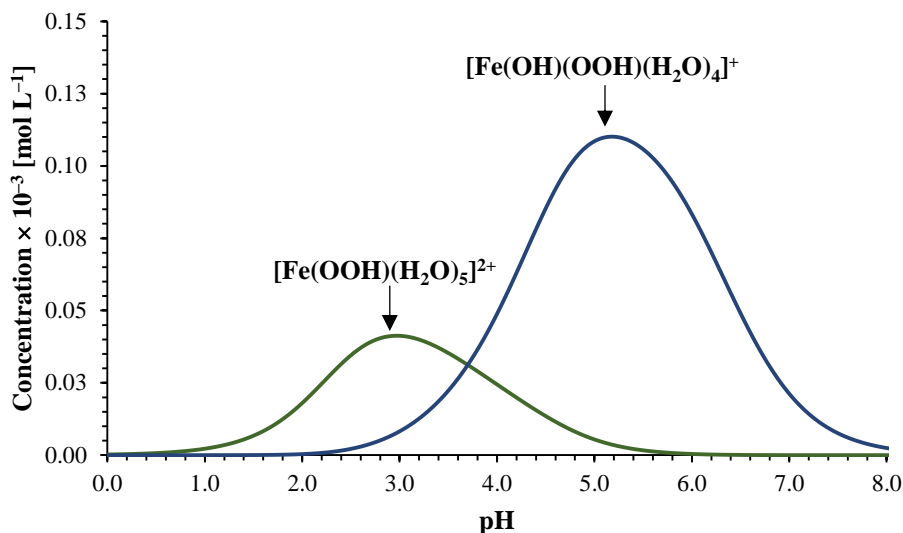
Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 3–3 se observa que las principales especies generadas corresponden a los acuocomplejos de Fe(III) ( $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  y  $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ), los cuales predominan a distintos rangos de pH:  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  es la principal especie a  $\text{pH} \leq 2,0$ , mientras que en el rango 2,0–4,0,  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  adquiere mayor relevancia, alcanzando su concentración máxima a  $\text{pH} = 3,0$ , Por último, a  $\text{pH} \geq 3,7$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  pasa a ser la especie mayoritaria, alcanzando su concentración máxima a  $\text{pH} = 5,1$ , respectivamente. De todas estas especies nombradas, el monohidroxocomplejo ( $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ) presenta la mayor reactividad [84].

En los sistemas tipo–Fenton, además, es posible encontrar complejos generados entre Fe(III) y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , denominados peroxocomplejos [7,48], los cuales fueron identificados mediante espectroscopía por Gallard *et al* [76] (Ecuaciones (23) y (24)).



Estos valores fueron ingresados al programa CHEAQS, el cual determinó la tendencia que se observa en la Figura 3–4:



**Figura 3-4:** Detalle de la especiación de  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  en función del pH para el estudio de la formación de los peroxocomplejos  $[\text{Fe}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  y  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ . Fuente: Elaboración propia.

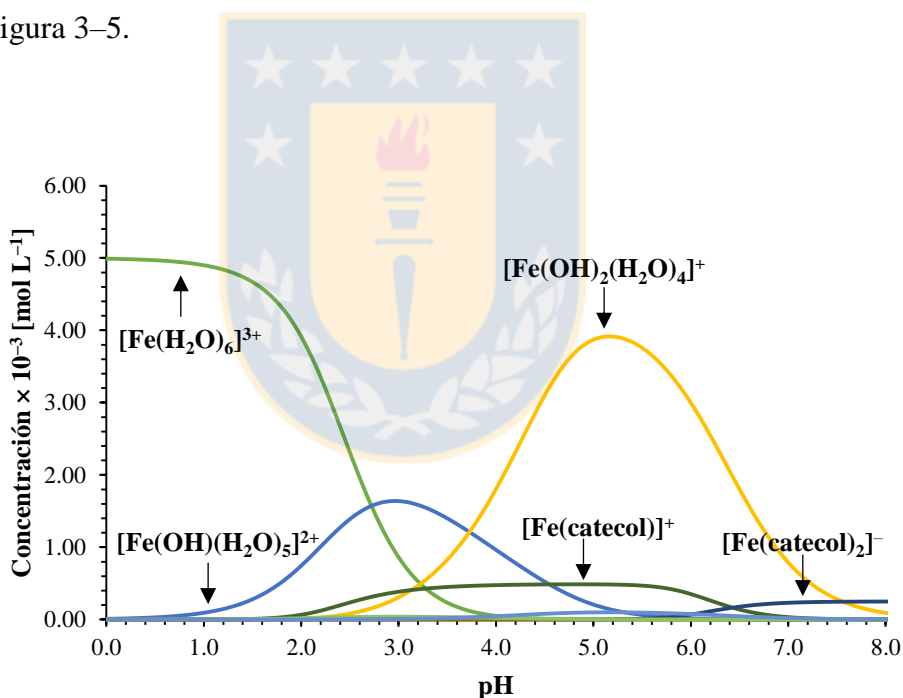
De la Figura 3–4 se infiere que, a las concentraciones de Fe(III) y  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizadas, la especie  $[\text{Fe}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  predomina en el rango de pH 2,0–4,0, alcanzando su concentración máxima a  $\text{pH} = 3,0$ . En cambio, el monohidroxoperoxocomplejo de Fe(III),  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ , predomina en el rango de  $\text{pH} = 3,0$ –7,0, alcanzando su máxima concentración a  $\text{pH} = 5,1$ . Sin embargo, la máxima concentración de  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  es 42 veces mayor que  $[\text{Fe}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  ( $4,12 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) y 195 veces mayor que  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  ( $8,80 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ).

A partir de estos resultados, se sugiere que en la reacción de tipo–Fenton a  $\text{pH} = 2,0$  y  $4,0$ , las principales especies de hierro que participan son los acuocomplejos  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  y el peroxocomplejo  $[\text{Fe}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ . En cambio, a  $\text{pH} = 6,0$ , predomina

la oxidación de Fe(II) a Fe(III), según lo establecido por el diagrama de Pourbaix para el hierro (Figura 3–2).

### 3.1.3. Especiación de Fe(III) en sistemas tipo–Fenton conducidos por catecol

También se determinó la especiación de Fe(III) en los sistemas tipo–Fenton conducidos por catecol, cuyas concentraciones en el sistema fueron de  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de catecol,  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en el rango de pH 0–8,0, tal como se aprecia en la Figura 3–5.



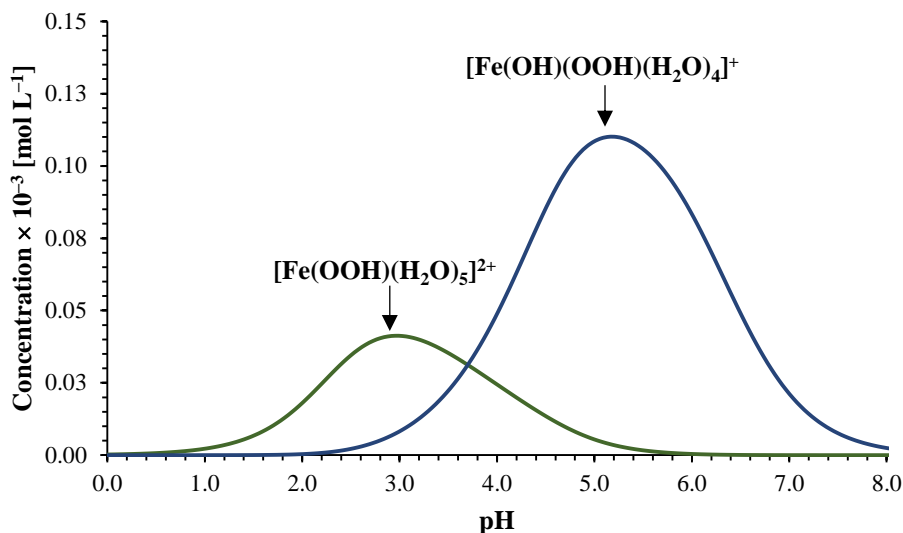
**Figura 3-5:** Especiación de  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de catecol,  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , y  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en función del pH;  $[\text{Fe}(\text{catecol})]^+$  y  $[\text{Fe}(\text{catecol})_2]^-$  corresponden al mono y bis-complejo de Fe(III)–catecol.

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 3–5 es posible apreciar que en la especiación de este sistema de reacción las principales especies generadas corresponden a los acuocomplejos de Fe(III) ( $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  y  $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ) y los complejos de Fe(III)–catecol ( $[\text{Fe}(\text{catecol})]^+$  y  $[\text{Fe}(\text{catecol})_2]^-$ ). Los acuocomplejos, en semejanza con los sistemas tipo–Fenton, predominan a distintos rangos de pH:  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  es la principal especie a  $\text{pH} \leq 2,0$ , mientras que en el rango 2,0–4,0,  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  adquiere mayor relevancia, alcanzando su concentración máxima a  $\text{pH} = 3,0$ , Por último, a  $\text{pH} \geq 3,7$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  pasa a ser la especie mayoritaria, alcanzando su concentración máxima a  $\text{pH} = 5,1$ , respectivamente.

Si bien los complejos de Fe(III)–catecol presentan un rango de pH, éste difiere del de las especies de Fe(III). En el caso del monocomplejo ( $[\text{Fe}(\text{catecol})]^+$ ), se observa que, a  $\text{pH} = 2,0$ , comienza a aumentar la concentración de éste, cuya concentración máxima,  $4,80 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , se obtiene en el rango de pH 4,1–5,1. En cambio, la concentración del *bis*–complejo ( $[\text{Fe}(\text{catecol})_2]^-$ ) comienza a aumentar a  $\text{pH} = 6,0$ , alcanzando su concentración máxima a  $\text{pH} = 7,5$  ( $2,46 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), manteniéndose constante en el rango de pH analizado.

Por otra parte, también es posible hallar peroxocomplejos en los sistemas tipo–Fenton conducidos por catecol, los que se muestran en detalle en la Figura 3–6.



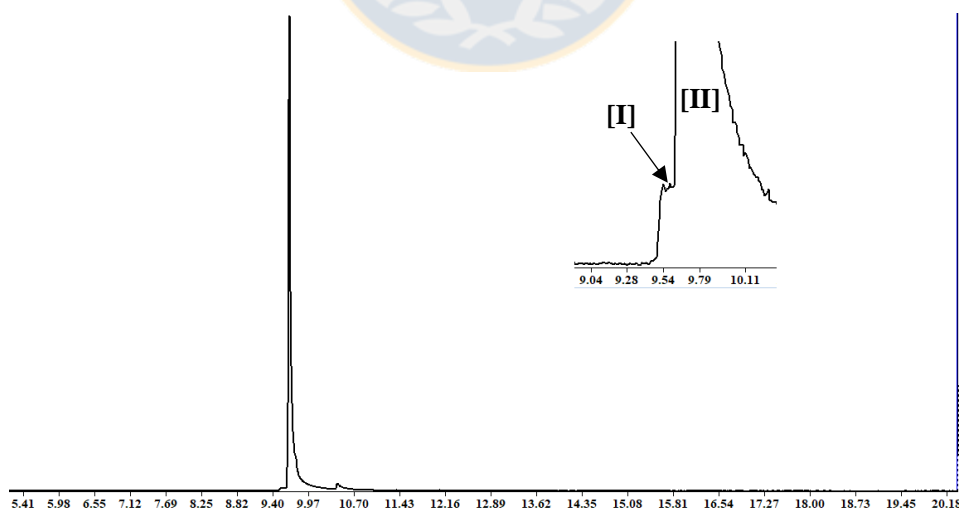
**Figura 3-6:** Detalle de la especiación de  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de catecol y  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en función del pH para el estudio de la formación de los peroxocomplejos  $[\text{Fe}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  y  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 3-6 se observa que, al igual que en los sistemas tipo-Fenton (Figura 3-3), en los sistemas tipo-Fenton conducidos por catecol la especie  $[\text{Fe}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  predomina en el rango de  $\text{pH} = 2,0-4,0$ , alcanzando su concentración máxima a  $\text{pH} = 3,0$ . En cambio, la especie  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  predomina en el rango de  $\text{pH} = 3,0-7,0$ , y alcanza su concentración máxima a  $\text{pH} = 5,1$ . Es relevante destacar que,  $\text{pH} = 3,0$ ,  $[\text{Fe}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  presenta una mayor concentración que  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  ( $3,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  versus  $8,35 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente), pero al compararse con  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  ( $1,63 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ), son concentraciones bajas.

