



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

Especies oxidantes producidas por sistemas Fenton y tipo Fenton conducidos por 1,2-dihidroxibencenos.

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

PABLO RAÚL SALGADO MENDOZA
CONCEPCIÓN – CHILE
2017

Profesor Guía: Dr. Héctor Mansilla González
Profesor Co-guía: Dr. David Contreras Pérez
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Concepción



EXAMEN DE GRADO

El día del año 2017, el Sr. Pablo Raúl Salgado Mendoza rindió su examen de grado, presentando su tesis titulada “**Especies oxidantes producidas por sistemas Fenton y tipo Fenton conducidos por 1,2-dihidroxibencenos**”.

La comisión de examen de grado, constituida de acuerdo al Artículo 42 del Reglamento Normativo de la Escuela de Graduados, acordó este examen con calificación

Dr. Héctor Mansilla González
Profesor Guía



Dr. David Contreras Pérez
Profesor Co-Guía

Dr. Claudio Olea Azar
Evaluador Externo

Dr. Joel Alderete Triviños
Miembro de la comisión

Dr. César Soto Salazar
Miembro de la comisión

Concepción, Enero de 2017

A Dios
A mi amada esposa
A mis padres, hermanos y familia



*“Estamos impulsados por la insaciable curiosidad habitual del científico, y nuestro trabajo es
un encantador juego”*

Murray Gell-Mann

AGRADECIMIENTOS.

A mi profesor guía Dr. Héctor Mansilla, por su constante apoyo y consejos en el desarrollo de este trabajo de tesis. A mi co-tutor Dr. David Contreras, por su paciencia, humor, disposición, confianza, apoyo incondicional y motivación a desarrollarme como profesional.

A los profesores Dr. Joel Alderete, Dr. Claudio Olea y Dr. César Soto, por sus comentarios y sugerencias constructivas que apoyaron el desarrollo de este trabajo.

A los profesores Dr. Daniel Mártire y Dr. Carlos Cobos de la Universidad Nacional de La Plata, Argentina, por su disposición a recibirme en su laboratorio sin tener ninguno contacto previo y por sus consejos y paciencia inmensa.

A mis compañeros de laboratorio (Team Fenton) Victoria Melín, Adolfo Henríquez, Katherine Márquez, Romina Romero, Yasna Durán, Camilo Rivera, Anita Zúñiga, Francisca Benítez, Danilo Carmona, Mónica Sepulveda y en especial a Gissella Rodríguez, Christopher Garrido y Milenka Albornoz por el gran apoyo otorgado.

A los profesionales, técnicos y auxiliares del Centro de Biotecnología por hacer del trabajo y estadía en el laboratorio más fácil y amena.

A CONICYT por la beca doctoral y apoyo de tesis N° 21120966. Al proyecto FONDECYT N° 1131101. Al proyecto FONDAP N° 15110019. A la beca del convenio de desempeño REDOC para la realización de mi pasantía otorgada por la dirección de Postgrado. Al Instituto Nacional de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) de la Universidad Nacional de La Plata, Argentina por permitir realizar mi pasantía en sus laboratorios. Al apoyo de tesis UDT PFB-27 (PFT-072). Al apoyo de término de tesis otorgado por la Dirección de Postgrado.

RESUMEN.

Las principales reacciones involucradas en los procesos de oxidación avanzada son los sistemas Fenton (Fe^{2+} y H_2O_2) y tipo Fenton (Fe^{3+} y H_2O_2). El poder oxidante de estos sistemas es causado por especies oxidantes como radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), radicales superóxido/perhidroxilo ($\text{O}_2\bullet/\text{HO}_2\bullet$), oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) y iones ferrilos (Fe^{4+}). Ligandos de Fe^{3+} del tipo 1,2-dihidroxibencenos (1,2-DHBs) aumentan la reactividad de estos sistemas, principalmente por su capacidad de reducir Fe^{3+} , promoviendo una reacción de Fenton.

A la fecha no se conocen estudios que relacionen la producción de estas especies con factores como el pH del medio y el tipo de 1,2-DHBs que puedan modificar la esfera de coordinación del Fe^{3+} . Sistematizar esta información permitirá la predicción de la capacidad oxidante de los sistemas Fenton y tipo Fenton a partir de la constitución de la esfera de coordinación. Así, se planteó como hipótesis que: “En valores de pH ácido la producción de especies oxidantes aumenta en los sistemas Fenton y tipo Fenton, disminuyendo a pH neutro o básico. Además, se propone que el tipo de especie oxidante generada depende de la naturaleza sustractora o dadora de densidad electrónica del sustituyente del 1,2-DHB. Los 1,2-DHBs con sustituyentes dadores de densidad electrónica que conducen los sistemas Fenton y tipo Fenton aumentan la proporción y velocidad de producción de las especies oxidantes en comparación a los sistemas conducidos por 1,2-DHBs con sustituyentes sustractores de densidad electrónica”. Para demostrar esta hipótesis se planteó como objetivo general analizar el efecto del pH y del sustituyente de los 1,2-DHBs sobre la esfera de coordinación, y la influencia de estos factores sobre la producción de especies oxidantes. Para esto se realizaron estudios espectrofotométricos de los complejos férricos formados por los 1,2-DHBs, la reducción de Fe^{3+} y la producción de las especies oxidantes por los sistemas Fenton y tipo Fenton en sistemas conducidos por 1,2-DHBs.

Los resultados revelan que la reducción de Fe^{3+} está relacionada con la presencia de monocomplejos a pH ácidos. Por otro lado, lo observado a pH ácido muestra que la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ en sistemas Fenton está relacionada a la reducción de Fe^{3+} , mientras que en sistemas tipo Fenton está relacionada a una ruta que involucra la formación de un peroxocomplejo y a otra que implica la reducción de Fe^{3+} dependiendo del tipo de sustituyente en los 1,2-DHBs. Además, se sugiere la participación de especies del tipo ferrilo (Fe^{4+}) relacionadas a la formación de biscomplejos férricos a pH cercano al neutro.

SUMMARY.

The main reactions involved in the advanced oxidation processes are Fenton (Fe^{2+} and H_2O_2) and Fenton-like (Fe^{3+} and H_2O_2) systems. These systems involve the production of oxidizing species, mainly oxidant species, including hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$), superoxide/perhydroxyl radicals ($\text{O}_2\bullet/\text{HO}_2\bullet$), oxygen singlet ($^1\text{O}_2$) and ferryl ions (Fe^{4+}). Fe^{3+} ligands, such as 1,2-dihydroxybenzenes (1,2-DHBs), increase the reactivity of these systems, mainly by their ability to reduce Fe^{3+} to Fe^{2+} , promoting a Fenton reaction.

There are not studies that relate the production of these species with factors such as the pH of the system and the type of 1,2-DHB. These variables can modify the constitution of the Fe^{3+} coordination sphere. The systematization of this information allows the prediction and modification of the oxidizing capacity of Fenton and Fenton-like systems on the coordination sphere conformation. Therefore, it was hypothesized that: "At acid pH values the production of oxidizing species increases in Fenton and Fenton-like systems, while at pH close to neutral or basic this production decreases. On the other hand, it is proposed that the type of oxidant species generated depends on the withdrawing or donating electron density nature of the 1,2-DHBs substituent. 1,2-DHBs with donating electron density substituents that drive the Fenton and Fenton-like systems increase the proportion and production rate of oxidant species compared to systems driven by 1,2-DHBs with withdrawing electron density substituents". To demonstrate this hypothesis, the general objective was to determine the effect of the 1,2-DHBs substituent and pH on the coordination sphere, and the influence of these factors on the production of oxidant species. For this, spectrophotometric studies of the iron complexes formed by the 1,2-DHB, the Fe^{3+} reduction promoted by the 1,2-DHBs, the production of the oxidant species produced by the Fenton and Fenton-like systems and their capacity of decolorate some dyes.

The results show that the Fe^{3+} reduction is related to the presence of monocomplexes at acidic pH. On the other hand, what is observed at acidic pH shows that the production of $\bullet\text{OH}$ radicals in Fenton systems is related to the Fe^{3+} reduction, whereas in Fenton-like systems it is related to a route that involves the formation of a peroxocomplexes and another that implies the Fe^{3+} reduction depending on the type of substituent in the 1,2-DHBs. In addition, it is suggested the participation of Fe^{4+} ions related to the formation of ferric biscomplexes at pH close to neutral.

TABLA DE CONTENIDOS.

AGRADECIMIENTOS.....	V
RESUMEN.....	VI
SUMMARY.....	VII
LISTA DE FIGURAS.....	XI
LISTA DE TABLAS.....	XV
Capítulo 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Especies reactivas de oxígeno.....	1
1.2. Reacción de Fenton y tipo Fenton.....	1
1.3. Especiación de hierro y reacción de Fenton.....	2
1.3.1. Especiación de Fe^{2+}	2
1.3.2. Especiación de Fe^{3+}	3
1.4. Especies oxidantes producidas en la reacción de Fenton.....	4
1.4.1. Radicales $\bullet OH$	5
1.4.2. Radicales $O_2\bullet^-$ y $HO_2\bullet$	6
1.4.3. Especies 1O_2	7
1.4.4. Especies ion ferrilo (Fe^{4+} o FeO^{2+}).....	8
1.5. Efecto del pH en la producción de especies oxidantes.....	9
1.6. Vías para aumentar la producción de especies oxidantes en sistemas Fenton.....	10
1.6.1. Efecto de ligandos en los sistemas Fenton.....	11
1.6.1.1. Capacidad antioxidante de ligandos.....	12
1.6.1.2. Capacidad prooxidante de ligandos.....	12
1.6.2. Efecto de los 1,2-DHBs sobre la reacción de Fenton y tipo Fenton.....	12
1.6.2.1. Actividad antioxidante de 1,2-DHBs.....	13
1.6.2.2. Actividad prooxidante de 1,2-DHBs.....	14
1.6.2.2.1. Reducción de Fe^{3+} provocada por los 1,2-DHBs.....	14
1.7. Propuesta de investigación.....	15
HIPÓTESIS.....	16
OBJETIVO GENERAL.....	16
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16

Capítulo 2. METODOLOGÍA.....	17
2.1. Compuestos químicos utilizados.	17
2.2. Índice de coordinación de complejos férricos en función del pH	18
2.3. Determinación de constantes de estabilidad de complejos férricos de 1,2-DHB en función del pH.	19
2.3.1. Determinación de constantes de estabilidad de monocomplejos.....	19
2.3.2. Determinación de constantes de estabilidad de biscomplejos y triscomplejos.	20
2.4. Cinética de formación y decaimiento de los monocomplejos férricos de 1,2-DHB.	21
2.5. Reducción de Fe^{3+} en complejos férricos de 1,2-DHB.	21
2.6. Producción de especies oxidantes en función del pH.....	22
2.6.1. Determinación de radicales $\bullet OH$ por la formación de DAPN.....	22
2.6.2. Determinación de 1O_2 por la reacción con alcohol furfúrfico (FFA).	23
2.6.3. Determinación de radicales $HO_2\bullet/O_2\bullet^-$ por la reacción con NBT, NBD-Cl y p-benzoquinona.....	24
2.6.4. Determinación de semiquinona en la reducción de Fe^{3+}	24
2.6.5. Evaluación del efecto de las especies oxidantes en la decoloración de colorantes.	24
Capítulo 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	26
3.1. Índice de coordinación de complejos férricos en función del pH	26
3.2. Determinación de las constantes de estabilidad de los complejos férricos de 1,2-DHB en función del pH.	33
3.2.1. Determinación de las constantes de estabilidad de monocomplejos	33
3.2.2. Determinación de las constantes de estabilidad de biscomplejos y triscomplejos ..	34
3.3. Cinética de formación y decaimiento de los monocomplejos férricos de 1,2-DHB.	36
3.4. Reducción de Fe^{3+} en complejos férricos de 1,2-DHBs.....	44
3.5. Producción de especies oxidantes en función del pH.....	48
3.5.1. Determinación de radicales $\bullet OH$ por la formación de DAPN.....	48
3.5.1.1. Relación de la producción de radicales $\bullet OH$ con índices de Hammett.	50
3.5.2. Determinación de 1O_2 por la reacción con alcohol furfúrfico (FFA).	54
3.5.3. Determinación de radicales $O_2\bullet^-/HO_2\bullet$ por la reacción con NBT, NBD-Cl y p-benzoquinona.....	55
3.5.4. Determinación de semiquinona en la reducción de Fe^{3+}	55
3.5.5. Evaluación del efecto de las especies oxidantes en la decoloración de colorantes.	55

3.5.6. Evaluación del efecto de iones ferrilo producidos por sistemas Fenton y tipo Fenton conducidos por 1,2-DHBs en la degradación de colorantes.....	63
CONCLUSIONES.....	69
REFERENCIAS.....	71
ANEXO.....	81



LISTA DE FIGURAS.

Figura 1. Propuestas de mecanismo de esfera externa e interna para la reacción de Fenton (Fe^{2+} y H_2O_2).....	2
Figura 2. Especiación de Fe^{2+}	3
Figura 3. Especiación de Fe^{3+}	4
Figura 4. Especies reactivas derivadas de oxígeno.....	5
Figura 5. Configuración electrónica de oxígeno y oxígeno singlete.	7
Figura 6. Ciclo redox de la reacción de Fenton basado en valores cinéticos desde literatura...	10
Figura 7. Efecto de los 1,2-DHBs en sistemas Fenton y tipo Fenton.....	14
Figura 8. Estructura de 1,2-DHBs utilizados y seleccionados en este trabajo.	18
Figura 9. Esquema de equipo utilizado para la determinación de β_1 y estudio de perfiles cinéticos.....	20
Figura 10. Espectros de complejos ferricos de 1,2-DHBs a) 4-tert-butilcatecol, b) 4-metilcatecol, c) catecol, d) ácido 3,4-dihidroxibenzoico y e) 3,4-dihidroxibenzonitrilo en diferentes pH. Las soluciones utilizadas fueron 1.0×10^{-4} mol/L de Fe^{3+} y 1.0×10^{-2} mol/L de cada 1,2-DHB.....	26
Figura 11. Variaciones continuas para la determinación de índices de coordinación de complejos con señales entre 550 y 600 nm. Los complejos son formados por Fe^{3+} y a) 4-tert-butilcatecol ($\lambda_{\text{max}} = 580$ nm), b) 4-metilcatecol ($\lambda_{\text{max}} = 580$ nm), c) catecol ($\lambda_{\text{max}} = 580$ nm), d) ácido 3,4-dihidroxibenzoico ($\lambda_{\text{max}} = 575$ nm) y e) 3,4-dihidroxibenzonitrilo ($\lambda_{\text{max}} = 560$ nm). Las soluciones de Fe^{3+} y de 1,2-DHB varían entre 0 a 6.0×10^{-4} mol/L y entre 6.0×10^{-4} mol/L a 0, respectivamente ($[\text{Fe}^{3+}] + [1,2\text{-DHB}] = 6.0 \times 10^{-4}$ mol/L en cada medición).	27
Figura 12. Variaciones continuas para la determinación de índices de coordinación de complejos con señales entre 450 y 500 nm. Los complejos son formados por Fe^{3+} y a) 4-tert-butilcatecol ($\lambda_{\text{max}} = 500$ nm), b) 4-metilcatecol ($\lambda_{\text{max}} = 500$ nm), c) catecol ($\lambda_{\text{max}} = 500$ nm), d) ácido 3,4-dihidroxibenzoico ($\lambda_{\text{max}} = 490$ nm) y e) 3,4-dihidroxibenzonitrilo ($\lambda_{\text{max}} = 485$ nm). Las soluciones de Fe^{3+} y de 1,2-DHB varían entre 0 a 6.0×10^{-4} mol/L y entre 6.0×10^{-4} mol/L a 0, respectivamente ($[\text{Fe}^{3+}] + [1,2\text{-DHB}] = 6.0 \times 10^{-4}$ mol/L en cada medición).	28
Figura 13. Comportamiento de las absorbancias de los monocomplejos (líneas verdes) y bicomplejos (líneas lilas) de a) 4-tert-butilcatecol, b) 4-metilcatecol, c) catecol, d) ácido 3,4-dihidroxibenzoico y e) 3,4-dihidroxibenzonitrilo en función del pH.....	29