Por lo tanto, las principales especies de Fe(III) y catecol que participarían en los sistemas tipo-Fenton conducidos por catecol serían  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  a  $\text{pH} = 2,0$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OOH})]^+$  y  $[\text{Fe}(\text{catecol})]^+$  a  $\text{pH} = 4,0$ . Esta última especie también se encontraría a  $\text{pH} = 6,0$ .

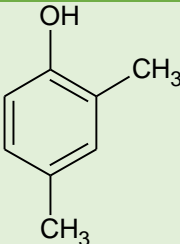
### 3.2. Identificación de 2,4-dimetilfenol

Se determinó, de manera indirecta, la presencia de Fe(IV) en los sistemas Fenton, tipo-Fenton y tipo-Fenton conducidos por catecol a  $\text{pH} = 2,0$ ;  $4,0$  y  $6,0$  mediante un cromatógrafo de gases con detector de masas (GC-MS). En los cromatogramas fue posible identificar 2,4-xilidina (sustrato a oxidar) y 2,4-dimetilfenol, producto de oxidación del sustrato (Figura 3-7, Tabla 3-1). Ambas especies fueron identificadas con la librería NIST 17 Mass Spectral Library, 2017.



**Figura 3-7:** Cromatograma obtenido por GC-MS de 2,4-dimetilfenol ([I] –  $t_R = 9,5$  minutos) y 2,4-xilidina ([II] –  $t_R = 9,7$  minutos) luego de 1 minuto de reacción a  $\text{pH} = 2,0$ . El sistema de reacción contiene: 2,4-xilidina  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{Fe}(\text{II})$   $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Fuente: Elaboración propia.

**Tabla 3-1:** Producto de oxidación de 2,4-xilidina determinado por GC-MS

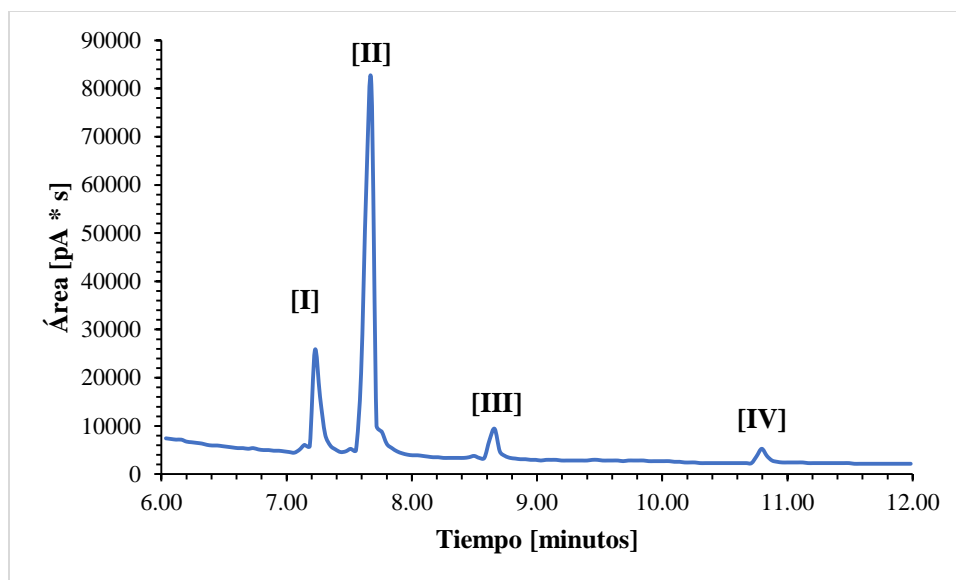
<b>Estructura</b>	<b>Compuesto</b>	<b>Fragmentos Iónicos</b>	<b>Fragmentos Iónicos</b>
<b>Química</b>	<b>(#CAS)</b>	<b>Experimentales m/z</b>	<b>Teóricos m/z</b>
	2,4-dimetilfenol (105-67-9)	122 (999), 121(529), 108 (73), 107 (930), 91 (128), 83 (80), 79 (174), 77 (241), 65 (74)	122 (999), 121 (513), 108 (82), 107 (855), 91 (136), 79 (120), 77 (13), 51 (95), 39 (103),

Fuente: Elaboración propia.

### 3.3. Cuantificación de 2,4-dimetilfenol

Utilizando las mismas condiciones cromatográficas, se utilizó un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama (GC-FID). Con esta configuración se mejoró la resolución de la columna [85], la cual aumentó desde 0,1 a 6,5. Junto con lo anterior, mejoró el factor de respuesta en una razón de 0.6 para el 2,4-dimetilfenol. Un cromatograma tipo mediante GC-FID se muestra en la Figura 3-8.

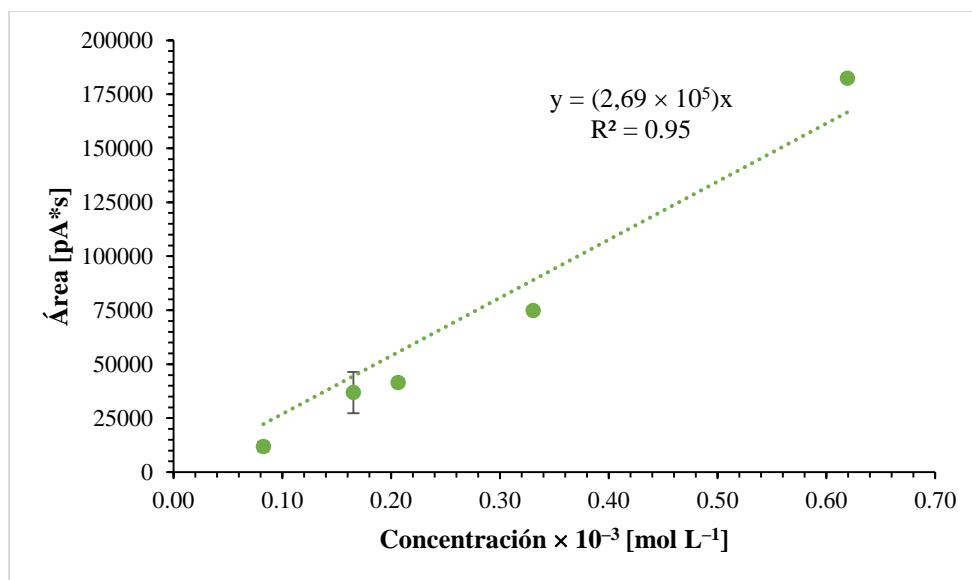




**Figura 3-8:** Cromatograma obtenido por GC-FID de 2,4-dimetilfenol ([I] –  $t_R = 7,3$  minutos), 2,4-xilidina ([II] –  $t_R = 7,7$  minutos), y dos especies desconocidas ([III] –  $t_R = 8,7$  minutos; [IV] –  $t_R = 10,8$  minutos), luego de 1 minuto de reacción a pH = 2,0. El sistema de reacción contiene: 2,4-xilidina  $5,00 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $5,00 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> y Fe(II)  $5,00 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 3-8 es posible distinguir 4 picos cromatográficos, de los cuales, el pico [II] corresponde a 2,4-xilidina. El pico cromatográfico [I] corresponde a 2,4-dimetilfenol, cuya resolución aumentó 6 veces con respecto a lo observado en GC-MS, lo que permite su correcta cuantificación en forma selectiva. Sin embargo, no fue posible identificar los picos cromatográficos [III] y [IV], ya que éstos no fueron detectados por GC-MS.

Con el objetivo de cuantificar el 2,4-dimetilfenol generado en los sistemas de reacción, se realizó una curva de calibración entre  $8,3 \times 10^{-5}$  a  $6,2 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> en cloroformo. Las áreas obtenidas y desviaciones estándar se encuentran en el anexo. La curva de calibración se muestra en la Figura 3-9.



**Figura 3-9:** Curva de calibración de 2,4-dimetilfenol en CHCl<sub>3</sub> obtenido por GC-FID. Fuente: Elaboración propia.

A partir de la curva de calibración presentada en la Figura 3-9, se determinó el límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ) (Tabla 3-2).

**Tabla 3-2:** Parámetros analíticos de la curva de calibración de 2,4-dimetilfenol

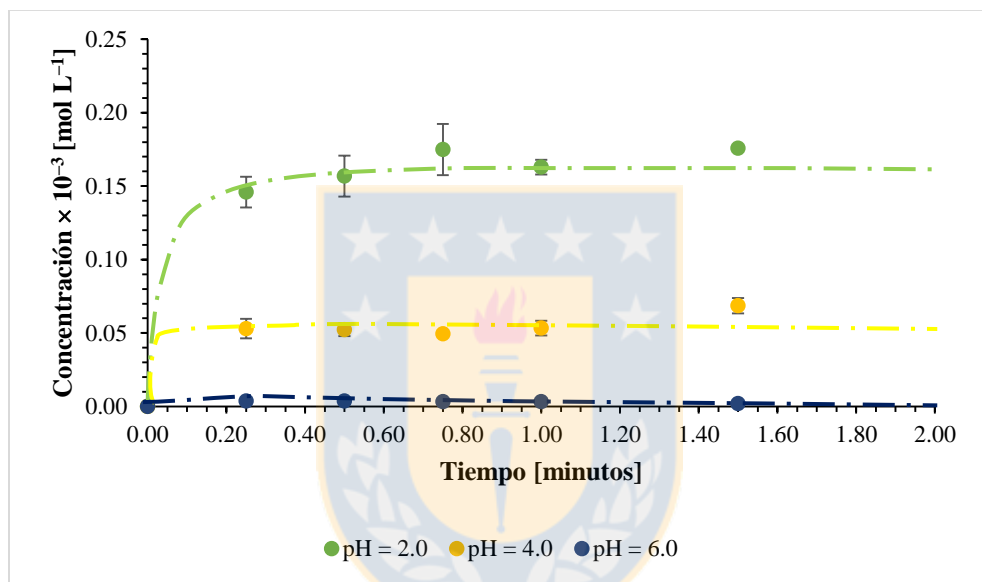
LOD	LOQ
[mol L <sup>-1</sup> ]	[mol L <sup>-1</sup> ]
$2 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-5}$

Fuente: Elaboración propia.

De estos resultados, se realizó una cinética de la reacción por 2 minutos en los sistemas Fenton, tipo-Fenton y tipo-Fenton conducida por catecol a pH = 2,0; 4,0 y 6,0, con el objetivo de cuantificar 2,4-dimetilfenol, generado por la oxidación del sustrato orgánico 2,4-xilidina por Fe(IV) [9].

### 3.3.1. Cinética de formación de 2,4–dimetilfenol en sistemas Fenton

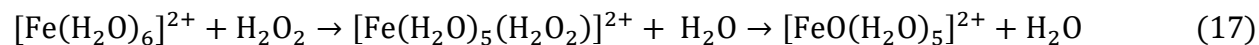
La formación de 2,4–dimetilfenol mediante sistemas Fenton fue determinada a pH = 2,0; 4,0 y 6,0 (Figura 3–10).



**Figura 3-10:** Cinética de formación de 2,4–dimetilfenol a partir de la oxidación de 2,4–xilidina en sistemas Fenton a pH = 2,0 (línea verde), 4,0 (línea amarilla) y 6,0 (línea azul). El sistema de reacción contiene: 2,4–xilidina  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{Fe(II)}$   $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $n = 3$ , barras de error =  $\pm$  SD. Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 3–10 se observan diferencias significativas respecto a la producción de 2,4–dimetilfenol ( $p = 0,0002$ ) en los distintos pH estudiados, donde la mayor producción se genera a pH = 2,0. A pH = 6,0, las cuantificaciones son menores al límite de cuantificación ( $6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) pero mayores al límite de detección ( $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ). A pH = 2,0, la especie de hierro predominante es el hexaacuocomplejo,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , el cual reacciona con  $\text{H}_2\text{O}_2$  y forma

peroxocomplejos, un intermediario que da paso a la formación de Fe(IV), entre otras especies oxidantes [27,40,83] (Ecuación (17)).