Figura 14. Comportamiento de las absorbancias de los biscomplejos (líneas lilas) y triscomplejos (líneas rojas) de a) 4-tert-butilcatecol, b) 4-metilcatecol, c) catecol, d) ácido 3,4-dihidroxibenzoico y e) 3,4-dihidroxibenzonitrilo en función del pH.....	30
Figura 15. Esquema del efecto del pH en la formación de los complejos conformados por 1,2-DHB y Fe ³⁺ . La barra de pH indica el color de los respectivos complejos.	31
Figura 16. Relación entre los índices de Hammett y las constantes de estabilidad de los monocomplejos log(β_1).	34
Figura 17. Relación entre los índices de Hammett y las constantes de estabilidad de (a) los biscomplejos log(β_2), y b) los triscomplejos log(β_3).	35
Figura 18. Espectros de absorción UV-visible de la mezcla de 1.0x10 ⁻⁴ mol/L de Fe ³⁺ y 1.0x10 ⁻² mol/L de a) 4-tert-butilcatecol, b) 4-metilcatecol, c) catecol, d) ácido 3,4-dihidroxibenzoico y e) 3,4-dihidroxibenzonitrilo. Líneas sólidas indican el espectro de absorción UV-visible tomado inmediatamente después de la mezcla, y la línea segmentada muestra los espectros después de 1 minuto de realizada la mezcla.....	36
Figura 19. Ejemplos de perfiles cinéticos obtenidos para la mezcla a pH 3.0 de 1.0x10 ⁻⁴ mol/L de Fe ³⁺ y 1.0x10 ⁻² mol/L de a) 4-tert-butilcatecol a 720 nm (perfil negro) y 500 nm (perfil azul), y b) 3,4-dihidroxibenzonitrilo a 680 nm.....	37
Figura 20. Gráfico de Hammett para las constantes de velocidad de la a) primera etapa (k _I), b) segunda etapa (k _{II}) y c) tercera etapa (k _{III}).	39
Figura 21. Mecanismos propuestos para la reducción de Fe ³⁺ por 1,2-DHBs en función del tipo de sustituyente.	42
Figura 22. Perfiles de reducción de Fe ³⁺ en distintos pH, provocada por a) 4-tert-butilcatecol, b) 4-metilcatecol, c) catecol, d) ácido 3,4-dihidroxibenzoico y e) 3,4-dihidroxibenzonitrilo. El Fe ³⁺ fue usado en 5.0x10 ⁻⁴ mol/L y los respectivos 1,2-DHBs en 1.0x10 ⁻⁴ mol/L. El complejo ferrozina-Fe ²⁺ obtenido fue medido espectrofotométricamente en 562 nm.	44
Figura 23. Dependencia de la reducción de Fe ³⁺ con la estabilidad de los monocomplejos ferricos de 1,2-DHBs a pH 3.0.	45
Figura 24. Relación entre log(k _{red}) y la sumatoria de los parámetros de Hammett para cada 1,2-DHB utilizado a pH a) 1.0, b) 3.0 y c) 5.0.	46
Figura 25. Perfiles de formación de DAPN en sistemas Fenton conducidos por a) 4-tert-butilcatecol, b) 4-metilcatecol, c) catecol, d) ácido 3,4-dihidroxibenzoico, e) 3,4-	

dihidroxibenzonitrilo y f) sin 1,2-DHB. Los sistemas contienen Fe^{2+} 5.0×10^{-6} mol/L, H_2O_2 5.0×10^{-4} mol/L, 1,2-DHBs 1.0×10^{-6} mol/L y OPDA 5.0×10^{-4} mol/L. El DAPN obtenido fue medido espectrofotométricamente en 453 nm.....	48
Figura 26. Perfiles de formación de DAPN en sistemas tipo Fenton conducidos por a) 4-tert-butilcatecol, b) 4-metilcatecol, c) catecol, d) ácido 3,4-dihidroxi benzoico, e) 3,4-dihidroxibenzonitrilo y f) sin 1,2-DHB. Los sistemas contienen Fe^{3+} 5.0×10^{-6} mol/L, H_2O_2 5.0×10^{-4} mol/L, 1,2-DHBs 1.0×10^{-6} mol/L y OPDA 5.0×10^{-4} mol/L. El DAPN obtenido fue medido espectrofotométricamente en 453 nm.....	49
Figura 27. Relación entre el $\log(k_{\text{OH}})$ obtenido desde los sistemas Fenton y sistemas tipo Fenton conducidos por los 1,2-DHBs en función de los parámetros de Hammett ($\Sigma\sigma$) de cada sustituyente sobre los 1,2-DHBs para pH a) 1.0, b) 3.0 y c) 5.0.	50
Figura 28. Relación entre la reducción de Fe^{3+} y la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ en sistemas Fenton conducidos por 1,2-DHBs a pH a) 1.0, b) 3.0 y c) 5.0.	51
Figura 29. Relación entre la reducción de Fe^{3+} y la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ en sistemas tipo Fenton conducidos por 1,2-DHBs a pH a) 1.0, b) 3.0 y c) 5.0.....	53
Figura 30. Mecanismo propuesto para explicar la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ en sistemas tipo Fenton dirigidos por 1,2-DHBs con SSDE.	54
Figura 31. Estructura de colorantes utilizados.....	55
Figura 32. Decoloración de RB5, RhB y NM en sistemas Fenton y tipo Fenton conducidos por a) 4-tert-butilcatecol, b) 4-metilcatecol, c) catecol, d) ácido 3,4-dihidroxi benzoico, e) 3,4-dihidroxibenzonitrilo y f) sin 1,2-DHB. Línea continua indica experimentos realizados por sistemas Fenton, línea punteada indica aquellos realizados por sistemas tipo Fenton. Los sistemas contenían Fe^{2+} o Fe^{3+} 5.0×10^{-6} mol/L, H_2O_2 5.0×10^{-4} mol/L, 1,2-DHBs 1.0×10^{-6} mol/L y colorantes 1.0×10^{-5} mol/L.	56
Figura 33. Porcentaje de degradación de RhB en sistemas Fenton y tipo Fenton conducidos por los distintos 1,2-DHBs a pH a) 1.0, b) 3.0 y c) 5.0.	57
Figura 34. Porcentaje de degradación de NM en sistemas Fenton y tipo Fenton conducidos por los distintos 1,2-DHBs a pH a) 1.0, b) 3.0 y c) 5.0.	58
Figura 35. Porcentaje de degradación de RB5 en sistemas Fenton y tipo Fenton conducidos por los distintos 1,2-DHBs a pH a) 1.0, b) 3.0 y c) 5.0.	58

Figura 36. Relación entre la producción de radicales •OH y porcentaje de decoloración de NM, RhB y RB5. Relaciones para los sistemas Fenton a pH a) 1.0, b) 3.0 y c) 5.0; y para sistemas tipo Fenton a pH d) 1.0, e) 3.0 y f) 5.0.	60
Figura 37. Porcentaje de degradación de RB5, RhB y NM por sistemas Fenton y tipo Fenton en presencia de 2-propanol conducidos por a) 4-tert-butilcatecol, b) 4-metilcatecol, c) catecol, d) ácido 3,4-dihidroxi benzoico, e) 3,4-dihidroxi benzonitrilo y f) sin 1,2-DHB. Los sistemas contenían Fe^{2+} o Fe^{3+} 5.0×10^{-6} mol/L, H_2O_2 5.0×10^{-4} mol/L, 1,2-DHBs 1.0×10^{-6} mol/L, colorantes 1.0×10^{-5} mol/L y 2-propanol 5.0×10^{-3} mol /L.	61
Figura 38. Esquema resumen del mecanismo propuesto para la producción de radicales •OH en sistemas Fenton y los mecanismos propuestos para la producción de radicales •OH en sistemas tipo Fenton a pH 1.0, 3.0 y 5.0.....	62
Figura 39. Porcentaje de degradación de RB5, RhB y NM por sistemas Fenton y tipo Fenton en presencia de DMSO conducidos por a) 4-tert-butilcatecol, b) 4-metilcatecol, c) catecol, d) ácido 3,4-dihidroxi benzoico, e) 3,4-dihidroxi benzonitrilo y f) sin 1,2-DHB. Los sistemas contenían Fe^{2+} o Fe^{3+} 5.0×10^{-6} mol/L, H_2O_2 5.0×10^{-4} mol/L, 1,2-DHBs 1.0×10^{-6} mol/L, colorantes 1.0×10^{-5} mol/L y DMSO 5.0×10^{-3} mol /L.	64
Figura 40. Porcentaje de decoloración de RB5 por sistemas Fenton y tipo Fenton conducidos por 1,2-DHBs a pH a) 7.0 y b) 11.0.	65
Figura 41. Perfiles de descomposición de biscomplejos provocados por H_2O_2 a pH 7.0. Se utilizó Fe^{3+} 2.0×10^{-5} mol/L y los 1,2-DHBs 2.0×10^{-4} mol/L para la preparación de los biscomplejos y H_2O_2 2.0×10^{-3} mol/L para estudiar el decaimiento de la señal de los biscomplejos. Las λ_{max} utilizadas se presentan en tabla 5.	66
Figura 42. Gráfico de Hammett relacionando las constantes de descomposición de los biscomplejos con los parámetros de Hammett.	67
Figura 43. Mecanismo propuesto para la formación de biscomplejos de hierro de alta valencia.	67

LISTA DE TABLAS.

Tabla 1. Potenciales estándar y tiempos de vida media de principales especies reactivas de oxígeno.	5
Tabla 2. Índices de Hammett para los 1,2-DHBs utilizados.	18
Tabla 3. Rango de pH de formación de monocomplejos, biscomplejos y triscomplejos.	31
Tabla 4. λ_{\max} y $\log\beta_1$ de los monocomplejos determinadas en concentraciones de 1,2-DHB entre 1.0×10^{-2} mol/L y 5.0×10^{-2} mol/L y Fe^{3+} 1×10^{-4} mol/L a pH 3.0.	33
Tabla 5. λ_{\max} , $\log\beta_2$ y $\log\beta_3$ de los biscomplejos y triscomplejos, determinadas desde las gráficas obtenidas para la identificación de los índices de coordinación de cada complejo.	34
Tabla 6. Comportamiento de perfiles observados en la formación de monocomplejos férricos a pH 3.0 en función de la longitud de onda.	38
Tabla 7. Constantes de velocidad aparentes promedio obtenidas desde los perfiles cinéticos para la mezcla a pH 3.0 de 1.0×10^{-4} mol/L de Fe^{3+} y 1.0×10^{-2} mol/L de los 1,2-DHBs.	39



Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

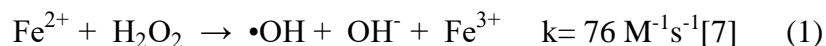
1.1. Especies reactivas de oxígeno.

Los radicales libres son definidos como átomos o moléculas, capaces de existir independientemente, los cuales poseen uno o más electrones desapareados[1], pudiendo ser especies iónicas o neutras. Los electrones son más estables cuando hay pares de ellos juntos en un orbital, por lo tanto, los radicales son generalmente menos estables que los no-radicales. Entre la gran cantidad de radicales que han sido reportados están las especies reactivas de oxígeno (EROs), las que como su nombre indica, contienen oxígeno y presentan una alta actividad redox[2, 3]. La designación de ERO comprende no solo a radicales libres, como el radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), radical perhidroxilo (HO_2^{\bullet}), radical $\bullet OH$ y radicales orgánicos del tipo peroxilo y alcoxilo, sino que también especies no-radicalarias como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y oxígeno singlete (1O_2).

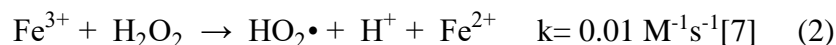
Hoy en día se conoce que los radicales libres están involucrados en diferentes sistemas. Una de las aplicaciones que se realiza ampliamente de estos radicales libres son los procesos de oxidación avanzada (POA), entre los cuales una gran parte de ellos están basados en la reacción de Fenton (Fe^{2+} y H_2O_2) y tipo Fenton (Fe^{3+} y H_2O_2).

1.2. Reacción de Fenton y tipo Fenton.

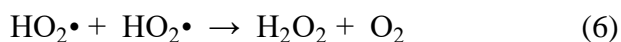
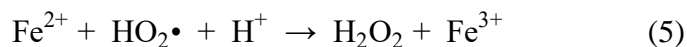
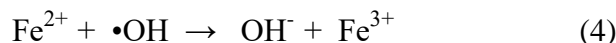
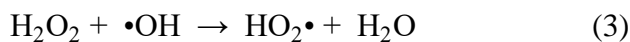
La reacción de Fenton y otras reacciones relacionadas a ella involucran la reacción de peróxidos, como el H_2O_2 , con iones Fe^{2+} , para formar EROs con un alto poder oxidante. La historia de la reacción de Fenton comienza en 1894, cuando H.J.H. Fenton reportó que el H_2O_2 podía ser descompuesto por sales de Fe^{2+} para oxidar ácido tartárico[4]. En 1932 Haber y Weiss[5] propusieron una reacción (ecuación 1) que explicaba la generación de radicales $\bullet OH$ desde la reacción de Fenton, una de las especies con mayor poder oxidante conocidas ($E^\circ = 2.73 V$)[6]



Haber y Weiss también propusieron que si la especie que reaccionara con H_2O_2 fuese Fe^{3+} (reacción tipo Fenton), entonces la reacción ocurriría según la ecuación 2:



Barb y col.[8] propusieron que luego de la descomposición de H_2O_2 en presencia de Fe^{2+} y Fe^{3+} , pueden ocurrir las reacciones propuestas en las ecuaciones 3-6:



1.3. Especiación de hierro y reacción de Fenton.

La reacción de Fenton es afectada por la formación de diferentes complejos de Fe^{2+} y Fe^{3+} dependientes del pH del medio[9-14], siendo el pH cercano a 3 el más efectivo[13, 15].

1.3.1. Especiación de Fe^{2+} .

La mayor reactividad de la reacción de Fenton en pH cercano a 3 parece estar relacionada a la especiación de Fe^{2+} . En relación a esto Moffet y Zika[16] determinaron que entre las especies Fe^{2+} y $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$, la especie $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$ es la más importante al momento de reaccionar con H_2O_2 . Esta alta reactividad de $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$ ha sido asociada con su capacidad de intercambiar moléculas de H_2O por H_2O_2 para formar un peroxocomplejo $[\text{Fe}(\text{OOH})]^+$ [17], postulado como un intermediario de la reacción de Fenton[10, 18]. De esta forma se propone que el Fe^{2+} del peroxocomplejo es oxidado por un mecanismo de esfera interna[19](figura 1).

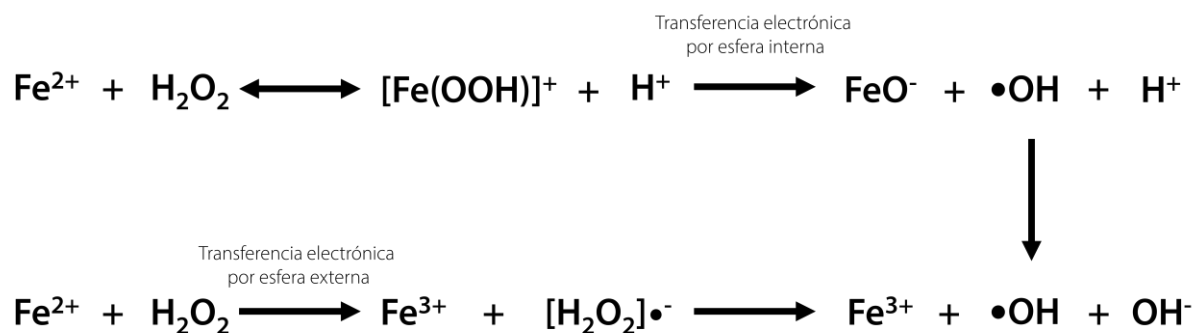


Figura 1. Propuestas de mecanismo de esfera externa e interna para la reacción de Fenton (Fe^{2+} y H_2O_2). Fuente: Elaboración propia.

En este mismo sentido Morgan y Lahav[20] determinaron que la constante de velocidad para la especie $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$ al reaccionar con H_2O_2 es 9.2×10^4 veces más alta que para la constante

de velocidad con Fe^{2+} . A pesar de esto, por la especiación de todas las especies de Fe^{2+} , se sabe que la concentración de $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$ es cerca de 2.8×10^6 veces más pequeña que la concentración de Fe^{2+} en pH 3.0 (figura 2).

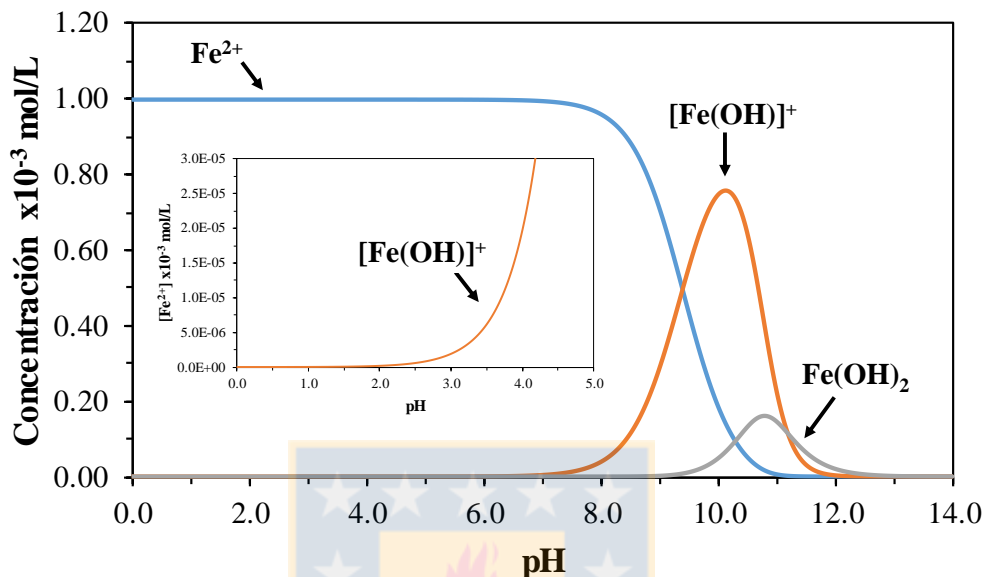


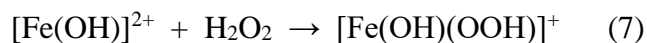
Figura 2. Especiación de Fe^{2+} . Fuente: Elaboración propia.

Esto quiere decir, que a pesar de que la especie $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$ es la más reactiva en pH 3.0 su concentración es muy baja para ser la especie responsable de la reactividad de la reacción de Fenton.

De esta forma, la razón por la que la reacción de Fenton sea óptima en pH cercano a 3 no puede ser explicada por la especiación de Fe^{2+} , porque hasta pH 4 la principal especie en solución es Fe^{2+} . Por otro lado, sí parece estar relacionada a la especiación de Fe^{3+} .

1.3.2. Especiación de Fe^{3+} .

Pignatello y col.[11] y Ensing y col.[12] proponen que $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ podría intercambiar H_2O por H_2O_2 , formando un peroxo-complejo $[\text{Fe}(\text{OOH})]^{2+}$ que participaría en la reacción de Fenton, al igual que en el caso de Fe^{2+} (ecuaciones 7 y 8).



Según las constantes de equilibrio reportadas por Gallard y col.[10] y la base de datos NIST se obtuvo un gráfico de especiación de Fe^{3+} , considerando una concentración para $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ de 1.0×10^{-3} mol/L y H_2O_2 de 1.0 mol/L, variando el pH desde 0 a 14 (figura 3).

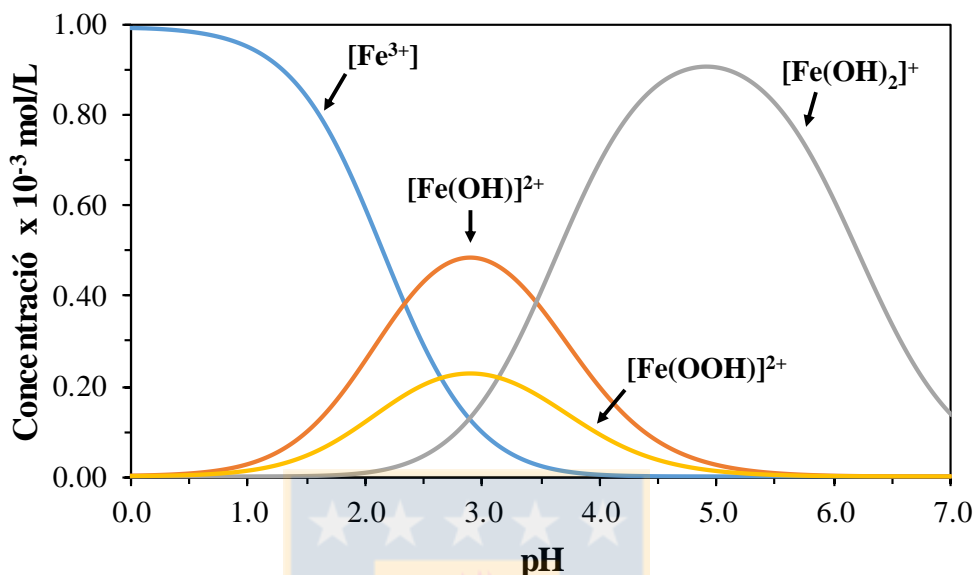
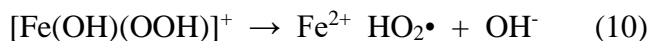
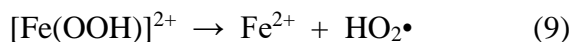


Figura 3. Especiación de Fe^{3+} . Fuente: Elaboración propia.

Según la especiación obtenida en la figura 3, tanto la especie $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ como $[\text{Fe}(\text{OOH})]^{2+}$ presentan un máximo de concentración en un pH cercano a 3. De esta forma, la más alta reactividad de la reacción de Fenton en pH 3.0 está relacionada con las especies $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{OOH})]^{2+}$. Además, el paso limitante de la velocidad en los sistemas Fenton y tipo Fenton parece ser la descomposición de ambas especies, con una velocidad efectiva de $2.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [14] (ecuaciones 9 y 10).



1.4. Especies oxidantes producidas en la reacción de Fenton

Estudios en los años recientes proponen que diversas especies oxidantes pueden ser producidas en los sistemas Fenton. Entre ellas encontramos radicales $\bullet\text{OH}$, radicales superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) [6, 21], oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) [22-25] (figura 4) y especies hipervalentes de hierro, llamadas ferrilos ($[\text{FeO}]^{2+}$) [26-32].

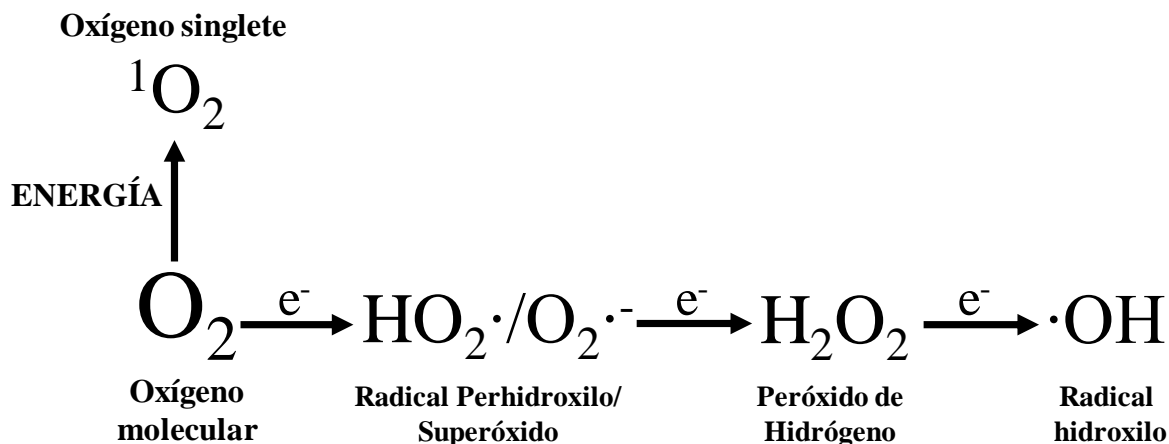


Figura 4. Especies reactivas derivadas de oxígeno. Fuente: Elaboración propia.

En la tabla 1 se presentan los potenciales estándares y los tiempos de vida media de las principales EROs producidas en sistemas Fenton y tipo Fenton[33-35].

Tabla 1. Potenciales estándar y tiempos de vida media de principales especies reactivas de oxígeno.

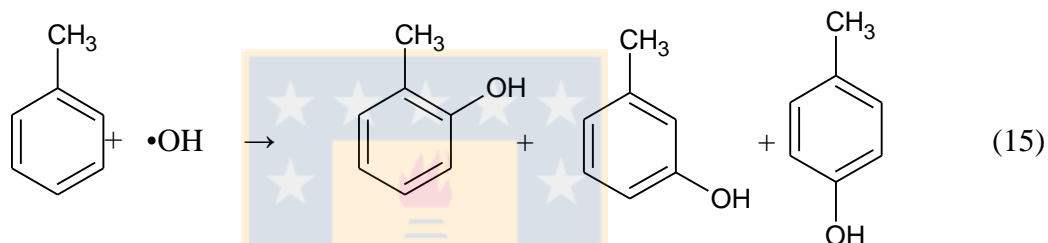
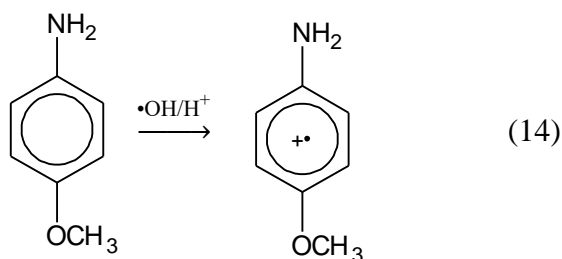
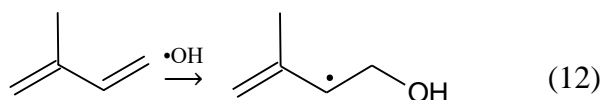
ERO	E° (V/SHE)	Vida media (s)
$\cdot\text{OH}$	$(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O})= 2.59$	$10^{-6} - 10^{-9}$
$\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$	$(\text{HO}_2\cdot/\text{H}_2\text{O}_2)= 1.50$ $(\text{O}_2\cdot^-/\text{H}_2\text{O}_2)= 0.94$ $(\text{O}_2/\text{O}_2\cdot^-)= -0.33$	$10^{-5} - 10^6$ (dependiente de pH)
Fe^{4+}	$(\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+})\approx 1.80$	~ 0.35
$^1\text{O}_2$	$(^1\text{O}_2/\text{O}_2\cdot^-)= 0.65$	$10^{-3} - 10^{-6}$

Fuente: Elaboración propia.

1.4.1. Radicales $\cdot\text{OH}$.

El radical $\cdot\text{OH}$ es un oxidante poco selectivo que puede ser generado desde varias fuentes, incluida la formación a través de la reacción de iones de metales de transición y H_2O_2 [34]. Además, este radical puede oxidar casi todo tipo de biomoléculas, incluyendo carbohidratos, proteínas y ácidos nucleicos. Se ha entendido que los daños de estas biomoléculas puede provocar el desarrollo de enfermedades fatales[36].

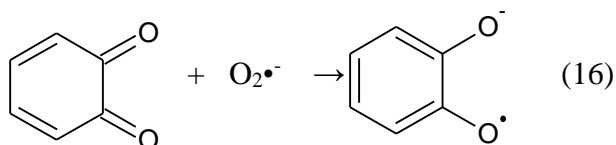
El radical $\cdot\text{OH}$ puede participar en algunos tipos de reacciones típicos como: abstracción de un átomo de hidrógeno, adición a un doble enlace, transferencia electrónica y formación de compuestos aromáticos hidroxilados (ecuaciones 11-15)[37].

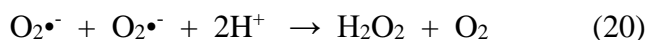
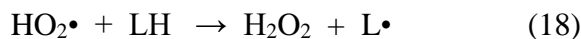


1.4.2. Radicales $\text{O}_2\bullet$ y $\text{HO}_2\bullet$.

El radical $\text{O}_2\bullet$ puede actuar como oxidante y reductor. La especie $\text{O}_2\bullet$ puede protonarse formando el $\text{HO}_2\bullet$. El valor de pKa de $\text{HO}_2\bullet$ es 4.69[38], con lo cual sólo un 0.25% de $\text{O}_2\bullet$ se encuentra en la forma $\text{HO}_2\bullet$ en pH 7. A pesar de esto último, la especie $\text{HO}_2\bullet$ es un oxidante más fuerte que el $\text{O}_2\bullet$ (tabla 1), mientras que altos valores de pH se incrementa su tiempo de vida[37]. A pesar de estos valores de potenciales redox estas especies reaccionan con pocos compuestos biológicos.

Las formas más conocidas de reacción de estas especies son se presentan en las ecuaciones 16-20.





1.4.3. Especies $^1\text{O}_2$.

El $^1\text{O}_2$ es la forma diamagnética menos estable del O_2 ($\text{O}_2^3(\Sigma_g^-)$). La energía de separación entre $^1\text{O}_2(^1\Delta_g)$ y O_2 ha sido estimada en unos 22.5 kcal/mol, correspondiente a una transición en el infrarrojo cercano de unos 1270 nm, mientras que la energía de separación entre el $^1\text{O}_2(^1\Delta_g)$ y la otra forma de $^1\text{O}_2$ ($^1\text{O}_2^3\Sigma_g^+$) es 15 kcal/mol[39]. La configuración electrónica de estas especies de O_2 varían solo en la distribución electrónica en el orbital π anti-enlace (π^*) (figura 5)[40]. La designación de $^1\text{O}_2$ será usada en este trabajo para el uso de $^1\text{O}_2(^1\Delta_g)$.

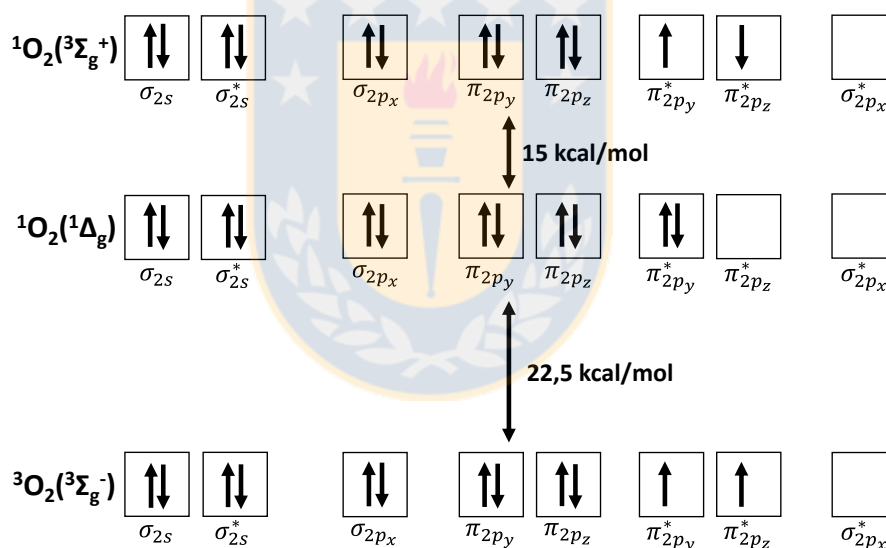
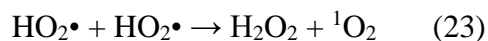


Figura 5. Configuración electrónica de oxígeno y oxígeno singlete. Fuente: Elaboración propia.