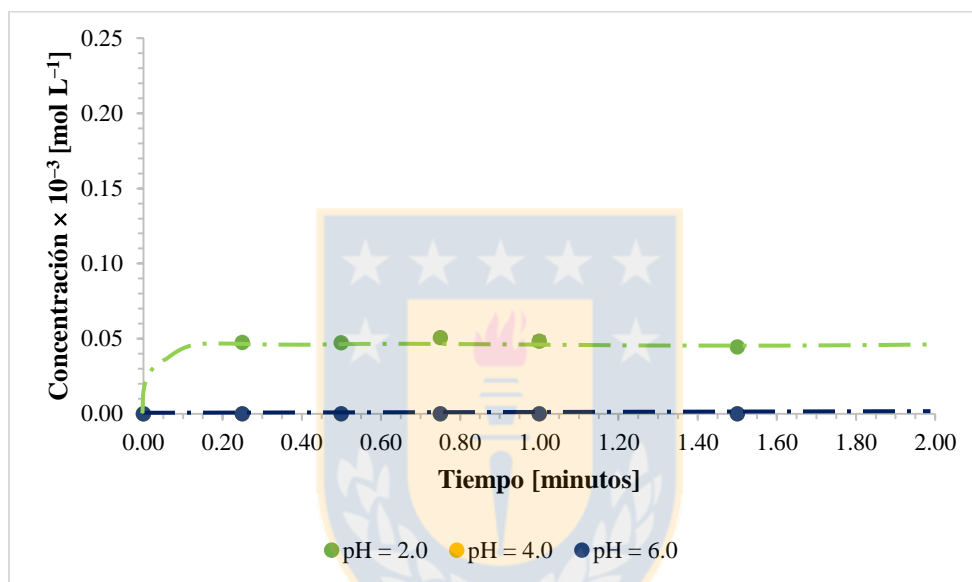


Si bien en los pH en estudio la especiación de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  se mantiene constante, la formación del peroxocomplejo sería dependiente del pH [39,83]. Además, anteriormente se señaló que el  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  no sería la especie más reactiva, sino el monohidroxocomplejo de Fe(II),  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  [80]. Tomando en consideración la especiación de Fe(II), a pH = 2,0 la concentración de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  es de  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , mientras que la concentración de  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  es de  $9 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ . Por lo tanto, la formación de 2,4-dimetilfenol será a través del peroxocomplejo generado principalmente por  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . A pH = 4,0, en cambio, si bien la concentración de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  se mantiene constante ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ), la concentración de  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  aumenta a  $1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ . Por ende, existiría una competencia entre ambas especies para formar el intermediario que permitirá generar Fe(IV), y consecuentemente, 2,4-dimetilfenol.

A pH = 6,0, en cambio, la formación de 2,4-dimetilfenol es mínima, ya que a dicho valor de pH, la relación entre Fe(II):Fe(III) se desplaza hacia Fe(III), según lo descrito en el diagrama de Pourbaix (Figura 3-2) [81].

### 3.3.2. Cinética de formación de 2,4-dimetilfenol en sistemas tipo-Fenton

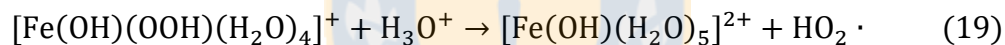
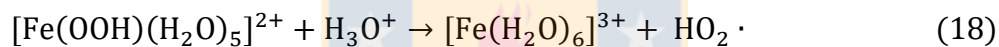
En sistemas tipo-Fenton, la formación de 2,4-dimetilfenol como producto de oxidación de 2,4-xilidina sólo fue posible visualizarla a pH = 2,0 (Figura 3-11).



**Figura 3-11:** Cinética de formación de 2,4-dimetilfenol a partir de la oxidación de 2,4-xilidina en sistemas tipo-Fenton a pH = 2,0 (línea verde), 4,0 (línea amarilla) y 6,0 (línea azul). El sistema de reacción contiene: 2,4-xilidina  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{Fe(III)}$   $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $n = 3$ , barras de error =  $\pm \text{SD}$ . Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 3-11 es posible apreciar que, si bien se formó 2,4-dimetilfenol, sólo fue observable a pH = 2,0. Sin embargo, existe una diferencia significativa respecto a la cantidad formada de 2,4-dimetilfenol a este mismo pH en los sistemas Fenton (Figura 3-10;  $p = 0,0036$ ), ya que su concentración es un 66% menor. Otro punto a considerar es que a pH = 2,0,  $\text{Fe(III)}$  se encuentra principalmente como hexaacuocomplejo y monohidroxocomplejo  $([\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+})$  y

[Fe(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>, respectivamente), los que pueden intercambiar un ligando de H<sub>2</sub>O por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para formar peroxocomplejos ([Fe(OOH)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> y [Fe(OH)(OOH)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>) [7,48]. En estas especies, el Fe(III) es reducido a Fe(II) y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se oxida a radical perhidroxilo (HO<sub>2</sub>·). A partir del Fe(II) generado, ocurre la reacción de Fenton. A pH = 4,0, las principales especies de Fe(III) son [Fe(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> (1,0 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>), y [Fe(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> (2,0 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>) [76]. Si bien ambas especies se pueden descomponer en Fe(II) y HO<sub>2</sub>·, ésta corresponde a la etapa limitante de la reacción (Ecuaciones (18) y (19)), donde, si bien no ha sido posible determinar las velocidades de reacción por separado, se sabe que ambas tienen una velocidad de reacción de 2,7 × 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> [7].

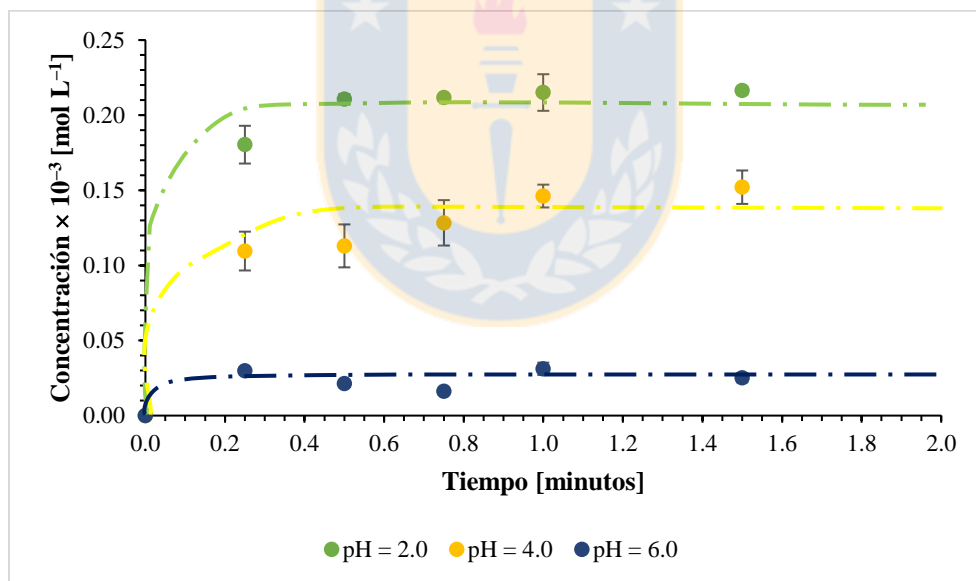


Basado en la especiación de Fe(III), es posible determinar que, a pH = 2,0 las concentraciones de [Fe(OOH)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> y [Fe(OH)(OOH)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> son 1,94 × 10<sup>-5</sup> y 4,30 × 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup>, respectivamente. En cambio, a pH = 4,0, las concentraciones de [Fe(OOH)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> y [Fe(OH)(OOH)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> son 2,41 × 10<sup>-5</sup> y 4,97 × 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>. Por lo tanto, habrá una competición entre ambos peroxocomplejos para generar Fe(IV), y consecuentemente, 2,4-dimetilfenol.

A pH = 6,0, en cambio, no se esperaba la formación de 2,4–dimetilfenol, ya que a dicho valor todas las especies de hierro presentes son insolubles, según lo descrito en el diagrama de Pourbaix (Figura 3–2) [81].

### 3.3.3. Cinética de formación de 2,4–dimetilfenol en sistemas tipo–Fenton conducidos por catecol

La formación de 2,4–dimetilfenol en los sistemas tipo–Fenton conducidos por catecol se determinó a pH = 2,0; 4,0 y 6,0, como se aprecia en la Figura 3–12.

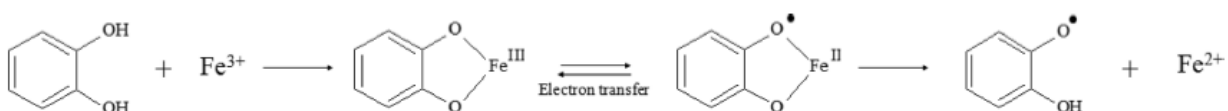


**Figura 3-12:** Cinética de formación de 2,4–dimetilfenol a partir de la oxidación de 2,4–xilidina en sistemas tipo–Fenton conducidos por catecol a pH = 2,0 (línea verde), 4,0 (línea amarilla) y 6,0 (línea azul). El sistema de reacción contiene: 2,4–xilidina  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , catecol  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{Fe(III)}$   $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;

$n = 3$ , barras de error =  $\pm$  SD. Fuente: Elaboración propia.

De la Figura 3–12, es posible señalar que se genera 2,4–dimetilfenol en todos los pH en estudio, observándose diferencias significativas respecto a su producción ( $p = 0,0018$ ) en los distintos pH estudiados. Esta producción es mayor en un 60 y 540% respecto a los sistemas Fenton (Figura 3–10) y tipo–Fenton (Figura 3–11), respectivamente. Dichas diferencias son significativas a pH 4,0 y 6,0 en los sistemas Fenton ( $p = 0,0153$  y  $p = 0,0019$ , respectivamente) y a pH = 2,0 en los sistemas tipo–Fenton ( $p = 0,0020$ ). Esto se debe a la presencia de catecol (1,2–dihidroxibenceno). El incremento de la reacción de Fenton conducida por catecol ha sido reportado previamente en literatura [63,84,86]. En este trabajo de tesis se ha establecido que, además del aumento en la producción de HO· reportado en literatura, también existe un aumento en la generación de Fe(IV).

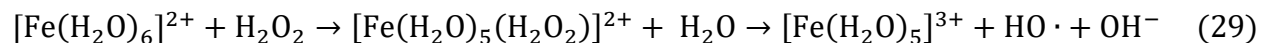
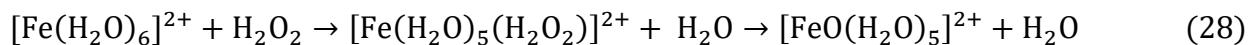
El mecanismo reportado por el cual la reacción de Fenton es amplificada por catecol consiste en mantener el hierro en disolución. Sin embargo, sólo los monocomplejos ( $[\text{Fe}(\text{catecol})]^+$ ) pueden reducir el Fe(III), aumentando la reactividad de los sistemas Fenton a pH = 5,5 [87]. Este monocomplejo alcanzaría un equilibrio de tautomería de valencia entre Fe(III)–catecol y Fe(II)–semiquinona, del cual se reduce Fe(II) y se oxida la semiquinona a quinona, tal como se observa en la Figura 3–13.



**Figura 3-13:** Mecanismo de reducción de Fe(III) mediante 1,2–dihidroxibencenos. Fuente: Salgado et al, 2017 [8].



El Fe(II) generado reaccionará con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para generar un peroxocomplejo, especie intermediaria capaz de formar Fe(III), HO· o Fe(IV) [27,40,83] (Ecuaciones (28) y (29)).