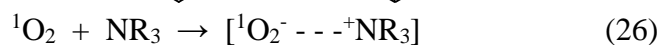
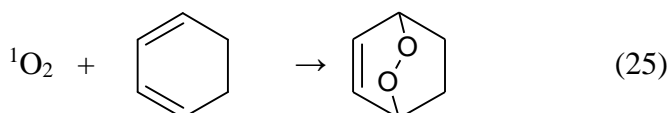
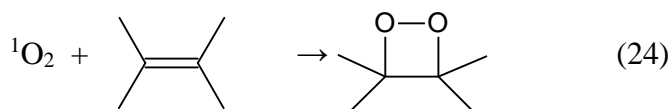
En solución, el tiempo de vida de las especies $^1\text{O}_2$ depende del solvente, pudiendo variar este tiempo entre 10^{-3} a 10^{-6} s, siendo el tiempo de vida más corto el reportado en H_2O [40].

En los sistemas Fenton existen al menos tres formas en las que se pueden formar las especies $^1\text{O}_2$, tal como se describe en las ecuaciones 21-23[41]





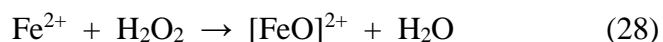
Las reacciones químicas del ${}^1\text{O}_2$ pueden proceder por: cicloadición a un doble enlace, cicloadición a compuestos aromáticos y formación de intermediarios por transferencia de carga (ecuaciones 24-27)[37].



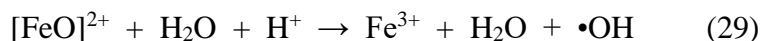
1.4.4. Especies ion ferrilo (Fe^{4+} o FeO^{2+}).

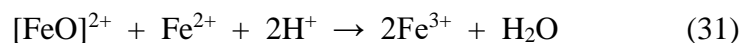
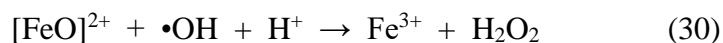
Aunque la evidencia abunda favoreciendo al radical $\bullet\text{OH}$ como la principal especie oxidante que se forma en los sistemas Fenton, en los últimos años las investigaciones han ido en aumento proponiendo el rol de los iones Fe^{4+} en estos sistemas[32, 42-44]. Estas investigaciones han provocado diversas discrepancias con respecto a este tema. Es posible que estas discrepancias se relacionen a los métodos utilizados para el análisis de radicales $\bullet\text{OH}$ y de iones Fe^{4+} , o por las diferentes condiciones de reacciones que pueden provocar distintos mecanismos de reacción[42].

Se ha propuesto, según la ecuación 28, que los iones Fe^{4+} son producidos en sistemas Fenton directamente por la reacción de Fe^{2+} y H_2O_2 .

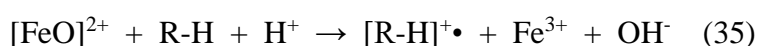


Además, como en todos los sistemas Fenton existe la formación de diversas especies oxidantes, estas pueden reaccionar también con el ion $[\text{FeO}]^{2+}$, tal como se describe en las ecuaciones 29-34[30].





Se ha reportado que los iones $[\text{FeO}]^{2+}$ reaccionan principalmente por transferencia electrónica (ecuación 35)[28].



1.5. Efecto del pH en la producción de especies oxidantes.

Varios factores podrían afectar la producción de las variadas especies oxidantes han sido propuestos, pero el pH es considerado el más importante[42, 43, 45].

Existen muchos estudios que indican cómo el pH afecta la producción de especies oxidantes. Algunos indican que en pH ácido la principal especie oxidante formada es el radical $\bullet\text{OH}$ [42], mientras otros aseguran que se trata de iones FeO^{2+} [44]. Así también algunos investigadores proponen que en pH neutro la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ es mayor a cualquier otra especie formada[46], mientras que otros aseguran que es el ion $[\text{FeO}]^{2+}$ el que se forma en mayor proporción[32]. De cualquier forma, todos ellos aseguran que el pH es el factor a considerar al estudiar la producción de estas especies oxidantes[32, 42, 43].

Es así entonces cómo el pH puede afectar las especies de hierro involucradas, los mecanismos en los cuales se logra reciclar el Fe^{3+} o Fe^{2+} , los pasos limitantes de la velocidad y las especies oxidantes generadas. Estos factores se ven resumidos en la figura 6[10, 47, 48].

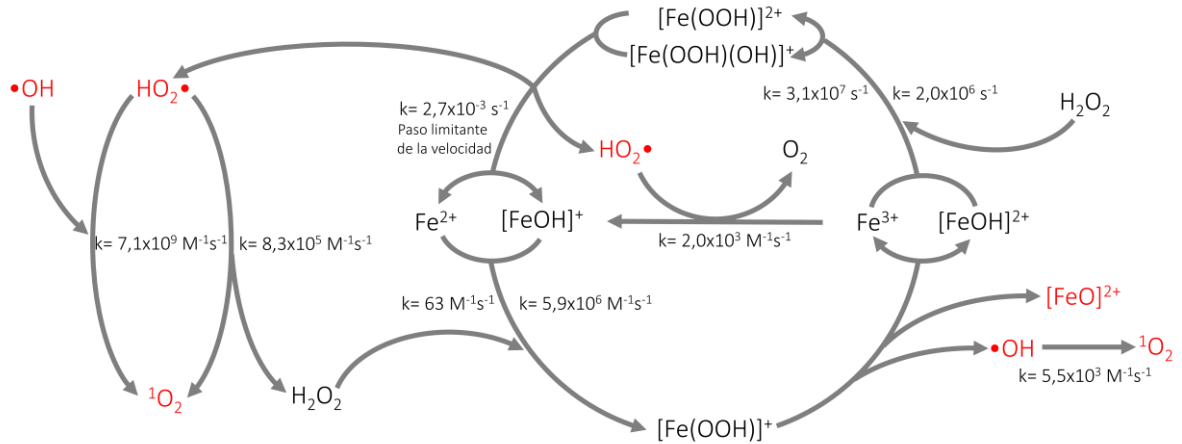


Figura 6. Ciclo redox de la reacción de Fenton basado en valores cinéticos desde literatura. Fuente: Elaboración propia.

En la figura 6 se explica cómo desde la reacción entre Fe^{2+} y H_2O_2 se puede obtener un peroxocomplejo del tipo $[\text{Fe}(\text{OOH})]^+$, por el cual se puede llevar a cabo tanto la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ como de iones $[\text{FeO}]^{2+}$. El radical $\bullet\text{OH}$ en altas concentraciones podría dar como producto la formación de $^1\text{O}_2$. El Fe^{3+} formado en estas etapas también puede reaccionar con H_2O_2 formando otros peroxocomplejos, de los cuales se ha propuesto, como ya se mencionó, son el paso limitante de la velocidad de reacción de este ciclo. De este último paso, además de producir $\text{HO}_2\bullet$, se recupera Fe^{2+} . La especie $\text{HO}_2\bullet$ puede reaccionar con radicales $\bullet\text{OH}$ formando $^1\text{O}_2$, o bien reaccionar con iones Fe^{3+} del sistema produciendo Fe^{2+} nuevamente[49].

Adicionalmente, la evidencia en literatura muestra que la estructura de los sustratos que se requiera degradar con los sistemas Fenton y tipo Fenton está relacionada a la eficiencia de este. Es así como hay ciertas especies oxidantes más proclives a reaccionar con algunos tipos de sustratos más que con otros, dependiendo principalmente de la estructura de estos[50-52].

1.6. Vías para aumentar la producción de especies oxidantes en sistemas Fenton.

Como ya se ha discutido, los sistemas Fenton son uno de los procesos de oxidación avanzada más utilizados. A pesar de esto, la reacción de Fenton no es lo efectivo que se espera cuando se utiliza estos sistemas para la degradación de contaminantes[13, 53]. A causa de esto es que se han investigado variadas formas de modificar la reacción de Fenton, de manera tal de producir más especies oxidantes y de ser capaz de mantener esta alta producción durante un

tiempo considerable. Estas modificaciones pueden incluir la influencia de radiación en los sistemas Fenton (foto-Fenton)[54], utilización de electrodos con una corriente eléctrica para el reciclaje de algunos de los componentes del sistema (electro-Fenton)[55], utilización de ondas sonoras de alta frecuencia (sono-Fenton)[56], la utilización de dos o más de estos últimos factores (foto, electro y sono-Fenton)[57, 58], y la utilización de algunos ligandos para modificar la esfera de coordinación del hierro en disolución[14].

1.6.1. Efecto de ligandos en los sistemas Fenton.

Tal como ya se mencionó con anterioridad, la especiación de acuo y peroxocomplejos de Fe^{3+} y de Fe^{2+} son importantes en la reactividad de los sistemas Fenton y tipo Fenton. Así también la incorporación de ligandos que puedan modificar la esfera de coordinación de estos iones Fe^{3+} y Fe^{2+} puede afectar en gran medida la reactividad de los sistemas Fenton.

Por el trabajo de Sun y Pignatello[59] es conocido que los ligandos pueden afectar los sistemas Fenton por tres vías principales: i) afectando las propiedades redox del metal, ii) permitiendo una posición lábil en la esfera de coordinación del metal para la posterior inclusión de una molécula de H_2O_2 (formación de un peroxocomplejo), y iii) la posibilidad de que el ligando compita con el sustrato por las especies oxidantes formadas. De una manera un poco más específica se puede decir que:

1. Vía i): Se ha establecido en varias publicaciones que a altos valores de pH hay ligandos que son capaces de quelar completamente el hierro en disolución, ocupando todas las posiciones de coordinación del metal[60-62]. Este comportamiento provoca que el potencial redox del par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ se vea alterado[63].
2. Vía ii): La formación de un monocomplejo de hierro lleva a que en la esfera de coordinación de este hierro se encuentren posiciones lábiles que permitan la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} o bien la inclusión de H_2O_2 en la esfera de coordinación formando peroxocomplejos[64, 65]. Se ha logrado sintetizar un biscomplejo de deferiprona y Fe^{3+} , en el cual se probó que en las posiciones lábiles presentes se podría formar un peroxocomplejo, con la consecuente formación de radicales $\bullet\text{OH}$ [66]. En este sentido se ha argumentado en un grupo de investigación que la formación de biscomplejos férricos de 1,2-dihidroxibencenos (1,2-DHBs) puede permitir la inclusión de H_2O_2 en la esfera de coordinación[67], mientras que otro grupo argumenta que esto no es

posible[68]. En cuanto a los triscomplejos de 1,2-DHBs y Fe^{3+} , este ion Fe^{3+} se encuentra totalmente quelado, sin ninguna posibilidad de que el H_2O_2 pueda formar un peroxocomplejo con el Fe^{3+} [69]. Este comportamiento puede también ser considerado como antioxidante.

3. Vía iii): es posible minimizar el efecto de esta vía utilizando una baja concentración de ligando, al menos mucho menor que la del sustrato.

1.6.1.1. Capacidad antioxidante de ligandos.

El término antioxidante ha sido definido como “cualquier sustancia que retarda, previene o elimina el daño oxidativo sobre una molécula en particular”. Así, el rol fisiológico de estos compuestos, como lo sugiere la definición, previene el daño a componentes celulares como consecuencia de reacciones químicas en las que hay involucrados radicales libres[70]. Para la mayoría de las moléculas a las cuales se les ha atribuido actividad antioxidante se ha establecido que los mecanismos por los cuales presentan estos comportamientos se debe principalmente a su capacidad de atrapar (o desactivar) radicales libres y a su capacidad quelante de metales (Fe^{2+} y Fe^{3+} en sistemas Fenton). Algunos ejemplos encontrados en literatura que presentan actividad antioxidante son: ácido ferúlico[71], carotenoides[72], ácido tánico[73], flavonoides[74], dihidroxibencenos[75], entre otras moléculas.

1.6.1.2. Capacidad prooxidante de ligandos.

Debido a que la reacción tipo Fenton, la cual debería estar a cargo del reciclaje de Fe^{2+} , es mucha más lenta que la reacción de Fenton, se hace necesario encontrar una forma de aumentar la velocidad de reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} . Una de las soluciones a este problema es la posibilidad de usar ligandos que sean capaces de quelar y reducir rápidamente el Fe^{3+} hasta Fe^{2+} . Entre los ligandos que se han utilizado para el incremento de la capacidad oxidante de los sistemas Fenton debido a la reducción de Fe^{3+} se encuentran la 6-hidroximelatonina[76], derivados de ácido húmico[77], ácido cítrico[78], ácido ascórbico[79] y dihidroxibencenos[13, 53, 80-85], entre otros.

1.6.2. Efecto de los 1,2-DHBs sobre la reacción de Fenton y tipo Fenton.

En este trabajo se tratará una clase especial de dihidroxibencenos, comúnmente denominados 1,2-DHBs, debido a que presentan grupos -OH adyacentes en el anillo. Aunque los sustituyentes de estas moléculas podrían estar en distintas posiciones, se ha establecido en el

trabajo de Xu y Jordan[86] que los 1,2-DHBs sustituidos en posiciones cercanas a los grupos -OH (por ejemplo el ácido 2,3-dihidroxibenzoico) podrían provocar variados tipos de complejos (catecolatos y salicilatos) difíciles de analizar. Por otro lado los 1,2-DHBs sustituidos en posiciones más lejanas sólo forman complejos del tipo catecolato[87]. Esto ayuda a que sea mucho más fácil el análisis del efecto de estas moléculas en los sistemas Fenton y el efecto de sus sustituyentes.

Estos ligandos son capaces de manifestar dos tipos de efectos sobre los sistemas Fenton y tipo Fenton dependiendo de las condiciones de reacción: capacidad antioxidante o capacidad prooxidante.

1.6.2.1. Actividad antioxidante de 1,2-DHBs.

La alta capacidad antioxidante de los polifenoles ha sido atribuida al anillo del tipo 1,2-DHB que presentan, el cual le confiere alta estabilidad a la forma radical que pueda formarse, además de participar en la deslocalización electrónica de este[88, 89]. Aún más, se ha establecido que el sustituyente que pueda tener los 1,2-DHBs influyen directamente en dicha actividad[90]. Al igual que las demás moléculas orgánicas los 1,2-DHBs actúan como antioxidantes por mecanismos que involucran quelar iones metálicos y desactivar radicales libres[91].

La capacidad antioxidante de los 1,2-DHBs por medio de la desactivación de radicales libres es uno de los mecanismos más estudiados[91].

Por otra parte, es bien sabido que moléculas como los 1,2-DHBs son efectivos quelantes de metales. Los metales como el Fe^{2+} y Fe^{3+} , presentes en los sistemas Fenton, prefieren una geometría octaédrica, pudiendo coordinar hasta con tres moléculas de 1,2-DHBs. Ya que los 1,2-DHBs pueden variar en su estructura variando el sustituyente, los complejos formados al quelar hierro también pueden variar, en especial por efecto del pH, exhibiendo índices de coordinación variables[91].

Los ligandos desprotonados exhiben un comportamiento como bases de Lewis duras, otorgando una gran capacidad de ligarse a ácidos de Lewis duros como los iones Fe^{3+} [92]. Los iones de Fe^{2+} , a diferencia de los iones de Fe^{3+} no se enlazan fuertemente a los átomos de oxígeno de los 1,2-DHBs. En este sentido, a menudo los complejos de 1,2-DHB y Fe^{3+} ,

formados por tres 1,2-DHBs enlazados a un ion Fe^{3+} , presentan grandes constantes de estabilidad ($\log\beta_3^{\text{tris}} \approx 40-50$)[91, 93, 94].

1.6.2.2. Actividad prooxidante de 1,2-DHBs.

Los dihidroxibencenos han sido un foco de interés, debido a que se ha encontrado que son parte de una gran variedad de sistemas biológicos, así como también su utilización como inductor de reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} en sistemas Fenton[53, 80, 82, 84].