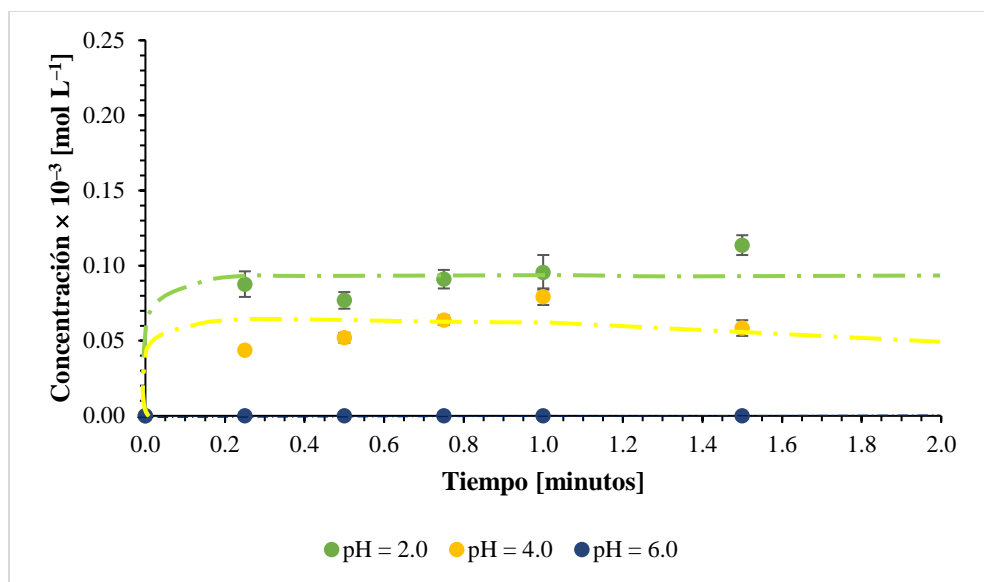


### 3.4. Reacciones en presencia de atrapadores de especies oxidantes en sistemas Fenton, tipo-Fenton y tipo-Fenton conducidos por catecol

Según Bossmann *et al* [9], la reacción de 2,4-xilidina con Fe(IV) es selectiva para la generación de 2,4-dimetilfenol. De acuerdo a la literatura, Fe(IV) es generado por diferentes vías (Figura 1-3) [9,41,42]. A partir de dichas evidencias, se estudió la inhibición de 2,4-dimetilfenol en presencia de 2-propanol (selectivo para HO·) y DMSO (selectivo para HO· y Fe(IV)) en los sistemas Fenton, tipo-Fenton y tipo-Fenton conducidos por catecol.

#### 3.4.1. Reacciones en presencia de atrapadores de especies oxidantes en sistemas Fenton

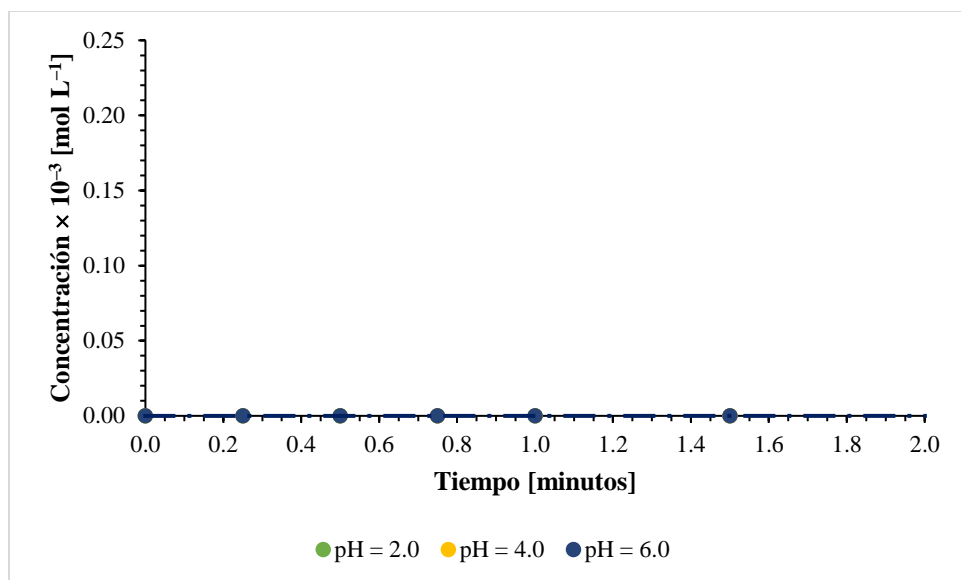
Se estudió la inhibición de la formación de 2,4-dimetilfenol en los sistemas Fenton en presencia de 2-propanol (Figura 3-14) y de DMSO (Figura 3-15).



**Figura 3-14:** Cinética de formación de 2,4-dimetilfenol a partir de la oxidación de 2,4-xilidina en sistemas Fenton a pH = 2,0 (línea verde), 4,0 (línea amarilla) y 6,0 (línea azul), en presencia de 2-propanol. El sistema de reacción contiene: 2-propanol  $5,00 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, 2,4-xilidina  $5,00 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $5,00 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> y Fe(II)  $5,00 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>;  $n = 3$ , barras de error =  $\pm$  SD. Fuente: Elaboración propia

Al observar los resultados expuestos en la Figura 3-14, es posible señalar que, en presencia de 2-propanol, se evidencia la formación de 2,4-dimetilfenol a pH = 2,0 y 4,0. Sin embargo, al compararse estos resultados con los de la Figura 3-10, obtenidos en los sistemas Fenton en ausencia de atrapadores, se observa una disminución, significativa a pH = 2,0 ( $p = 0,0486$ ), de un 40% en la formación de 2,4-dimetilfenol. En cambio, la disminución a pH = 4,0 es de un 20%.

Este mismo experimento se realizó con DMSO, cuyos resultados se presentan en la Figura 3-15, en el que es posible apreciar que, al añadir DMSO a los sistemas Fenton en los distintos pH en estudio, se inhibe por completo la formación de 2,4-dimetilfenol.

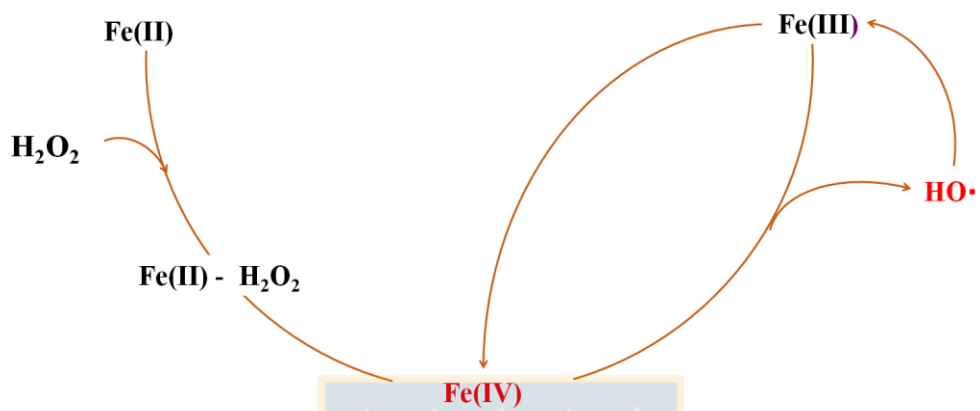


**Figura 3-15:** Cinética de formación de 2,4-dimetilfenol a partir de la oxidación de 2,4-xilidina en sistemas Fenton a pH = 2,0 (línea verde), 4,0 (línea amarilla) y 6,0 (línea azul), en presencia de DMSO. El sistema de reacción contiene: DMSO  $5,00 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, 2,4-xilidina  $5,00 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $5,00 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> y Fe(II)  $5,00 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>;  $n = 3$ , barras de error =  $\pm$  SD. Fuente. Elaboración propia.

En literatura se ha reportado que en la reacción de Fenton es necesaria la formación de peroxocomplejos para la formación de Fe(IV) [40]. También se ha postulado que la formación de Fe(IV) puede ser generada por la reacción entre Fe(III) y HO [88,89].

En la Figura 3-14 se observa una disminución del 40% de 2,4-dimetilfenol utilizando 2-propanol como atrapador de HO· a pH = 2,0, y de un 20% a pH = 4,0. Con este resultado se podría inferir que la cantidad de Fe(IV) generada desde HO· sería de al menos un 66% de Fe(IV) total. Al agregar DMSO (Figura 3-15), no se observó formación de 2,4-dimetilfenol, lo cual es congruente con la capacidad atrapadora de DMSO de Fe(IV) y HO·. Esta propuesta se esquematizó en la Figura 3-16. Cabe mencionar que, para la formación de HO· en la reacción de Fenton es

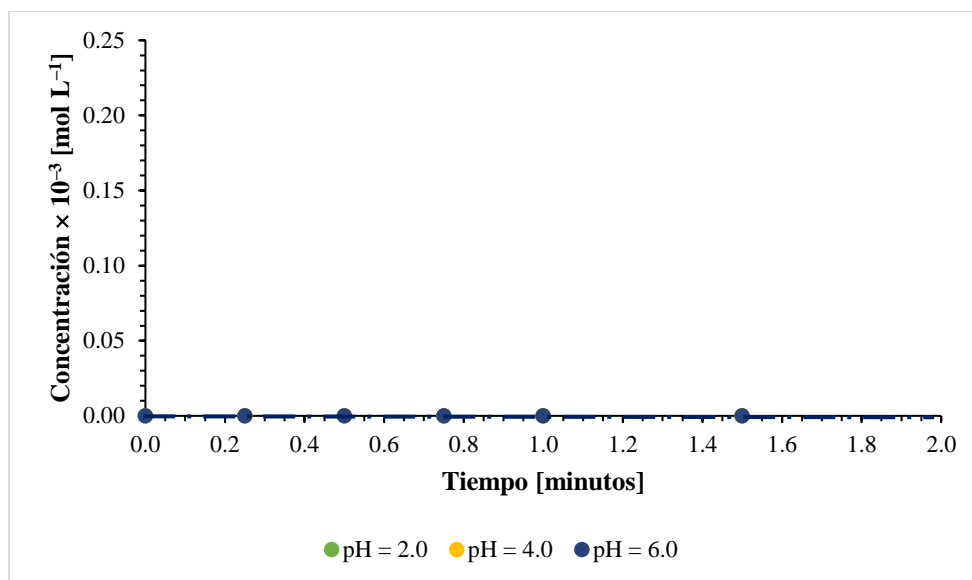
necesaria la formación previa de Fe(IV). Éste se podría encontrar formando hexaacuocomplejos [41,42] o un heptaacuocomplejo [9].



**Figura 3-16:** Propuesta de mecanismo para la oxidación de 2,4-xilidina mediante reacción de Fenton y tipo-Fenton, a partir de resultados experimentales. Fuente. Elaboración propia

### 3.4.2. Reacciones en presencia de atrapadores de especies oxidantes en sistemas tipo-Fenton

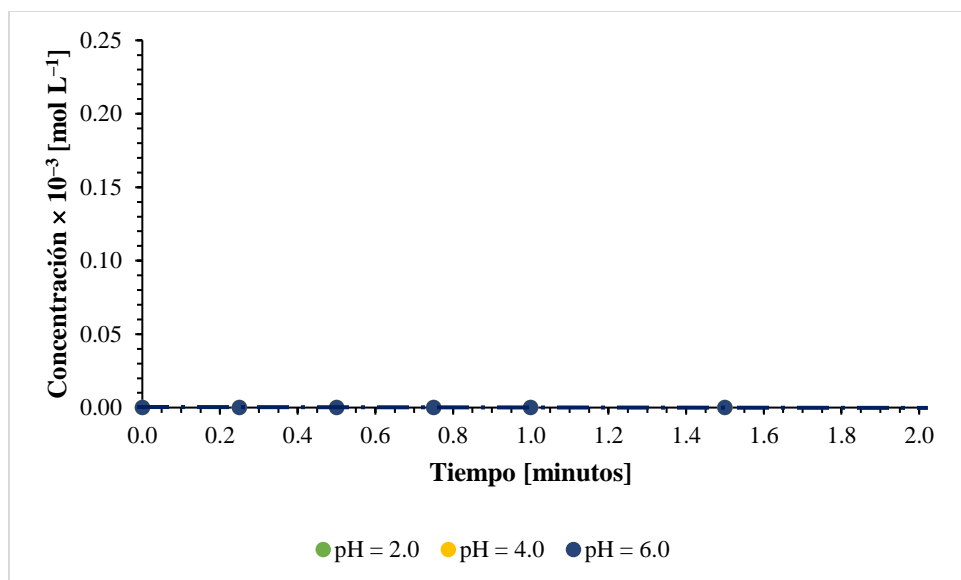
En los sistemas tipo-Fenton, se inhibió por completo la formación de 2,4-dimetilfenol al añadir 2-propanol (Figura 3-17) y de DMSO (Figura 3-18).



**Figura 3-17:** Cinética de formación de 2,4-dimetilfenol a partir de la oxidación de 2,4-xilidina en sistemas tipo-Fenton a pH = 2,0 (línea verde), 4,0 (línea amarilla) y 6,0 (línea azul), en presencia de 2-propanol. El sistema de reacción contiene: 2-propanol  $5,00 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, 2,4-xilidina  $5,00 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $5,00 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> y Fe(III)  $5,00 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>;  $n = 3$ , barras de error =  $\pm$  SD. Fuente: Elaboración propia.

De la Figura 3-17, es posible señalar que, en presencia de 2-propanol en sistemas tipo-Fenton, no se evidencia la formación de 2,4-dimetilfenol en todos los pH en estudio. En ausencia de atrapadores de especies oxidantes, sólo se evidenció la formación de 2,4-dimetilfenol a pH = 2,0 en sistemas tipo-Fenton, resultado presentado anteriormente en la Figura 3-11.

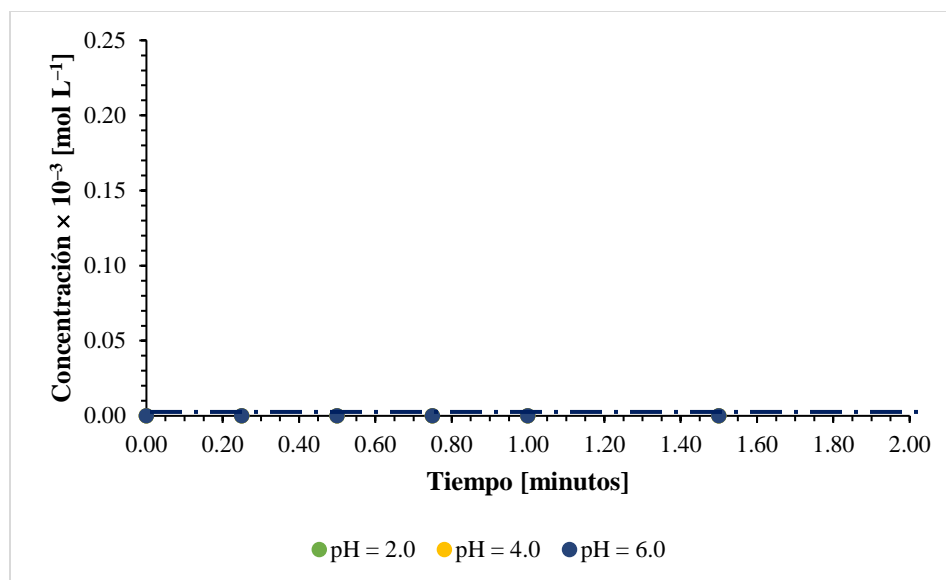
Al añadir DMSO en los sistemas tipo-Fenton en el rango de pH de trabajo, se observó que, al igual que en presencia de 2-propanol, no se produce 2,4-dimetilfenol, resultados presentados en la Figura 3-18.



**Figura 3-18:** Cinética de formación de 2,4-dimetilfenol a partir de la oxidación de 2,4-xilidina en sistemas tipo-Fenton a pH = 2,0 (línea verde), 4,0 (línea amarilla) y 6,0 (línea azul), en presencia de DMSO. El sistema de reacción contiene: DMSO  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , 2,4-xilidina  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  y Fe(III)  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $n = 3$ , barras de error =  $\pm$  SD. Fuente: Elaboración propia.

### 3.4.3. Reacciones en presencia de atrapadores de especies oxidantes en sistemas tipo-Fenton conducidos por catecol

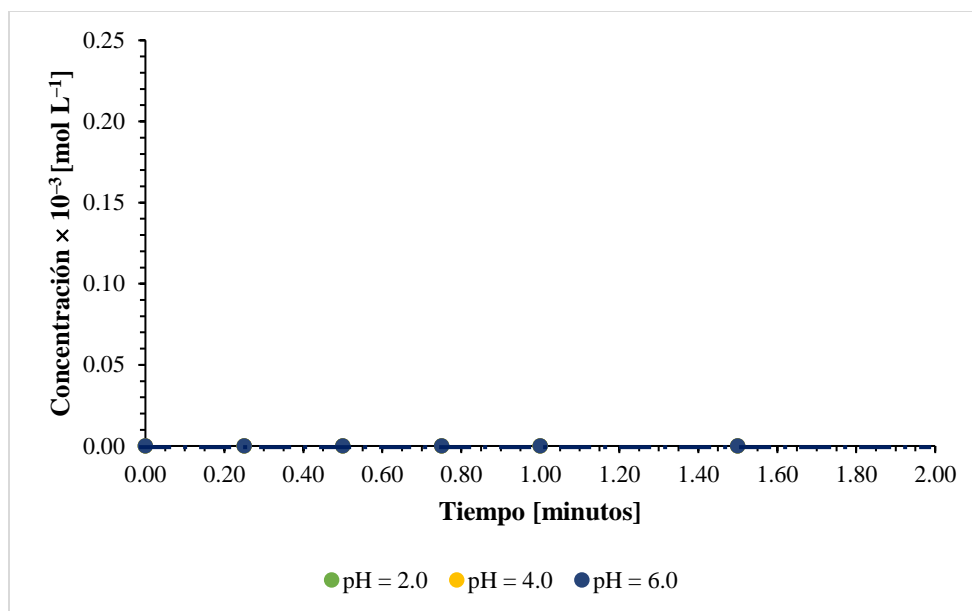
En los sistemas tipo-Fenton conducidos por catecol, se inhibió por completo la formación de 2,4-dimetilfenol al añadir de 2-propanol (Figura 3-19) y de DMSO (Figura 3-20).



**Figura 3-19:** Cinética de formación de 2,4-dimetilfenol a partir de la oxidación de 2,4-xilidina en sistemas tipo-Fenton conducidos por catecol a pH = 2,0 (línea verde), 4,0 (línea amarilla) y 6,0 (línea azul), en presencia de 2-propanol. El sistema de reacción contiene: 2-propanol  $5,00 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, 2,4-xilidina  $5,00 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, catecol  $5,00 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $5,00 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> y Fe(III)  $5,00 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>;  $n = 3$ , barras de error =  $\pm$  SD. Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 3-19, es posible observar que, en presencia de 2-propanol, se inhibe la formación 2,4-dimetilfenol a pH = 2,0, 4,0 y 6,0. Este resultado contrasta por completo con lo mostrado en la Figura 3-12 en los sistemas tipo-Fenton conducidos por catecol en ausencia de atrapadores de especies oxidantes, donde la producción de 2,4-dimetilfenol es mayor respecto a los sistemas Fenton y tipo-Fenton (Figuras 3-10 y 3-11). Por ello, se esperaba que, en los sistemas en estudio, la formación de 2,4-dimetilfenol en presencia de 2-propanol fuese similar a lo observado en los sistemas Fenton con atrapador de especies oxidantes (Figura 3-14).

Al añadir DMSO a los sistemas de reacción se observó la completa inhibición de la formación de 2,4-dimetilfenol, resultados que se presentan en la Figura 3-20.

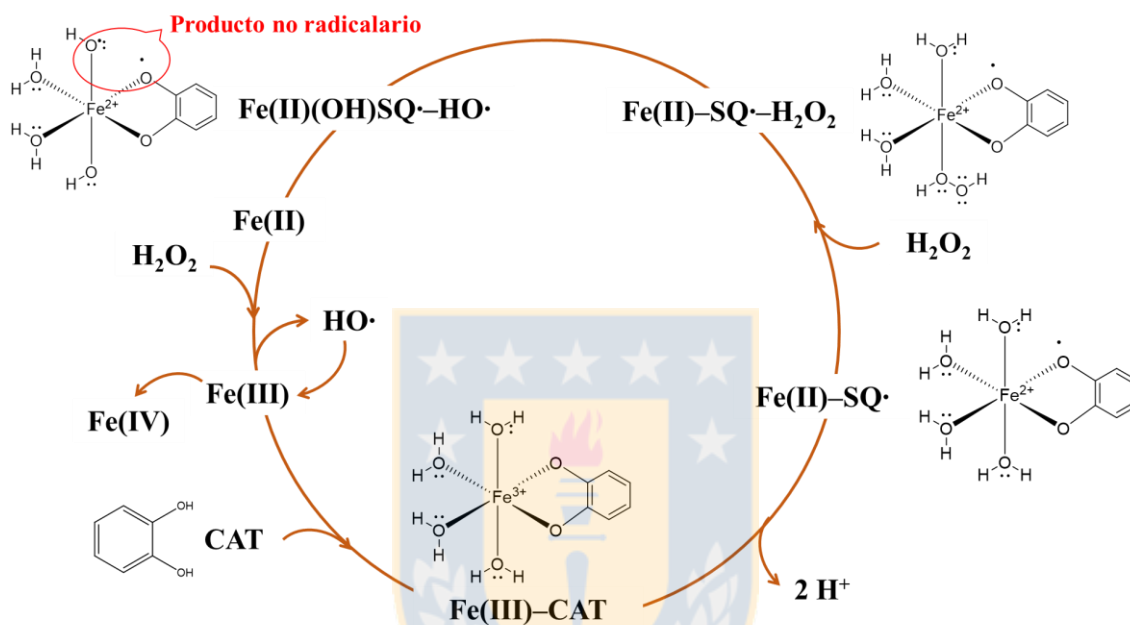


**Figura 3-20:** Cinética de formación de 2,4-dimetilfenol a partir de la oxidación de 2,4-xilidina en sistemas tipo-Fenton conducidos por catecol a pH = 2,0 (línea verde), 4,0 (línea amarilla) y 6,0 (línea azul), en presencia de DMSO. El sistema de reacción contiene: DMSO  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , 2,4-xilidina  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , catecol  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{Fe(III)}$   $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $n = 3$ , barras de error =  $\pm \text{SD}$ . Fuente: Elaboración propia.

Una posible explicación para estos resultados puede deberse al hecho que el catecol quela el  $\text{Fe(III)}$  para formar un complejo  $\text{Fe(II)}$ -semiquinona ( $\text{SQ}\cdot$ ) [90]. De hecho, se ha propuesto un mecanismo similar en dioxigenasas de catecol por clivaje de intradiol [91–93]. Yamamoto *et al* [42] afirman que la vía más favorable energéticamente corresponde a la formación de  $\text{Fe(IV)}$  mediante una reacción de dos etapas. Por lo tanto, considerando estas evidencias, se propone que el complejo  $\text{Fe(II)}$ - $\text{SQ}\cdot$ , generado a partir de  $\text{Fe(III)}$ -catecol, reaccione con  $\text{H}_2\text{O}_2$  para formar un complejo  $\text{Fe(II)}$ - $\text{SQ}\cdot$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ , donde se rompa el enlace O–O. Este proceso generaría un complejo  $\text{Fe(II)(OH)}$ - $\text{SQ}\cdot$  y  $\text{HO}\cdot$ , el cual permanecería dentro de la esfera de coordinación. Luego de esto, se forma  $\text{Fe(II)}$  y un producto no radicalario de identidad desconocida.



A partir de los resultados, es posible señalar que la formación de 2,4-dimetilfenol sólo dependería de la formación de HO·. Dicha especie oxidante reaccionaría con Fe(III) para generar Fe(IV). La propuesta anteriormente detallada se presenta en la Figura 3-21.