1.6.2.2.1. Reducción de Fe^{3+} provocada por los 1,2-DHBs.

Por los estudios que se conocen a la fecha, estos 1,2-DHBs forman un monocomplejo[13] en el cual se produce una transferencia electrónica interna desde el 1,2-DHB hacia el Fe^{3+} , reduciendo el Fe^{3+} a Fe^{2+} mientras que el 1,2-DHB es oxidado a la respectiva semiquinona ($\text{SQ}\cdot$). Esta $\text{SQ}\cdot$ es también capaz de reaccionar con otro ion Fe^{3+} también reduciéndolo a Fe^{2+} y la $\text{SQ}\cdot$ reduciéndose hasta quinona (figura 7)[95-98].

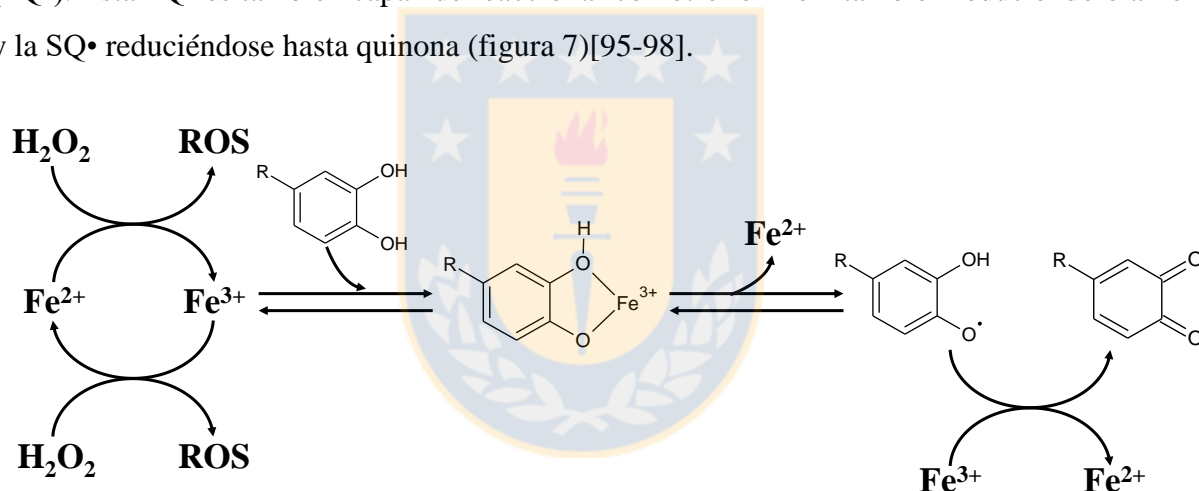


Figura 7. Efecto de los 1,2-DHBs en sistemas Fenton y tipo Fenton. Fuente: Elaboración propia.

Se ha demostrado que además de influir los 1,2-DHBs en la reducción de Fe^{3+} , estos son capaces de formar un ciclo complejo denominado quinona/hidroquinona, el cual es capaz de reducir hasta 9 iones Fe^{3+} por cada 1,2-DHB utilizado[21, 53, 84, 99, 100].

El O_2 presente en la disolución también puede ser reducido por las $\text{SQ}\cdot$, formadas en el proceso de reducción de Fe^{3+} , a radical $\text{O}_2\cdot^-$ o $\text{HO}_2\cdot$, el cual puede ser convertido a H_2O_2 por una reacción de dismutación[101].

Algunos factores a considerar en la capacidad reductora de los 1,2-DHBs son: pH, constantes de estabilidad de los complejos formados entre 1,2-DHB y Fe^{3+} (β_1 , β_2 y β_3) y los potenciales redox de los 1,2-DHBs.

Los estudios realizados a la fecha sobre el comportamiento de la reducción de Fe^{3+} son llevados a cabo en pH ácidos[68, 92, 102-104]. En pH más alto la formación de los bis- y tris-complejos con Fe^{3+} inhiben estos procesos de reducción de Fe^{3+} [63, 69].

El potencial redox de los 1,2-DHBs es otro factor importante, debido a que cuando los 1,2-DHBs provocan la reducción de iones Fe^{3+} los 1,2-DHBs se oxidan a $\text{SQ}\cdot$ y quinona, proceso directamente relacionado a los potenciales redox de dichos 1,2-DHBs[93, 105].

1.7. Propuesta de investigación

Aun cuando se tiene evidencia de la existencia de las distintas especies activas en los sistemas Fenton, no existen estudios que relacionen la producción de estas especies con factores como el pH del medio y el tipo de ligando que puedan modificar la constitución de la esfera de coordinación del hierro. La sistematización de esta información podría permitir la predicción y modificación de la esfera de coordinación, y por lo tanto variar la capacidad oxidante de los sistemas Fenton y tipo Fenton.

Se llevaron a cabo análisis para la evaluación de la esfera de coordinación de los complejos formados por 1,2-DHB y Fe^{3+} en función del pH. Desde esta información se determinaron las constantes de estabilidad de los biscomplejos y de los triscomplejos. Debido a la baja estabilidad de los monocomplejos formados en pH ácidos se logró determinar las constantes de estabilidad de los monocomplejos desde perfiles cinéticos de formación de estos complejos.

HIPÓTESIS.

En valores de pH ácido la producción de especies oxidantes aumenta en los sistemas Fenton y tipo Fenton, disminuyendo a pH cercanos al neutro o básicos. Por otro lado, se propone que el tipo de especie oxidante generada depende de la naturaleza sustractora o dadora de densidad electrónica del sustituyente del 1,2-DHB. Los 1,2-DHBs con sustituyentes dadores de densidad electrónica que conducen los sistemas Fenton y tipo Fenton aumentan la proporción y velocidad de producción de las especies oxidantes en comparación a los sistemas conducidos por 1,2-DHBs con sustituyentes sustractores de densidad electrónica.

OBJETIVO GENERAL.

Evaluar el efecto del sustituyente de los 1,2-DHBs y del pH sobre la esfera de coordinación, y la influencia de estos factores sobre la producción de especies oxidantes.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

1. Analizar los complejos férricos formados por 1,2-DHBs en función del pH y determinar los índices de coordinación de ellos.
2. Determinar las constantes de formación de los complejos férricos formados por 1,2-DHBs en los pH en los cuales se forman dichos complejos.
3. Estudiar las cinéticas y mecanismos relacionados a la formación de los monocomplejos férricos formados por 1,2-DHBs.
4. Evaluar la reducción de Fe^{3+} producida por los 1,2-DHBs en función del pH.
5. Determinar la producción de especies oxidantes en sistemas Fenton y tipo Fenton conducidas por 1,2-DHBs y en función del pH del sistema.
6. Evaluar la degradación de colorantes provocado por sistemas Fenton y tipo Fenton conducidos por 1,2-DHBs en función del pH y en presencia de *scavengers* para las distintas especies oxidantes producidas.

Capítulo 2. METODOLOGÍA

2.1. Compuestos químicos utilizados.

Nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), fluoruro de potasio (KF), ferrozina, 2,3-diaminofenazina (DAPN), o-fenilendiamina (OPDA), 2-propanol, azida sódica, dimetilsulfóxido (DMSO), cloruro de [9-(2-carboxifenil)-6-dietilamino-3-xanteniliden]-dietilamonio (Rodamina B o RhB), 4-amino-5-hidroxi-3,6-bis((4-((2-(sulfooxi)etil)sulfonil)fenil)azo)-2,7-naftalendisulfonato tetrasódico (Reactive Black 5 o RB5), 4-[4-(dimetilamino)fenilazo]bencensulfonato de sodio (Naranja de metilo o NM), 3,3'-(3,3'-Dimetoxi[1,1'-bifenil]-4,4'-diil)-bis(2,5-difenil-2H-tetrazolium)dicloro (Nitroblue tetrazolium o NBT), 2,6-dicloroindofenol (DCIP), catecol, 3,4-dihidroxibenzonitrilo, 4-tert-butilcatecol y 4-metilcatecol fueron adquiridos mediante Sigma-Aldrich; mientras que ácido 3,4-dihidroxibenzoico, peróxido de hidrógeno (H_2O_2 30% w/w), NaOH, nitrato de potasio (KNO_3) y sulfato ferroso (FeSO_4) fueron adquiridos en Merck. Los sistemas analizados serán en pH 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0 y 11.0. El pH entre 1 y 5 fue ajustado con HNO_3 y NaOH. Entre pH 6 y 11 el pH fue controlado con amortiguadores no coordinantes de aminas terciarias, tales como ácido 4-morfolinetanosulfónico (MES, $\text{pK}_a=6.1$), ácido 1,4-piperazinadietanosulfónico (PIPES, $\text{pK}_a=6.8$), ácido 4-(2-hidroxietil)-1-piperazinapropanosulfónico (EPPS, $\text{pK}_a=8.0$), ácido 2-(ciclohexilamino)etanosulfónico (CHES, $\text{pK}_a=9.3$) y ácido 3-(ciclohexilamino)-1-propanosulfónico (CAPS, $\text{pK}_a=10.4$). Todos los compuestos fueron utilizados sin purificación adicional.

Todas las soluciones fueron preparadas con agua destilada, hervida, burbujeada con Argón, con una fuerza iónica ajustada a 0.50 mol/L con KNO_3 y por triplicado (a menos que se indique lo contrario). El pH fue ajustado antes de llevar a cabo cada reacción con el pH-metro 3 Start Thermo Orion.

En la tabla 2 se muestran los 1,2-DHBs utilizados en este trabajo, sus abreviaturas, índices de Hammett (σ_m y σ_p) y la suma de estos ($\Sigma\sigma$). La utilización de $\Sigma\sigma$ ha sido propuesta para analizar el efecto de los sustituyentes sobre moléculas multisustituidas[106]. Los valores negativos indican que los 1,2-DHBs poseen sustituyentes dadores de densidad electrónica (SDDE), mientras que los valores positivos indican que los 1,2-DHBs poseen sustituyentes sustractores de densidad electrónica (SSDE).

Tabla 2. Índices de Hammett para los 1,2-DHBs utilizados.

Abreviación	1,2-dihidroxi-bencenos	σ_m	σ_p	$\Sigma\sigma (= \sigma_m + \sigma_p)$
4-TC	4-tert-butilcatechol	-0.10	-0.20	-0.30
4-MC	4-metilcatecol	-0.07	-0.15	-0.22
CAT	Catecol	0.00	0.00	0.00
4-COOH	Ácido 3,4-dihidroxi-benzoico	0.37	0.45	0.82
4-CN	3,4-dihidroxi-benzonitrilo	0.56	0.66	1.22

Fuente: Hansch y col.[107]

Los 1,2-DHBs utilizados (figura 8) fueron seleccionados en base a sus valores de índices de Hammett y a su disponibilidad comercial.

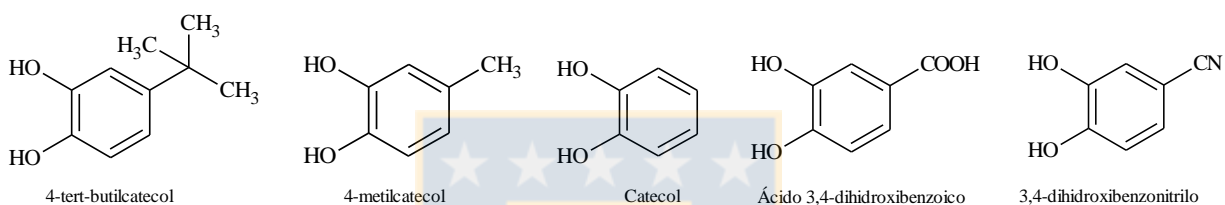


Figura 8. Estructura de 1,2-DHBs utilizados y seleccionados en este trabajo. Fuente: Elaboración propia.

2.2. Índice de coordinación de complejos férricos en función del pH

De manera de entender el efecto de los 1,2-DHBs en los sistemas Fenton y tipo Fenton se determinó qué tipo de complejos se forman en los distintos pH analizados. Antes de la determinación de la composición de los complejos formados se estudió espectrofotométricamente en función del pH los complejos formados, de manera de obtener el pH óptimo para cada uno de los complejos. Con esta información se determina la composición de los complejos por el método de variaciones continuas[108, 109]. Los experimentos fueron realizados en valores de pH que favorecen la presencia de los biscomplejos y triscomplejos. Las soluciones fueron ajustadas con los buffers correspondientes. Las soluciones de Fe^{3+} y de 1,2-DHB variaban entre 0 a 6.0×10^{-4} mol/L y entre 6.0×10^{-4} mol/L a 0, respectivamente, por triplicado para cada análisis (cada 5.0×10^{-5} mol/L), manteniendo una concentración total ($[\text{Fe}^{3+}] + [1,2\text{-DHB}]$) de 6.0×10^{-4} mol/L en cada medición.

Adicionalmente, con la información obtenida y considerando los puntos isobéuticos que se puedan formar, se determinó el rango de pH en el cual predominan cada uno de los complejos

formados. Para ello se consideró dos absorbancias máximas en longitudes de onda vecinas a ambos lados de un punto isobéptico[110]. Estos valores fueron luego graficados en función del pH (absorbancia v/s pH), encontrando en cada caso interceptos, indicando el pH en el cual ocurren la transición entre los dos tipos de complejos analizados.

2.3. Determinación de constantes de estabilidad de complejos férricos de 1,2-DHB en función del pH.

2.3.1. Determinación de constantes de estabilidad de monocomplejos.

Debido a la baja estabilidad presentada por los monocomplejos férricos de 1,2-DHB en pH ácidos, es necesario utilizar un método no convencional en la determinación de sus constantes de estabilidad (β_1)[95]. En base a esto se utiliza un método para la determinación de la constante de estabilidad a partir de los perfiles de la cinética de formación del monocomplejo, siguiendo el máximo de absorción de estos monocomplejos. Se empleó un equipamiento *stopped-flow* Hi-Tech Scientific SFA-20 de cinética rápida. La absorbancia fue medida con un sistema de detección sensible usado para experimentos de flash-fotólisis cada 0.4 ms (figura 9).

La constante de estabilidad de los monocomplejos fue determinada desde la ecuación 36.

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 K_h [H_2L]}{(K_h + [H^+])} + k_{-1} [H^+] \quad (36)$$

En la ecuación 36 k_{obs} es la constante de velocidad observada de la formación del monocomplejo, k_1 es la constante de velocidad real de la reacción de formación de los monocomplejos, K_h (1.91×10^{-3}) es la constante de formación de $[Fe(OH)]^{2+}$ desde Fe^{3+} y H_2O , $[H_2L]$ es la concentración de 1,2-DHB, $[H^+]$ corresponde a la concentración de H^+ y k_{-1} es la constante de velocidad inversa de la formación del monocomplejo. Variando la concentración del 1,2-DHB ($[H_2L]$) y manteniendo fija la concentración de Fe^{3+} es posible graficar $[H_2L]$ versus k_{obs} , obteniendo el valor de k_1 desde la pendiente de la línea recta obtenida y el valor de k_{-1} desde el valor del intercepto del eje y. Con estos dos valores es posible obtener desde la ecuación 37 el valor de la constante de estabilidad del monocomplejo.

$$\beta_1^{\text{monocomplexes}} = \frac{k_1 \beta_2^H K_h}{k_{-1}} \quad (37)$$

Donde β_2^H es el producto de las constantes de protonación de los grupos fenólicos (-OH) de los 1,2-DHBs envueltos en la formación de los monocomplejos.