**Figura 3-21:** Propuesta de mecanismo para la oxidación de 2,4-xilidina mediante reacción de tipo-Fenton conducida por catecol, a partir de resultados experimentales. Fuente. Elaboración propia

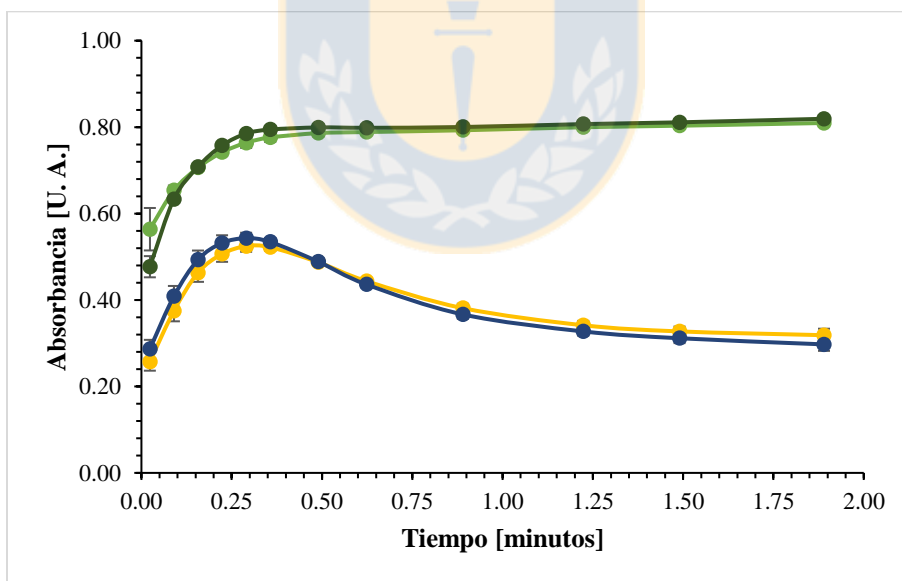
### 3.5. Cinéticas de formación y estabilidad de quinonas en sistemas tipo-Fenton conducidos por catecol

Con el objetivo de validar el efecto atrapador de especies oxidantes se determinó el efecto de 2-propanol y DMSO sobre la reducción de Fe(III) por catecol. Para ello, se estudió la formación de quinonas [79], observable a una longitud de onda de 390 nm, a pH 2,0, 4,0 y 6,0.

Si bien la formación de quinona fue evidente en todos los sistemas debido a la oxidación de catecol [66], se observaron diferentes tendencias cuando se añadió H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2-propanol y DMSO, como también a los distintos pH en estudio. A continuación, se da a conocer una discusión más detallada, con sus respectivas cinéticas.

### 3.5.1. Cinéticas de formación y estabilidad de quinonas en sistemas tipo-Fenton conducidos por catecol a pH = 2.0

Se analizó la cinética de formación y estabilidad de quinonas a pH = 2,0 presentado en la Figura 3-22.



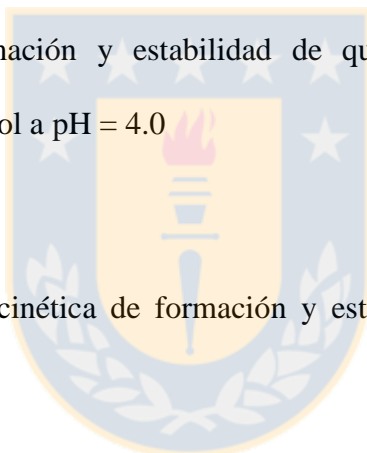
**Figura 3-22:** Cinética de formación y estabilidad del complejo generado por  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de catecol (línea verde) a pH = 2,0 y 390 nm. Al complejo se le añadió  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (línea amarilla),  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de 2-propanol (línea azul) y  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de DMSO (línea verde oscuro).

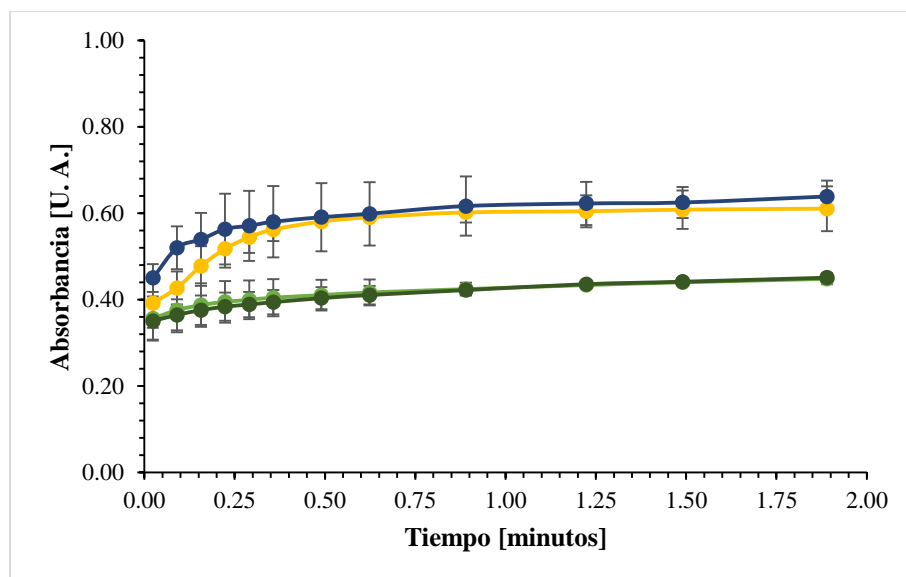
$n = 3$ , barras de error =  $\pm$  SD. Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 3–22 se observa la formación del complejo entre Fe(III) y catecol (línea verde), permitiendo la reducción de Fe(III). Luego, el Fe(II) es liberado, y la semiquinona se oxida a quinona [4,57]. Cuando se añadió  $\text{H}_2\text{O}_2$  (línea amarilla), se observó la formación de quinona, cuya cinética se diferencia significativamente con respecto a Fe(III)–catecol ( $p < 0,001$ ), ya que, luego de 0,25 minutos, se observa una disminución en la absorbancia, debido a la degradación de la quinona. Un comportamiento similar se observa al añadir 2–propanol (línea azul). Cuando se añadió DMSO (línea verde oscuro), la oxidación del catecol se mantiene constante en el tiempo de análisis, similar a lo observado con Fe(III)–catecol.

### 3.5.2. Cinéticas de formación y estabilidad de quinonas en sistemas tipo–Fenton conducidos por catecol a $\text{pH} = 4,0$

Se realizó el análisis de la cinética de formación y estabilidad de quinonas a  $\text{pH} = 4,0$  presentado en la Figura 3–23.





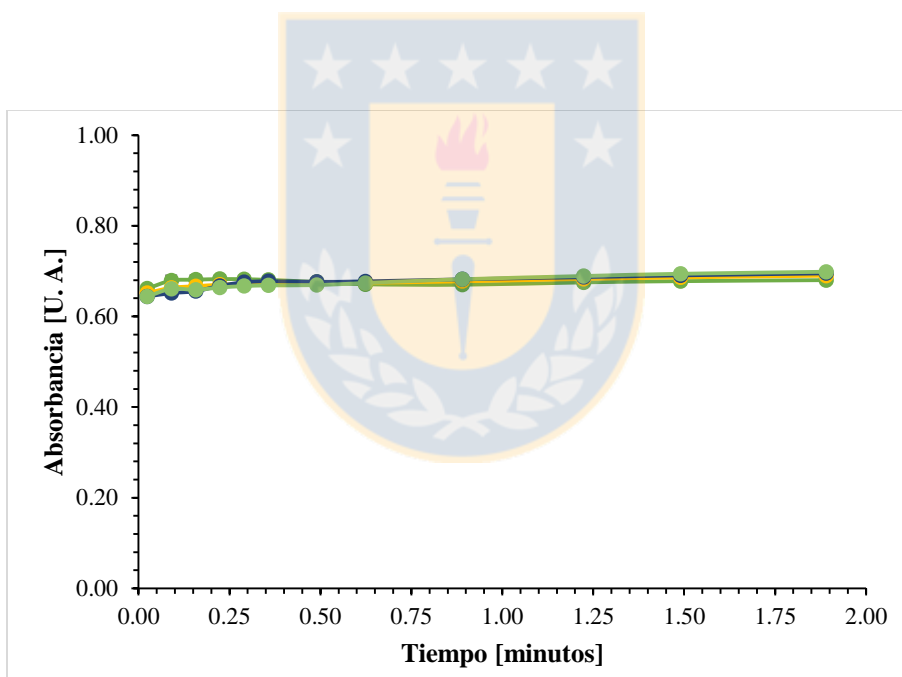
**Figura 3-23:** Cinética de formación y estabilidad del complejo generado por  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de catecol (línea verde) a  $\text{pH} = 4,0$  y  $390 \text{ nm}$ . Al complejo se le añadió  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (línea amarilla),  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de 2-propanol (línea azul) y  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de DMSO (línea verde oscuro).  $n = 3$ , barras de error  $= \pm \text{SD}$ . Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 3-23 nuevamente se observa la formación del complejo Fe(III)-catecol (línea verde), permitiendo la reducción del Fe(III) y la oxidación de catecol a quinona [4,57]. El proceso se mantiene constante durante el tiempo de reacción, y a diferencia de lo observado a  $\text{pH} = 2,0$  (Figura 3-22), la formación de quinona ocurre de manera paulatina. Un comportamiento similar se observó al añadir  $\text{H}_2\text{O}_2$  al sistema (línea amarilla). Si bien el aumento en la absorbancia fue más pronunciado en comparación con el sistema Fe(III)-catecol en el inicio, generando diferencias significativas ( $p < 0,001$ ), luego de 0,40 minutos permaneció constante. Con la adición de 2-propanol (línea azul), nuevamente se observa la formación de quinona, difiriendo significativamente con respecto a Fe(III)-catecol ( $p < 0,001$ ). A diferencia de lo visto a  $\text{pH} = 2,0$  (Figura 3-22), no es posible visualizar si ésta se oxida o no. De manera similar, cuando se añadió

DMSO (línea verde oscuro), se observó la formación de quinona pero no es posible determinar en el tiempo de reacción si esta se oxida o no.

### 3.5.3. Cinéticas de formación y estabilidad de quinonas en sistemas tipo-Fenton conducidos por catecol a pH = 6.0

Se realizó el análisis de la cinética de formación y estabilidad de quinonas a pH = 6,0 presentado en la Figura 3-24.



**Figura 3-24:** Cinética de formación y estabilidad del complejo generado por  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de catecol (línea verde) a pH = 6,0 y 390 nm. Al complejo se le añadió  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (línea amarilla),  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de 2-propanol (línea azul) y  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de DMSO (línea verde oscuro).

$n = 3$ , barras de error =  $\pm$  SD. Fuente: Elaboración propia.

De la Figura 3–24 es posible señalar que, si bien en todos los sistemas ocurre la oxidación de catecol a quinona [66], no es posible distinguir diferencias significativas en cuanto a sus cinéticas, ya que éstas son muy similares entre sí.

A partir de esto, es posible concluir que, a  $\text{pH} = 2,0; 4,0$  y  $6,0$ , la reacción redox de catecol a quinona ocurre de manera independiente a la presencia de las especies oxidantes ( $\text{HO}\cdot$  y  $\text{Fe(IV)}$ ), lo que ratificaría la especificidad de los atrapadores.



## CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES

En la reacción de Fenton se produce la especie hipervalente de hierro, Fe(IV), mediante dos vías. La primera vía corresponde a la formación del peroxocomplejo de Fe(II) en sistemas Fenton, mientras que la segunda vía corresponde a la reacción entre Fe(III) y HO· en sistemas tipo-Fenton.

Para los sistemas tipo-Fenton conducidos por catecol, se observó que la formación de Fe(IV) es mayor comparado con los sistemas Fenton. Sin embargo, la ruta por la cual se genera Fe(IV) es principalmente a partir de Fe(III) y HO·, a diferencia de la reacción de Fenton, donde el Fe(IV) se forma en un 81% por la oxidación del peroxocomplejo y 19% por la reacción del Fe(III) con HO·. Posiblemente, este efecto se deba a la formación de un complejo Fe(II)(OH)-SQ· y HO·, el cual permanecería dentro de la esfera de coordinación. Luego de esto, se genera Fe(II) y un producto no radicalario de identidad desconocida. A diferencia de la reacción de Fenton, en la reacción de Fenton conducida por catecol se genera Fe(IV) a pH = 6,0 (*bis*-complejo). Esto se debe a la generación de HO· a este pH.

## REFERENCIAS

- [1] H.J.H. Fenton, Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *J. Chem. Soc. Trans.* 65 (1894) 899–910.
- [2] F. Haber, J. Weiss, The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* (1934). doi:10.1098/rspa.1934.0221.
- [3] W.H. Koppenol, The Haber-Weiss cycle – 70 years later, *Redox Rep.* (2001). doi:10.1179/135100001101536373.
- [4] B.C.E. Silva, R.F.P. Nogueira, Contribution of irradiation and dihydroxybenzenes on iron(III) reduction in fenton process, *J. Braz. Chem. Soc.* 27 (2016) 1195–1201. doi:10.5935/0103-5053.20160015.
- [5] P. Salgado, V. Melin, D. Contreras, Y. Moreno, V. Melín, H.D. Mansilla, Fenton reaction driven by iron ligands, *J. Chil. Chem. Soc.* 58 (2013) 2096–2101. doi:10.4067/S0717-97072013000400043.
- [6] Z. Lin, H. Chen, Y. Zhou, N. Ogawa, J.M. Lin, Self-catalytic degradation of ortho-chlorophenol with Fenton's reagent studied by chemiluminescence, *J. Environ. Sci.* (2012). doi:10.1016/S1001-0742(10)60639-0.
- [7] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 1–84. doi:10.1080/10643380500326564.
- [8] P. Salgado, V. Melin, Y. Durán, H. Mansilla, D. Contreras, The Reactivity and Reaction Pathway of Fenton Reactions Driven by Substituted 1,2-Dihydroxybenzenes, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 3687–3693. doi:10.1021/acs.est.6b05388.
- [9] S.H. Bossmann, E. Oliveros, S. Göb, S. Siegwart, E.P. Dahlen, L. Payawan, M. Straub, M. Wörner, A.M. Braun, New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced fenton reactions, *J. Phys. Chem. A.* 102 (1998) 5542–5550. doi:10.1021/jp980129j.



- [10] S. Enami, Y. Sakamoto, A.J. Colussi, Fenton chemistry at aqueous interfaces, *Proc. Natl. Acad. Sci.* (2014). doi:10.1073/pnas.1314885111.
- [11] P. Salgado, V. Melin, M. Alborno, H. Mansilla, G. Vidal, D. Contreras, Effects of pH and substituted 1,2-dihydroxybenzenes on the reaction pathway of Fenton-like systems, *Appl. Catal. B Environ.* 226 (2018) 93–102. doi:10.1016/j.apcatb.2017.12.035.
- [12] D.B. Min, J.M. Boff, Chemistry and reaction of singlet oxygen in foods, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* (2002). doi:10.1111/j.1541-4337.2002.tb00007.x.
- [13] A. Blázquez-Castro, Direct  $^{1}O_2$  optical excitation: A tool for redox biology, *Redox Biol.* 13 (2017) 39–59. doi:10.1016/j.redox.2017.05.011.
- [14] W.H. Koppenol, Reactions involving singlet oxygen and the superoxide anion, *Nature.* (1976). doi:10.1038/262420a0.
- [15] H. Wu, Q. Song, G. Ran, X. Lu, B. Xu, Recent developments in the detection of singlet oxygen with molecular spectroscopic methods, *TrAC - Trends Anal. Chem.* (2011). doi:10.1016/j.trac.2010.08.009.
- [16] B.C. Faust, Aquatic photochemical reactions in atmospheric, surface, and marine waters: Influences on oxidant formation and pollutant degradation, in: *Handb. Environ. Chem.*, 1999.
- [17] B.A. Logan, M.P. Hammond, B.M. Stormo, The French paradox: Determining the superoxide-scavenging capacity of red wine and other beverages, *Biochem. Mol. Biol. Educ.* (2008). doi:10.1002/bmb.20140.
- [18] B.H.J. Bielski, Reevaluation of the spectral and kinetic properties of  $HO_2$  and  $O_2^-$  free radicals, *Photochem. Photobiol.* (1978). doi:10.1111/j.1751-1097.1978.tb06986.x.
- [19] M. Valko, K. Jomova, C.J. Rhodes, K. Kuča, K. Musílek, Redox- and non-redox-metal-induced formation of free radicals and their role in human disease, 2016. doi:10.1007/s00204-015-1579-5.

- [20] J.M. Burns, W.J. Cooper, J.L. Ferry, D.W. King, B.P. DiMento, K. McNeill, C.J. Miller, W.L. Miller, B.M. Peake, S.A. Rusak, A.L. Rose, T.D. Waite, Methods for reactive oxygen species (ROS) detection in aqueous environments, *Aquat. Sci.* 74 (2012) 683–734. doi:10.1007/s00027-012-0251-x.
- [21] E. Brillas, I. Sirés, M.A. Oturan, Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry, *Chem. Rev.* 109 (2009) 6570–6631. doi:10.1021/cr900136g.
- [22] H. Mattila, S. Khorobrykh, V. Havurinne, E. Tyystjärvi, Reactive oxygen species: Reactions and detection from photosynthetic tissues, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* (2015). doi:10.1016/j.jphotobiol.2015.10.001.
- [23] W.A. Pryor, Oxy-radicals and related species: their formation, lifetimes, and reactions., *Annu. Rev. Physiol.* (1986). doi:10.1146/annurev.physiol.48.1.657.
- [24] G. V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, 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.* (1988). doi:10.1063/1.555805.
- [25] W.C. Bray, M.H. Gorin, Ferryl ion, a compound of tetravalent iron, *J. Am. Chem. Soc.* (1932). doi:10.1021/ja01344a505.
- [26] W.G. Barb, J.H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave, Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II.—The ferric ion reaction, *Trans. Faraday Soc.* (1951). doi:10.1039/TF9514700591.
- [27] H.L. Wiegand, C.T. Orths, K. Kerpen, H.V. Lutze, T.C. Schmidt, Investigation of the iron-peroxo-complex in the Fenton reaction: Kinetic indication, decay kinetics and hydroxyl radical yields, *Environ. Sci. Technol.* (2017). doi:10.1021/acs.est.7b03706.
- [28] A.M. Volodin, S.E. Malykhin, G.M. Zhidomirov, O<sup>-</sup> radical anions on oxide catalysts: Formation, properties, and reactions, *Kinet. Catal.* 52 (2011) 605. doi:10.1134/S0023158411040173.

- [29] J.R. Winkler, H.B. Gray, Electronic structures of oxo-metal ions, in: D.M.P. Mingos, P. Day, J.P. Dahl (Eds.), *Mol. Electron. Struct. Transit. Met. Complexes I*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012: pp. 17–28. doi:10.1007/430\_2011\_55.
- [30] M. Lundberg, T. Borowski, Oxoferryl species in mononuclear non-heme iron enzymes: Biosynthesis, properties and reactivity from a theoretical perspective, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 277–289. doi:10.1016/J.CCR.2012.03.047.
- [31] S.P. de Visser, J.-U. Rohde, Y.-M. Lee, J. Cho, W. Nam, Intrinsic properties and reactivities of mononuclear nonheme iron–oxygen complexes bearing the tetramethylcyclam ligand, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 381–393. doi:10.1016/J.CCR.2012.06.002.
- [32] G.I. Panov, K.A. Dubkov, E. V. Starokon, Active oxygen in selective oxidation catalysis, *Catal. Today.* 117 (2006) 148–155. doi:10.1016/j.cattod.2006.05.019.
- [33] V. Kovalskii, A. Shubin, Y. Chen, D. Ovchinnikov, S.P. Ruzankin, J. Hasegawa, I. Zilberberg, V.N. Parmon, Hidden radical reactivity of the [FeO]<sub>2</sub><sup>+</sup> group in the H-abstraction from methane: DFT and CASPT2 supported mechanism by the example of model iron (hydro)oxide species, *Chem. Phys. Lett.* 679 (2017) 193–199. doi:10.1016/J.CPLETT.2017.05.002.
- [34] P.C.E. Moody, E.L. Raven, The nature and reactivity of ferryl heme in compounds I and II, *Acc. Chem. Res.* 51 (2018) 427–435. doi:10.1021/acs.accounts.7b00463.
- [35] D. Voet, J.G. Voet, *Biochemistry*, Fourth Ed, John Wiley and Sons, 2010.
- [36] P.R. Ortiz De Montellano, *Cytochrome P450: structure, mechanism, and biochemistry*. Third edition, 2005. doi:10.1007/b139087.
- [37] I. Ishigami, M. Hikita, T. Egawa, S.-R. Yeh, D.L. Rousseau, Proton translocation in cytochrome c oxidase: Insights from proton exchange kinetics and vibrational spectroscopy, *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.* 1847 (2015) 98–108. doi:10.1016/J.BBABIO.2014.09.008.
- [38] E. Raven, B. Dunford, *Heme Peroxidases*, The Royal Society of Chemistry, 2016. doi:10.1039/9781782622628.

- [39] S. Goldstein, D. Meyerstein, G. Czapski, The Fenton reagents, *Free Radic. Biol. Med.* 15 (1993) 435–445. doi:10.1016/0891-5849(93)90043-T.
- [40] M. Masarwa, H. Cohen, D. Meyerstein, D.L. Hickman, A. Bakac, J.H. Espenson, Reactions of low-valent transition-metal complexes with hydrogen peroxide. Are they “Fenton-like” or not? 1. The case of  $\text{Cu}^+$  aq and  $\text{Cr}^{2+}$  aq, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4293–4297. doi:10.1021/ja00221a031.
- [41] B. Ensing, F. Buda, P.E. Blöchl, E.J. Baerends, A Car-Parrinello study of the formation of oxidizing intermediates from Fenton’s reagent in aqueous solution, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 3619–3627. doi:10.1039/b201864k.
- [42] N. Yamamoto, N. Koga, M. Nagaoka, Ferryl-oxo species produced from Fenton’s reagent via a two-step pathway: Minimum free-energy path analysis, *J. Phys. Chem. B.* (2012). doi:10.1021/jp310008z.
- [43] E. Oliveros, O. Legrini, M. Hohl, T. Müller, A.M. Braun, Industrial waste water treatment: Large scale development of a light-enhanced Fenton reaction, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* (1997). doi:10.1016/S0255-2701(97)00011-1.
- [44] A. Sychev, V. Isak, Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  and of the oxidation of organic substrates, *Russ. Chem. Rev.* 65 (1995) 1105–1129. doi:10.1070/RC1995v064n12ABEH000195.
- [45] J.W. Moffett, R.G. Zika, Reaction kinetics of hydrogen peroxide with copper and iron in seawater., *Environ. Sci. Technol.* (1987). doi:10.1021/es00162a012.
- [46] W.S. Szulbinski, Fenton reaction of iron chelates involving polyazacyclononane. The ligand structure effect, *Pol. J. Chem.* (2000).
- [47] J.J. Pignatello, D. Liu, P. Huston, Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 1832–1839. doi:10.1021/es980969b.
- [48] B. Ensing, F. Buda, E.J. Baerends, Fenton-like chemistry in water: oxidation catalysis by  $\text{Fe(III)}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ , *J. Phys. Chem. A.* 107 (2003) 5722–5731. doi:10.1021/jp0267149.