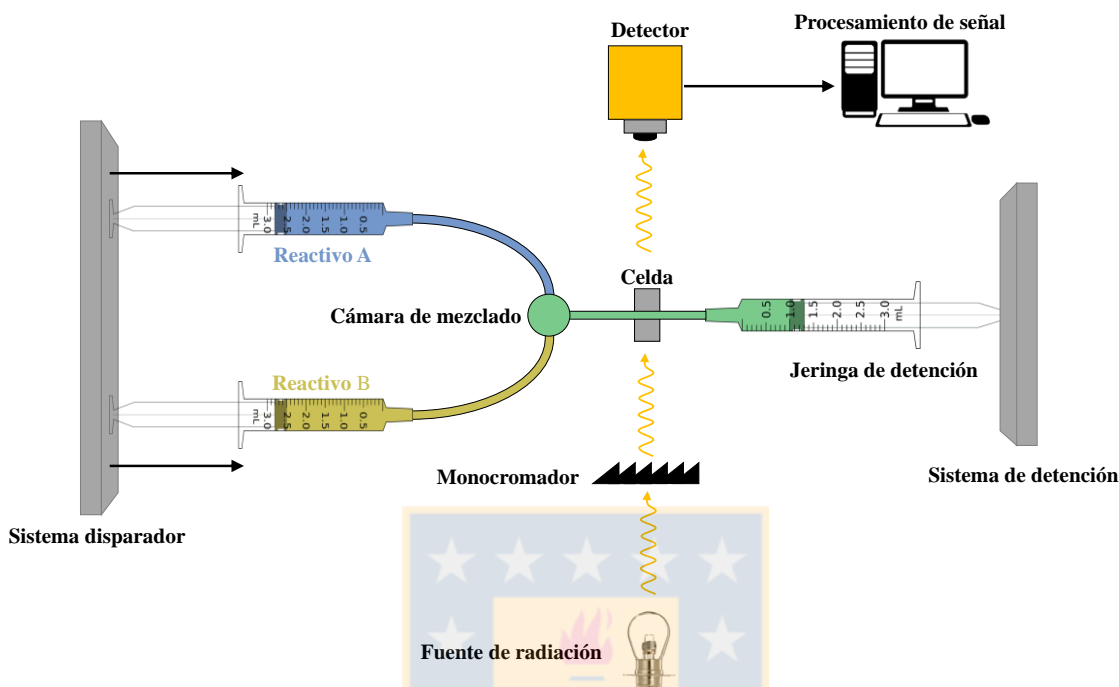


Figura 9. Esquema de equipo utilizado para la determinación de β_1 y estudio de perfiles cinéticos. Fuente: Elaboración propia.

En este experimento cada 1,2-DHB es inyectado en el sistema "stopped flow" conectado a un sistema espectrofotométrico en concentraciones desde 1.0×10^{-2} mol/L a 5.0×10^{-2} mol/L y Fe^{3+} 1×10^{-4} mol/L, ambas soluciones a pH 3.0. El monocromador fue ajustado a la longitud de onda de máxima absorción de cada monocomplejo formado. Las absorbancias de las mezclas son medidas en el orden de los milisegundos. Además, cada una de estas medidas se realiza por sextuplicado.

2.3.2. Determinación de constantes de estabilidad de biscomplejos y triscomplejos.

Las constantes de estabilidad de los biscomplejos y triscomplejos fueron determinadas en base a la data obtenida desde los experimentos de determinación de sus índices de coordinación. Para calcular las constantes de los biscomplejos y los triscomplejos se consideran los puntos de inflexión de los gráficos obtenidos para la determinación de los índices de coordinación de los complejos férricos. Considerando la ecuación 38 es posible calcular las constantes de equilibrio del biscomplejo o triscomplejo[111].

$$\beta = \frac{(1-\alpha)C}{(m\alpha C)^m (n\alpha C)^n} \quad (38)$$

Donde β es la constante de estabilidad del complejo respectivo, α es el grado de disociación de los complejos, C es la concentración teórica del complejo (sin considerar la disociación), mientras que “m” y “n” son los índices estequiométricos del metal y del ligando al formar el complejo.

El cálculo de α se realiza mediante la ecuación 39.

$$\alpha = \frac{A_\alpha}{\epsilon b C} \quad (39)$$

Donde A_α es el valor de absorbancia de la parte del complejo disociada, “b” es el camino óptico y ϵ la absorptividad molar del complejo, determinada por la construcción de curvas de calibración de cada complejo al mismo pH por el que fueron realizados los experimentos de la determinación de índices de coordinación.

El valor de A_α correspondiente a cada complejo se calcula considerando el valor A_o , correspondiente a la absorbancia máxima teórica, mientras que el valor de A_{max} corresponde a la absorbancia experimental del complejo. El cálculo se realiza mediante la ecuación 40.

$$A_\alpha = A_o - A_{max} \quad (40)$$

2.4. Cinética de formación y decaimiento de los monocomplejos férricos de 1,2-DHB.

Los análisis fueron realizados con el mismo equipamiento por el que fueron determinadas las constantes de estabilidad de los monocomplejos (figura 9) en un rango de 300-800 nm. Fue inyectado Fe^{3+} a 1.0×10^{-4} mol/L por un lado del equipamiento *stopped-flow*, mientras que por el otro lado se inyectaron los 1,2-DHBs a una concentración de 1.0×10^{-2} mol/L. La absorbancia fue medida cada 0.4 ms. Las cinéticas obtenidas son ajustadas a una ecuación tri-exponencial con el software Sigma-Plot, de manera de obtener las constantes cinéticas aparentes de cada parte de los perfiles cinéticos obtenidos.

2.5. Reducción de Fe^{3+} en complejos férricos de 1,2-DHB.

La reducción de Fe^{3+} provocada por los 1,2-DHBs utilizados fue determinada cuantificando el Fe^{2+} producido en disolución a distintos tiempos de reacción y entre pH 1.0 a 11.0.

El Fe^{2+} producido en estos sistemas se cuantificó mediante la formación de un complejo coloreado entre Fe^{2+} y el quelante ferrozina, el cual tiene un máximo de absorbancia a una longitud de onda de 567 nm a pH cercano a 5. El método aquí utilizado fue modificado al método comúnmente utilizado. La principal modificación consiste en la adición de iones fluoruro (F^-), como un quelante selectivo de Fe^{3+} . La formación de este complejo evita que al agregar la ferrozina al sistema esta provoque un desplazamiento no deseado en el equilibrio $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ que puede llevar a resultados no deseables.

Desde un reactor que inicia con Fe^{3+} 5.0×10^{-4} mol/L y 1,2-DHB 1.0×10^{-4} mol/L en determinados pH y diferentes tiempos de reacción fue obtenida una alícuota, la cual fue agregada a una cubeta que contiene KF 0.20 mol/L y ferrozina 5.0×10^{-3} mol/L a pH 5.5, ajustado con buffer MES 0.1 mol/L. El complejo ferrozina- Fe^{2+} fue determinado por espectrofotometría a 562 nm[112]. La concentración del complejo ferrozina- Fe^{2+} fue determinada mediante la construcción de una curva de calibración de este complejo a pH 5.5.

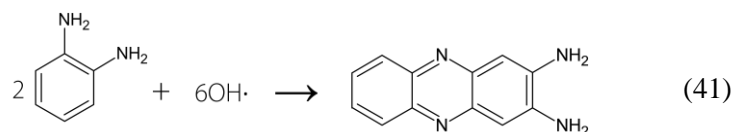
2.6. Producción de especies oxidantes en función del pH.

Para llevar a cabo un análisis del poder oxidante de los sistemas Fenton y tipo Fenton es necesario llevar a cabo determinaciones de las principales especies oxidantes formadas en estos sistemas. Debido a esto se analizará la presencia de radicales $\bullet\text{OH}$, radicales $\text{O}_2\bullet^-/\text{HO}_2\bullet$ y especies $^1\text{O}_2$.

2.6.1. Determinación de radicales $\bullet\text{OH}$ por la formación de DAPN.

La detección de radicales $\bullet\text{OH}$ es dificultosa, debido a su baja estabilidad y reactividad. Uno de los métodos más comunes para la determinación de radicales $\bullet\text{OH}$ es la espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE), la cual está basada en la medida del espectro del aducto paramagnético formado entre la sonda y el radical (DMPO para el radical $\bullet\text{OH}$). A pesar de su extendido uso, este método no es fácil de utilizar necesitando una alta capacitación y tiene un alto costo instrumental y de reactivos, por lo que se vuelve inconveniente como método de análisis rutinarios. Debido a esto, el uso de un reactivo no coloreado como el OPDA que reacciona selectivamente con radicales $\bullet\text{OH}$ para dar como producto DAPN, un producto coloreado, lo vuelve un método atractivo, fácil y de bajo costo de implementación[113, 114]. Este método también ha sido comparado a análisis hechos por

RPE, en cuyos estudios se encontró consistencia con los resultados obtenidos por la reacción de OPDA (ecuación 41)[115, 116].



Este método, usando OPDA, fue el utilizado para la determinación de radicales $\bullet\text{OH}$ en los sistemas estudiados. Los sistemas analizados inician con Fe^{2+} (o Fe^{3+}) 5.0×10^{-6} mol/L, H_2O_2 5.0×10^{-4} mol/L, 1,2-DHB 1×10^{-6} mol/L y OPDA 5×10^{-4} mol/L. El DAPN fue medido por espectrofotometría a 453 nm. Se realizaron curvas de calibración de DAPN en cada pH analizado de manera tal de obtener las concentraciones de DAPN.

2.6.2. Determinación de $^1\text{O}_2$ por la reacción con alcohol furfurílico (FFA).

La caracterización de $^1\text{O}_2$ fue llevada a cabo con FFA, el cual es conocido por reaccionar con esta especie oxidante [117-119] para dar el correspondiente producto en un 85% de rendimiento[120].

Se prepararon reactores con Fe^{2+} (o Fe^{3+}) 5.0×10^{-6} mol/L, H_2O_2 5.0×10^{-4} mol/L, 1,2-DHB 1.0×10^{-6} mol/L y FFA 50×10^{-2} mol/L (reactor 1). Las reacciones iniciaron con la adición de Fe^{2+} o Fe^{3+} a los reactores. Se tomaron alícuotas cada cierto tiempo, agregándolas a un tubo tipo “ependorf” de 2 mL conteniendo EDTA (reactor 2), el cual es capaz de complejar el Fe^{3+} y Fe^{2+} contenido en los sistemas, deteniendo la reacción. El reactor 2 fue agitado inmediatamente después de agregar la alícuota desde el reactor 1 para asegurar la homogenización y reacción total.

Se prepararon sistemas adicionales en presencia de azida sódica y 2-propanol para obtener información sobre la especificidad del análisis con respecto al $^1\text{O}_2$ o a los radicales $\bullet\text{OH}$. La azida sódica y el 2-propanol fue agregada al reactor 1 con una concentración final de 5.0×10^{-3} mol/L. Sólo se hicieron estas mediciones en sistemas Fenton y tipo Fenton a pH 3.0 en presencia de todos los 1,2-DHBs propuestos.

El análisis cuantitativo del FFA fue realizado en un cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC) WATERS acoplado a un *autosampler*, usando una columna C-18 (LiChroCART) y un detector de arreglo de diodos ajustado a 216.6 nm. El volumen de inyección fue de 20 μL .

La composición de la fase móvil fue CH₃CN/H₂O (20:80) con una velocidad de flujo 0.8 mL/min.

2.6.3. Determinación de radicales HO₂•/O₂• por la reacción con NBT, NBD-Cl y p-benzoquinona.

La determinación de HO₂• se llevó a cabo en las mismas condiciones que la determinación de •OH en sistemas Fenton y tipo Fenton. Los análisis se llevaron a cabo midiendo la reducción de NBD-Cl para dar un producto coloreado con $\lambda_{\text{max}} = 470$ nm[121], la formación de dos especies coloreadas ($\lambda_{\text{max}} = 405$ nm y $\lambda_{\text{max}} = 530$ nm) desde la reducción de NBT[122], y la reducción de p-benzoquinona para dar una SQ• coloreada con $\lambda_{\text{max}} = 430$ nm[34, 123].

Los experimentos fueron llevados a cabo con Fe²⁺ (o Fe³⁺) 5.0x10⁻⁶ mol/L, H₂O₂ 5.0x10⁻⁴ mol/L, 1,2-DHB 1x10⁻⁶ mol/L y NBD-Cl, NBT y p-benzoquinona 5.0x10⁻⁴ mol/L. La solución de NBT fue preparada en solución acuosa, mientras que las soluciones de NBD-Cl y p-benzoquinona fueron preparadas en acetonitrilo.

2.6.4. Determinación de semiquinona en la reducción de Fe³⁺.

La determinación de SQ• se llevó a cabo en las mismas condiciones en las que fueron realizados los experimentos de reducción de Fe³⁺ (sección 2.5). El análisis fue realizado por espectroscopía de resonancia paramagnética[124, 125].

2.6.5. Evaluación del efecto de las especies oxidantes en la decoloración de colorantes.

Como una manera de analizar el poder oxidante de los sistemas Fenton y tipo Fenton conducidos por 1,2-DHBs en función del pH, se evaluó la degradación de distintos colorantes en presencia de algunos *scavengers* específicos para algunas especies oxidantes.

Los colorantes analizados fueron RB5 ($\lambda_{\text{max}} = 598$ nm), RhB ($\lambda_{\text{max}} = 564$ nm), NM ($\lambda_{\text{max}} = 508$ nm) y DCIP ($\lambda_{\text{max}} = 600$ nm). Los pHs de los sistemas analizados fueron: 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0 y 11.0. Los *scavengers* utilizados fueron 2-propanol (altamente selectivo para los radicales •OH)[126], azida sódica (selectivo para ¹O₂)[117] y DMSO (selectivo para radicales •OH y iones Fe⁴⁺)[33, 43]. Los sistemas contenían Fe²⁺ o Fe³⁺ 5.0x10⁻⁶ mol/L, H₂O₂ 5.0x10⁻⁴ mol/L, 1,2-DHB 1.0x10⁻⁶ mol/L, colorantes 1.0x10⁻⁵ mol/L y *scavengers* 5.0x10⁻³ mol/L.

Los experimentos fueron llevados a cabo por triplicado en reactores de vidrio ámbar. La reacción se inicia con la adición del Fe^{3+} o Fe^{2+} al reactor con todos los reactivos. Inmediatamente después de agregar hierro se agita el reactor en un vórtex por 10 segundos. Luego de 1 hora de reacción se mide la absorbancia del sistema en la longitud de onda del colorante correspondiente. Se realizaron curvas de calibración para cada colorante en cada pH analizado para transformar las absorbancias de los colorantes a concentración.

Adicionalmente se realizaron experimentos que permitirían proponer la posible formación de peroxocomplejos desde los biscomplejos férricos formados por los 1,2-DHBs. Para ellos se prepararon los biscomplejos a pH 7.0 mezclando Fe^{3+} 2.0×10^{-5} mol/L y los 1,2-DHBs 2.0×10^{-4} mol/L. El H_2O_2 fue ingresado 1 hora después al sistema con el biscomplejo formado. La concentración de H_2O_2 fue 2.0×10^{-3} mol/L. El decaimiento de la señal de los biscomplejos fue medido espectrofotométricamente a la longitud de onda de máxima absorción de cada biscomplejo.



Capítulo 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Índice de coordinación de complejos férricos en función del pH

El efecto del pH en la formación de los complejos férricos de 1,2-DHB es un factor importante a considerar en la producción de ERO. De esta forma se analizaron los espectros de absorción UV-VIS de los distintos complejos formados en distintos pH (figura 10).

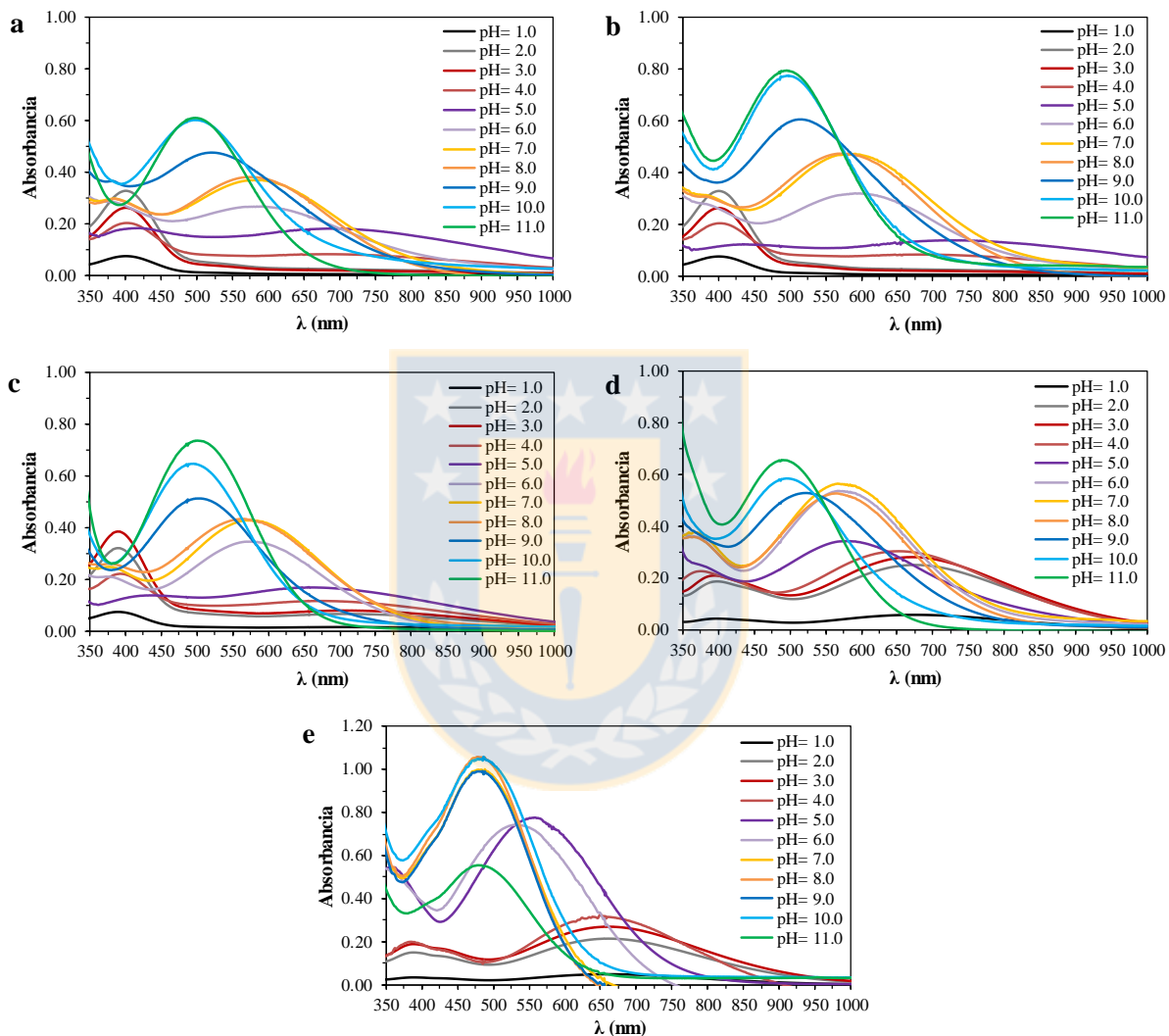


Figura 10. Espectros de complejos férricos de 1,2-DHBs a) 4-tert-butilcatecol, b) 4-metilcatecol, c) catecol, d) ácido 3,4-dihidroxibenzoico y e) 3,4-dihidroxibenzonitrilo en diferentes pH. Las soluciones utilizadas fueron 1.0×10^{-4} mol/L de Fe^{3+} y 1.0×10^{-2} mol/L de cada 1,2-DHB. Fuente: Elaboración propia.

Las señales características de los monocomplejos, cercanas a los 700 nm, tiene un tiempo de vida media muy bajo en valores de pH inferiores a 5. Esto impidió la confirmación experimental de los índices de coordinación en esos valores de pH. Hynes y col.[95] y

Tamagaki y col.[127] relacionan la formación del monocomplejo a una posterior reducción de Fe^{3+} hasta Fe^{2+} .

En la figura 10 se observan bandas de absorción en la región visible, atribuibles a distintos complejos. De esta forma, se seleccionó un valor de pH para estudiar cada tipo de complejo formado y así determinar su índice de coordinación. Este valor fue determinado a pH 7.0 para complejos con bandas de absorción entre 550 y 600 nm. Una excepción fue el complejo con 3,4-dihidroxibenzonitrilo, el cual se determinó a pH 5.0 (figura 11).

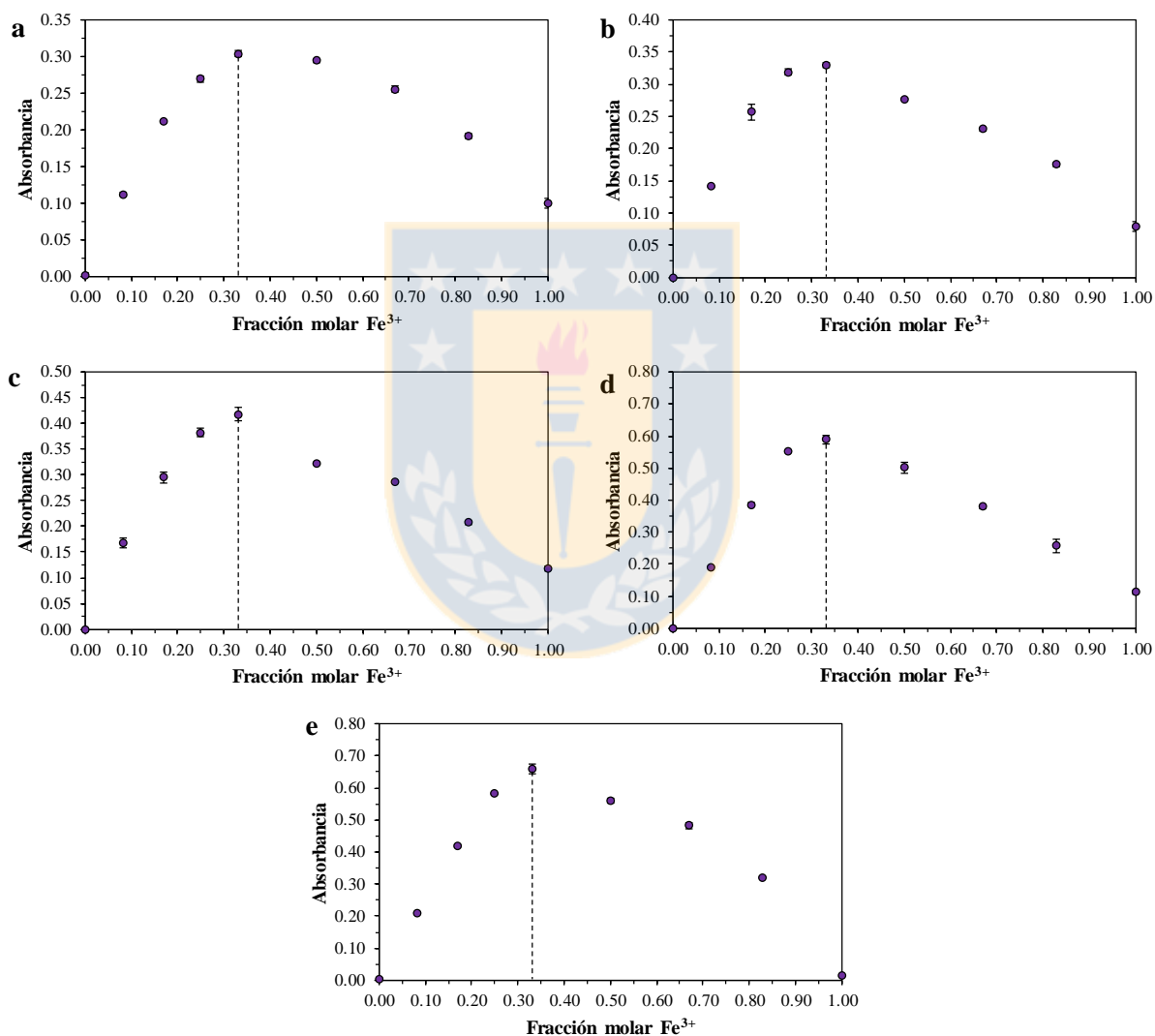


Figura 11. Variaciones continuas para la determinación de índices de coordinación de complejos con señales entre 550 y 600 nm. Los complejos son formados por Fe^{3+} y a) 4-tert-butilcatecol ($\lambda_{\text{max}} = 580$ nm), b) 4-metilcatecol ($\lambda_{\text{max}} = 580$ nm), c) catecol ($\lambda_{\text{max}} = 580$ nm), d) ácido 3,4-dihidroxibenzoico ($\lambda_{\text{max}} = 575$ nm) y e) 3,4-dihidroxibenzonitrilo ($\lambda_{\text{max}} = 560$ nm). Las soluciones de Fe^{3+} y de 1,2-DHB varían entre 0 a 6.0×10^{-4} mol/L y entre 6.0×10^{-4} mol/L a 0, respectivamente ($[\text{Fe}^{3+}] + [1,2\text{-DHB}] = 6.0 \times 10^{-4}$ mol/L en cada medición). Fuente: Elaboración propia.

Por otra parte, en valores de pH 10.0, los índices de coordinación se determinaron utilizando las bandas observadas entre 450 y 500 nm (figura 12).

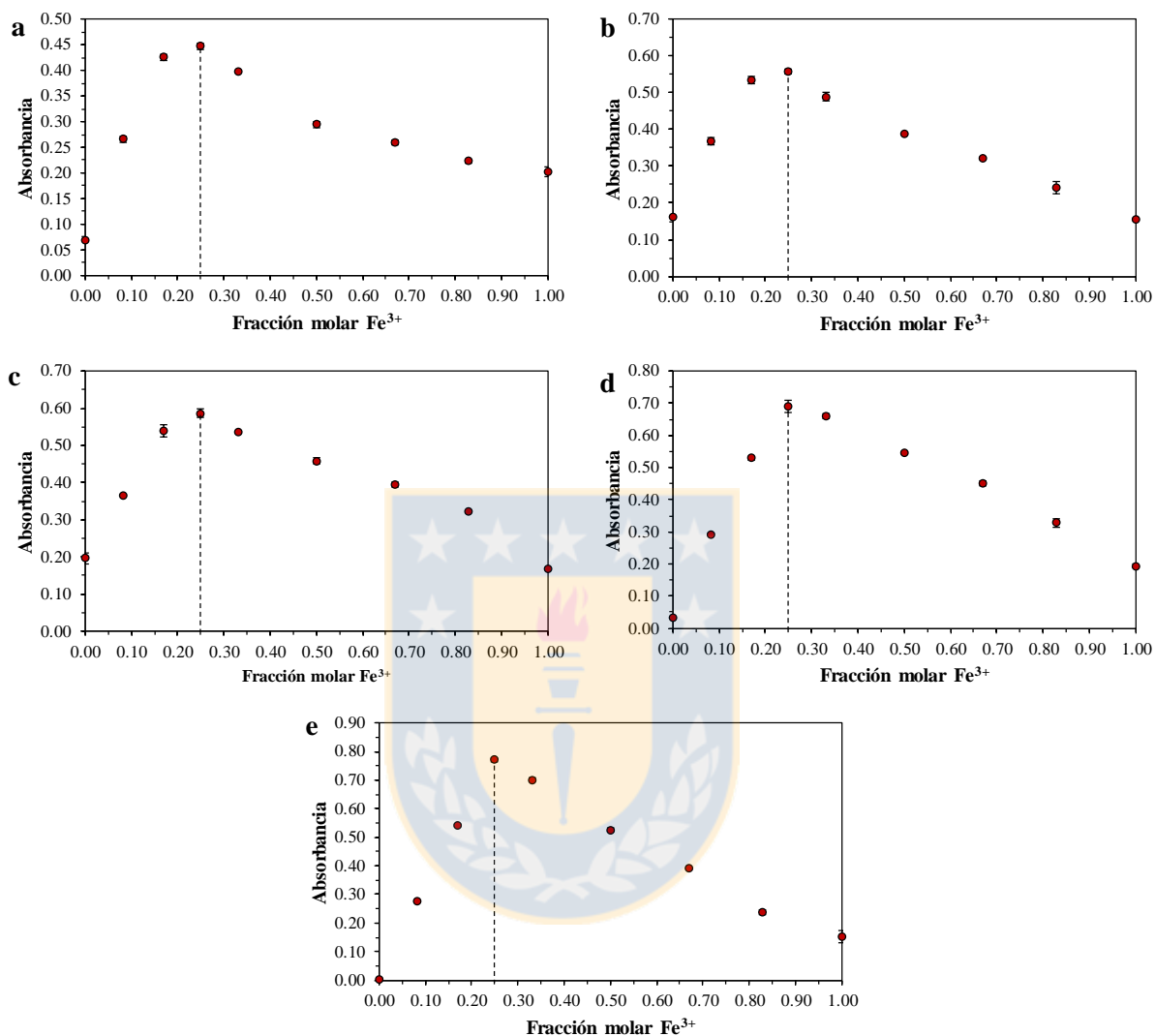


Figura 12. Variaciones continuas para la determinación de índices de coordinación de complejos con señales entre 450 y 500 nm. Los complejos son formados por Fe³⁺ y a) 4-tert-butilcatecol ($\lambda_{\max} = 500$ nm), b) 4-metilcatecol ($\lambda_{\max} = 500$ nm), c) catecol ($\lambda_{\max} = 500$ nm), d) ácido 3,4-dihidroxibenzoico ($\lambda_{\max} = 490$ nm) y e) 3,4-dihidroxibenzonitrilo ($\lambda_{\max} = 485$ nm). Las soluciones de Fe³⁺ y de 1,2-DHB varían entre 0 a 6.0×10^{-4} mol/L y entre 6.0×10^{-4} mol/L a 0, respectivamente ($[\text{Fe}^{3+}] + [1,2\text{-DHB}] = 6.0 \times 10^{-4}$ mol/L en cada medición). Fuente: Elaboración propia.

Estos resultados son similares a los resultados encontrados en otros trabajos en donde se considera que a pH ácidos ($\text{pH} < 4$) los 1,2-DHBs forman generalmente monocomplejos de color verde-azulado, con $\lambda_{\max} \approx 700$ nm [128, 129]. En pH entre 5 y 6 generalmente es posible encontrar la formación de bis-complejos [130], dando complejos de color púrpura, con $\lambda_{\max} \approx$

570 nm[131]. En $\text{pH} > 8$ predominan los tris-complejos de color rojo, con $\lambda_{\text{max}} \approx 480 \text{ nm}$ [128]. Los resultados presentados en las figuras 11 y 12 indican que la fracción molar de Fe^{3+} es 0.33 y 0.25 respectivamente. Esto confirma la formación de biscomplejos en valores de pH neutro y la formación de triscomplejos en valores de pH básicos.

Para mejorar la precisión en los valores de pH en los cuales se forman los complejos con un índice de coordinación determinado, se utilizaron los puntos isobésticos observados en la figura 10. Para determinar, el cambio de la banda correspondiente al monocomplejo, se utilizó un método de cinética rápida. La figura 13 muestra la variación de la absorbancia observada para las bandas asignadas a los monocomplejos y biscomplejos en función del pH.