- [49] M. Kumamoto, T. Sonda, K. Nagayama, M. Tabata, Effects of pH and metal ions on antioxidative activities of catechins, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* (2001). doi:10.1271/bbb.65.126.
- [50] L. Zhou, R.J. Elias, Factors influencing the antioxidant and pro-oxidant activity of polyphenols in oil-in-water emulsions, *J. Agric. Food Chem.* (2012). doi:10.1021/jf204939h.
- [51] C.C. Winterbourn, Toxicity of iron and hydrogen peroxide: the Fenton reaction, *Toxicol. Lett.* 82–83 (1995) 969–974. doi:10.1016/0378-4274(95)03532-X.
- [52] E. Graf, J.R. Mahoney, R.G. Bryant, J.W. Eaton, Iron-catalyzed hydroxyl radical formation. Stringent requirement for free iron coordination site, *J. Biol. Chem.* (1984).
- [53] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, 1988.
- [54] T. Kawabata, V. Schepkin, N. Haramaki, R.S. Phadke, L. Packer, Iron coordination by catechol derivative antioxidants, *Biochem. Pharmacol.* (1996). doi:10.1016/0006-2952(96)00101-3.
- [55] M. Strlič, T. Radovič, J. Kolar, B. Pihlar, Anti- and prooxidative properties of gallic acid in fenton-type systems, *J. Agric. Food Chem.* (2002). doi:10.1021/jf025636j.
- [56] Y. Sun, J.J. Pignatello, Chemical Treatment of Pesticide Wastes. Evaluation of Iron(III) Chelates for Catalytic Hydrogen Peroxide Oxidation of 2,4-D at Circumneutral pH, *J. Agric. Food Chem.* (1992). doi:10.1021/jf00014a031.
- [57] A. Aguiar, A. Ferraz, D. Contreras, J. Rodríguez, Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro, *Quim. Nova.* 30 (2007) 623–628. doi:10.1590/S0100-40422007000300023.
- [58] M.A.A. Mahmoud, V.S. Chedea, A. Detsi, P. Kefalas, Ascorbic acid modifies the free radical scavenging behaviour of catechin: An insight into the mechanism, *Food Res. Int.* (2013). doi:10.1016/j.foodres.2013.02.023.

- [59] Z. Kerem, K.A. Jensen, K.E. Hammel, Biodegradative mechanism of the brown rot basidiomycete *Gloeophyllum trabeum*: Evidence for an extracellular hydroquinone-driven fenton reaction, *FEBS Lett.* (1999). doi:10.1016/S0014-5793(99)00180-5.
- [60] A. Paszczyński, R. Crawford, D. Funk, B. Goodell, De novo synthesis of 4,5-dimethoxycatechol and 2, 5-dimethoxyhydroquinone by the brown rot fungus *Gloeophyllum trabeum*., *Appl. Environ. Microbiol.* (1999).
- [61] K.A. Jensen, Z.C. Ryan, A. Vanden Wymelenberg, D. Cullen, K.E. Hammel, An NADH: Quinone oxidoreductase active during biodegradation by the brown-rot basidiomycete *Gloeophyllum trabeum*, *Appl. Environ. Microbiol.* (2002). doi:10.1128/AEM.68.6.2699-2703.2002.
- [62] M. Monrroy, J. Freer, J. Baeza, J. Rodríguez, Degradation of tribromophenol by wood-rot fungi and hamilton system, *Electron. J. Biotechnol.* (2006). doi:10.2225/vol9-issue3-26.
- [63] D. Contreras, J. Rodríguez, J. Freer, B. Schwederski, W. Kaim, Enhanced hydroxyl radical production by dihydroxybenzene-driven Fenton reactions: Implications for wood biodegradation, *J. Biol. Inorg. Chem.* 12 (2007) 1055–1061. doi:10.1007/s00775-007-0274-2.
- [64] C. Oviedo, A. Berrocal, J. Navarrete, H. Mansilla, D. Contreras, Zn-EDTA degradation by catechol-driven fenton reaction, *Quim. Nova.* (2012). doi:10.1590/S0100-40422012000900013.
- [65] J. Rodríguez, D. Contreras, C. Parra, J. Freer, J. Baeza, N. Durán, Pulp mill effluent treatment by Fenton-type reactions catalyzed by iron complexes, in: *Water Sci. Technol.*, 1999. doi:10.1016/S0273-1223(99)00738-6.
- [66] J. Pracht, J. Boenigk, M. Isenbeck-Schröter, F. Keppler, H.F. Schöler, Abiotic Fe(III) induced mineralization of phenolic substances, *Chemosphere.* 44 (2001) 613–619. doi:10.1016/S0045-6535(00)00490-2.
- [67] N.R. Perron, J.L. Brumaghim, A review of the antioxidant mechanisms of polyphenol compounds related to iron binding, *Cell Biochem. Biophys.* (2009). doi:10.1007/s12013-009-9043-x.

- [68] M.J. Sever, J.J. Wilker, Absorption spectroscopy and binding constants for first-row transition metal complexes of a DOPA-containing peptide., *Dalton Trans.* (2006). doi:10.1039/b509586g.
- [69] V. Melin, A. Henríquez, C. Radojkovic, B. Schwederski, W. Kaim, J. Freer, D. Contreras, Reduction reactivity of catecholamines and their ability to promote a Fenton reaction, *Inorganica Chim. Acta.* 453 (2016) 1–7. doi:10.1016/j.ica.2016.07.044.
- [70] N.R. Perron, J.N. Hodges, M. Jenkins, J.L. Brumaghim, Predicting how polyphenol antioxidants prevent DNA damage by binding to iron, *Inorg. Chem.* (2008). doi:10.1021/ic7022727.
- [71] W.A.E. McBryde, A spectrophotometric reexamination of the spectra and stabilities of the iron (III) - TIRON complexes, *Can. J. Chem.* (1964). doi:10.1139/v64-284.
- [72] H. Lee, H.J. Lee, D.L. Sedlak, C. Lee, pH-dependent reactivity of oxidants formed by iron and copper-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide, *Chemosphere.* 92 (2013) 652–658. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.01.073.
- [73] C.R. Keenan, D.L. Sedlak, Factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanoparticulate zero-valent iron and oxygen factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanoparticulate zero-valent iron and oxygen, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 1262–1267. doi:10.1021/es801387s.
- [74] A. Tabai, O. Bechiri, M. Abbessi, Degradation of organic dye using a new homogeneous Fenton-like system based on hydrogen peroxide and a recyclable Dawson-type heteropolyanion, *Int. J. Ind. Chem.* (2017). doi:10.1007/s40090-016-0104-x.
- [75] H. Bataineh, O. Pestovsky, A. Bakac, pH-induced mechanistic changeover from hydroxyl radicals to iron(IV) in the Fenton reaction, *Chem. Sci.* 3 (2012) 1594. doi:10.1039/c2sc20099f.
- [76] H. Gallard, J. De Laat, B. Legube, Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions, *Water Res.* 33 (1999) 2929–2936. doi:10.1016/S0043-1354(99)00007-X.

- [77] J.N. Miller, J.C. Miller, Estadística y quimiometría para química analítica, Prentice Hall, 2000.
- [78] A.M.N. Silva, X. Kong, M.C. Parkin, R. Cammack, R.C. Hider, Iron(III) citrate speciation in aqueous solution, *Dalt. Trans.* (2009). doi:10.1039/b910970f.
- [79] M. Jiménez-Atiénzar, J. Cabanes, F. Gandía-Herrero, F. García-Carmona, Kinetic analysis of catechin oxidation by polyphenol oxidase at neutral pH, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* (2004). doi:10.1016/j.bbrc.2004.05.077.
- [80] B. Morgan, O. Lahav, The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O<sub>2</sub> in aqueous solution - basic principles and a simple heuristic description, *Chemosphere.* (2007). doi:10.1016/j.chemosphere.2007.02.015.
- [81] N. Takeno, "Atlas of Eh-pH Diagrams, Intercomparison of thermodynamic databases," 2005.
- [82] H. Gallard, J. de Laat, B. Legube, Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par FeII/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Mécanismes réactionnels et modélisation, *New J. Chem.* 22 (1998) 263–268. doi:10.1039/a708335a.
- [83] S. Rachmilovich-Calis, A. Masarwa, N. Meyerstein, D. Meyerstein, R. van Eldik, New mechanistic aspects of the Fenton reaction, *Chem. – A Eur. J.* 15 (2009) 8303–8309. doi:10.1002/chem.200802572.
- [84] D. Contreras, J. Freer, J. Rodríguez, Veratryl alcohol degradation by a catechol-driven Fenton reaction as lignin oxidation by brown-rot fungi model, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 57 (2006) 63–68. doi:10.1016/j.ibiod.2005.11.003.
- [85] D. A. Skoog, F. James Holler, T. A. Nieman, Principios de Análisis Instrumental, Sexta, Cengage Learning, 2008.
- [86] D. Contreras, C. Oviedo, R. Valenzuela, J. Freer, K. Rojo, J. Rodríguez, Tribromophenol degradation by a catechol-driven Fenton reaction, *J. Chil. Chem. Soc.* 54 (2009) 141–143. [http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0717-97072009000200009&lang=pt](http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0717-97072009000200009&lang=pt).



- [87] V. Melin, A. Henríquez, J. Freer, D. Contreras, Reactivity of catecholamine-driven Fenton reaction and its relationships with iron(III) speciation., *Redox Rep.* 20 (2015) 89–96. doi:10.1179/1351000214Y.0000000119.
- [88] J.D. Rush, B.H.J. Bielski, Pulse radiolysis studies of alkaline iron(III) and iron(VI) solutions. Observation of transient iron complexes with intermediate oxidation states, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 523–525. doi:10.1021/ja00263a037.
- [89] D. Contreras, J. Rodríguez, P. Salgado, C. Soto-Salazar, Y. Qian, B. Goodell, Chemiluminescence of the Fenton reaction and a dihydroxybenzene-driven Fenton reaction, *Inorganica Chim. Acta.* 374 (2011) 643–646. doi:10.1016/j.ica.2011.02.082.
- [90] P. Salgado, D. Contreras, H.D. Mansilla, K. Márquez, G. Vidal, C.J. Cobos, D.O. Mártire, Experimental and computational investigation of the substituent effects on the reduction of Fe<sup>3+</sup> by 1,2-dihydroxybenzenes, *New J. Chem.* 41 (2017) 12685–12693. doi:10.1039/C7NJ01322A.
- [91] M. Costas, M.P. Mehn, M.P. Jensen, L. Que, Dioxygen activation at mononuclear nonheme iron active sites: enzymes, models, and intermediates, *Chem. Rev.* 104 (2004) 939–986. doi:10.1021/cr020628n.
- [92] T.D.H. Bugg, S. Ramaswamy, Non-heme iron-dependent dioxygenases: unravelling catalytic mechanisms for complex enzymatic oxidations, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 12 (2008) 134–140. doi:https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2007.12.007.
- [93] W. Kaim, B. Schwederski, Non-innocent ligands in bioinorganic chemistry—An overview, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 1580–1588. doi:https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.01.009.

## ANEXOS

### ANEXO 1: Curva de calibración de 2,4-dimetilfenol en cloroformo (CHCl<sub>3</sub>)

Tabla A-1: Parámetros analíticos de la curva de calibración de 2,4-dimetilfenol

Concentración 2,4-dimetilfenol $\times 10^{-3}$ [mol L <sup>-1</sup> ]	Área 1 [pA*s]	Área 2 [pA*s]	Área 3 [pA*s]	Promedio [pA*s]	SD	%RSD
0.62	181.292	18.3506	180.357	181.718,3	1.617,2	1
0.33	74.078	75.604	73.869	74.517,0	9.47,2	1
0.21	42.756	40.236	44.650	42.547,3	2.214,4	5
0.17	43.649	30.117	37.560	37.108,7	6.777,3	18
0.08	13.429	10.329	8.221	10.659,7	2.619,7	25

Fuente: Elaboración propia.

A partir de estos datos se determinaron los parámetros de regresión lineal de la curva de calibración, los que se presentan en la Tabla A-2.

Tabla A-2: Estadísticas de la regresión de la curva de calibración de 2,4-dimetilfenol

Coefficiente de correlación múltiple	0,994
Coefficiente de determinación R <sup>2</sup>	0,989
R <sup>2</sup> ajustado	0,985
Error típico	8,221
Observaciones	5

Fuente: Elaboración propia.

Se realizó un análisis de varianza de la regresión para evaluar si el coeficiente de correlación obtenido es significativo o no. Este valor fue de  $p = 0,052$ , por lo tanto, es significativo.