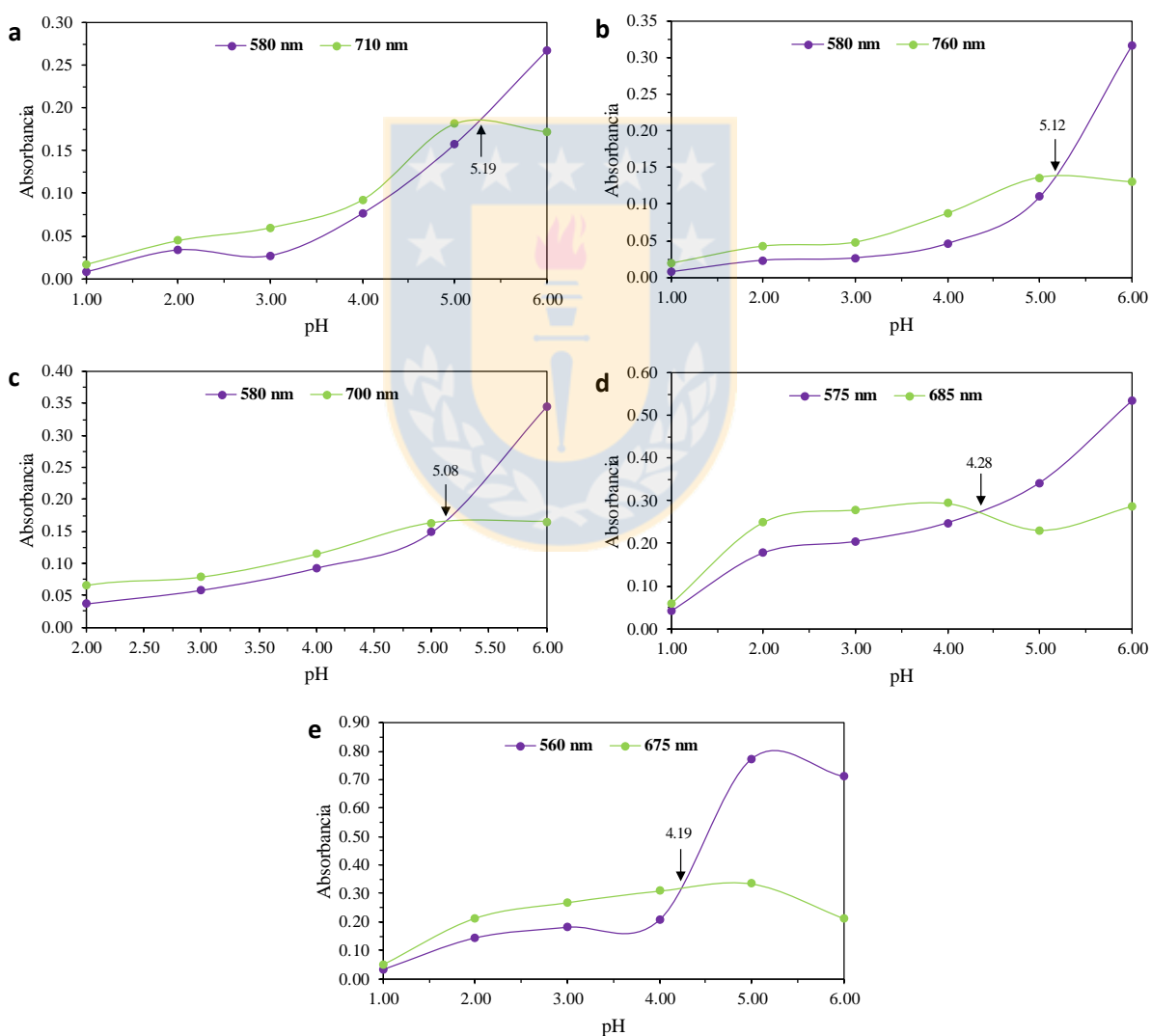


Figura 13. Comportamiento de las absorbancias de los monocomplejos (líneas verdes) y biscomplejos (líneas lilas) de a) 4-tert-butilcatecol, b) 4-metilcatecol, c) catecol, d) ácido 3,4-dihidroxibenzoico y e) 3,4-dihidroxibenzonitrilo en función del pH. Fuente: Elaboración propia.

Cabe considerar el bajo tiempo de vida media del monocomplejo. Esto podría implicar una menor exactitud en los valores de pH determinados.

La figura 14 muestra el cambio de la absorbancia de las bandas asignadas a los biscomplejos y triscomplejos en función del pH. Estos resultados muestran que la transición entre los biscomplejos y triscomplejos ocurre a pH cercano a 8, excepto para los complejos formados por 3,4-dihidroxibenzonitrilo, donde la transición ocurre a pH cercano a 6.

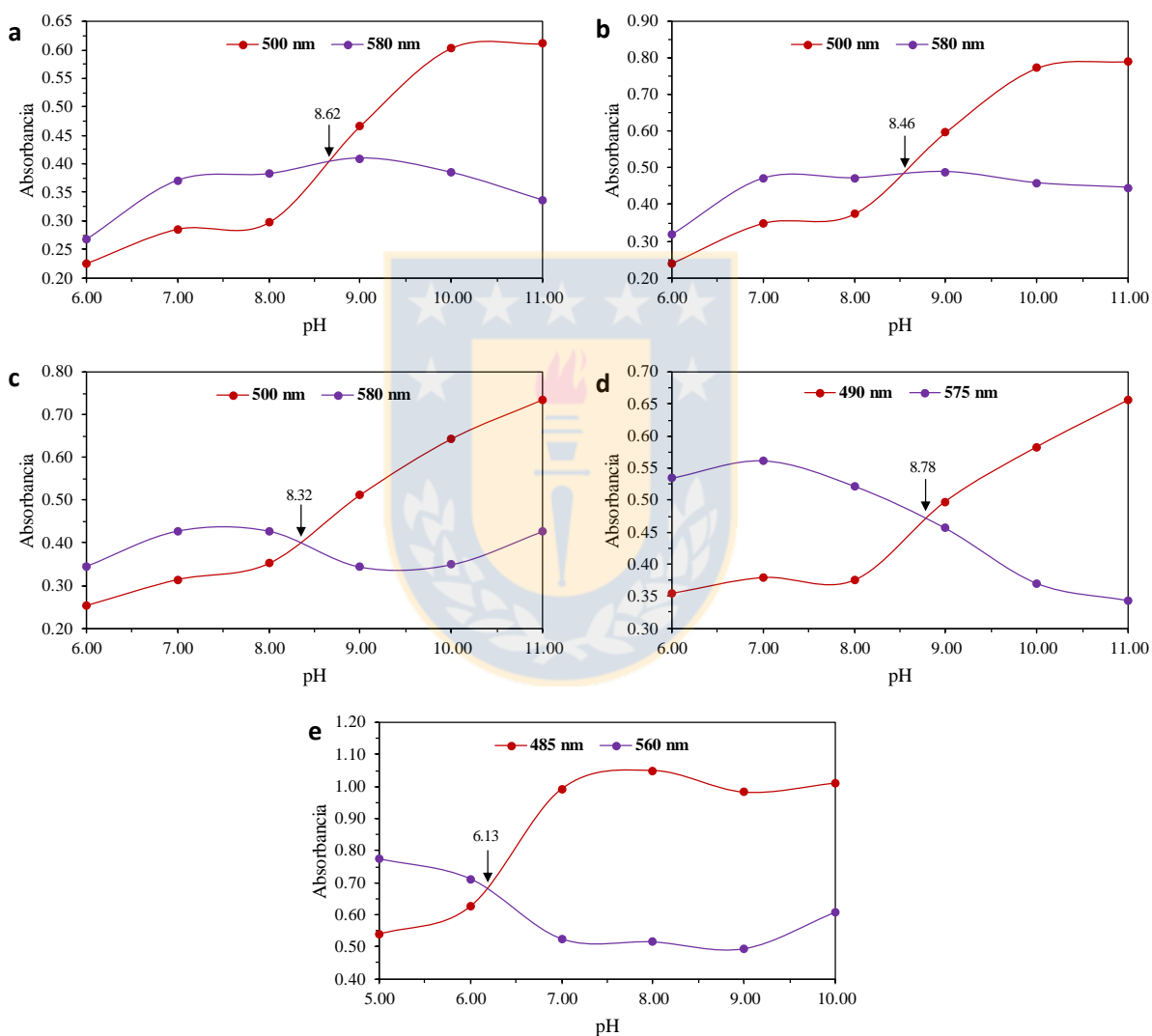


Figura 14. Comportamiento de las absorbancias de los biscomplejos (líneas lilas) y triscomplejos (líneas rojas) de a) 4-tert-butilcatecol, b) 4-metilcatecol, c) catecol, d) ácido 3,4-dihidroxibenzoico y e) 3,4-dihidroxibenzonitrilo en función del pH. Fuente: Elaboración propia.

En la figura 15 y tabla 3 se resumen los valores de pH en los cuales predominan los distintos complejos ferricos de 1,2-DHBs.

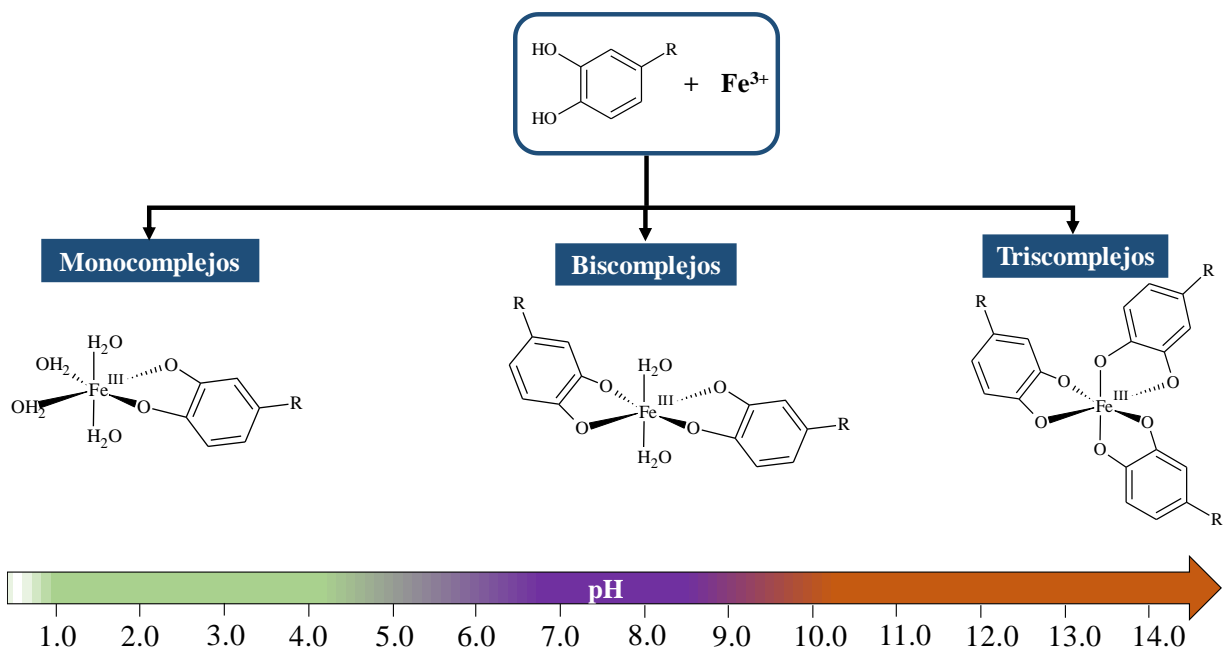


Figura 15. Esquema del efecto del pH en la formación de los complejos conformados por 1,2-DHB y Fe³⁺. La barra de pH indica el color de los respectivos complejos. Fuente: Elaboración propia.

En los datos de la tabla 3 se observan diferencias en los rangos de pH (en los que predominan los distintos índices de coordinación) para los distintos 1,2-DHBs utilizados.

Tabla 3. Rango de pH de formación de monocomplejos, biscomplejos y triscomplejos.

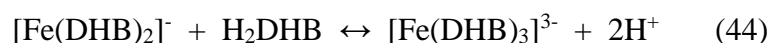
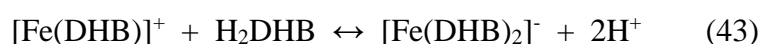
1,2-dihidroxi-bencenos	Rango de pH		
	Monocomplejos	Biscomplejos	Triscomplejos
4-tert-butilcatechol	1.00 - 5.19	5.19 - 8.62	8.62 - 11.00
4-metilcatecol	1.00 - 5.12	5.12 - 8.46	8.46 - 11.00
Catecol	1.00 - 5.08	5.08 - 8.32	8.32 - 11.00
Ácido 3,4-dihidroxi-benzoico	1.00 - 4.28	4.28 - 8.78	8.78 - 11.00
3,4-dihidroxi-benzonitrilo	1.00 - 4.19	4.19 - 6.13	6.13 - 11.00

Fuente: Elaboración propia.

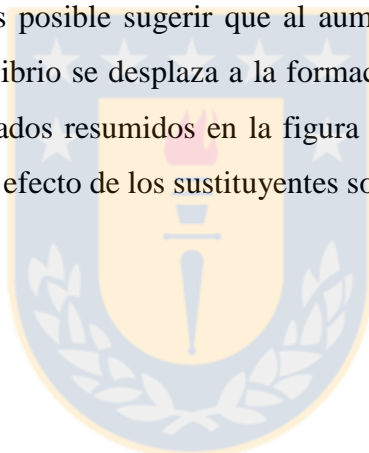
Este efecto puede ser relacionado con la capacidad inductora o sustractora de carga del sustituyente en posición 4 del 1,2 DHB. De esta forma, los monocomplejos férricos formados por 1,2-DHBs con SDDE son formados desde pH 1.0 a 5.0 (incluyendo al catecol), mientras que los formados por 1,2-DHBs con SSDE son formados desde pH 1.0 a 4.0. De igual forma la formación de biscomplejos férricos se ve afectada por el tipo de sustituyente. Es destacable

cómo el biscomplejo formado por 3,4-dihidroxibenzonitrilo posee un rango pequeño de formación (pH 4.0 a 6.0), mientras en los demás el rango es mayor. Este comportamiento además provoca que el triscomplejo férrico de 3,4-dihidroxibenzonitrilo se forme desde pH cercano 6.0 y para los demás 1,2-DHBs se forme aproximadamente sobre pH 8.0.

El comportamiento observado parece estar íntimamente relacionado con el pH del sistema. Es posible plantear los equilibrios presentes en las ecuaciones 42-44[132, 133], donde H₂DHB representa a los 1,2-DHB protonados y DHB los 1,2-DHBs desprotonados.



Desde las ecuaciones 42-44 es posible sugerir que al aumentar la concentración de aniones OH⁻ (aumento de pH), el equilibrio se desplaza a la formación de los distintos complejos, tal como se observó en los resultados resumidos en la figura 15. Además, este comportamiento puede estar influenciado por el efecto de los sustituyentes sobre los 1,2-DHB en los equilibrios involucrados.



3.2. Determinación de las constantes de estabilidad de los complejos férricos de 1,2-DHB en función del pH.

Las constantes de estabilidad de los complejos estudiados son factores considerados importantes en el desempeño que los ligandos del tipo 1,2-DHB puedan tener en los sistemas Fenton y tipo Fenton. En consecuencia, la determinación de estas constantes fue llevada a cabo.

3.2.1. Determinación de las constantes de estabilidad de monocomplejos

A partir de los valores de absorción máxima (λ_{\max}) (tabla 4), se determinaron los valores de $\log\beta_1$ de los monocomplejos. Estos fueron obtenidos desde el perfil cinético de acuerdo a la metodología descrita por Hynes y O'Coinceanainn[95].

Tabla 4. λ_{\max} y $\log\beta_1$ de los monocomplejos determinadas en concentraciones de 1,2-DHB entre 1.0×10^{-2} mol/L y 5.0×10^{-2} mol/L y Fe^{3+} 1×10^{-4} mol/L a pH 3.0.

1,2-dihidroxi-bencenos	λ_{\max} (nm) monocomplejos	$\log\beta_1$
4-tert-butilcatecol	710	19.93 ± 0.19
4-metilcatecol	760	19.52 ± 0.17
Catecol	700	19.30 ± 0.15
Ácido 3,4-dihidroxi-benzoico	685	17.68 ± 0.18
3,4-dihidroxi-benzonitrilo	675	15.57 ± 0.14

Fuente: Elaboración propia.

Lo valores $\log\beta_1$ se correlacionaron con los índices de Hammett (ver sección 1 de anexo), de manera de obtener información sobre el efecto de los sustituyentes sobre los 1,2-DHBs en estas constantes. De esta forma es posible observar que el $\log\beta_1$ aumenta a medida que el sustituyente aumenta su carácter dador de electrones. Este efecto se ilustra en la figura 16.

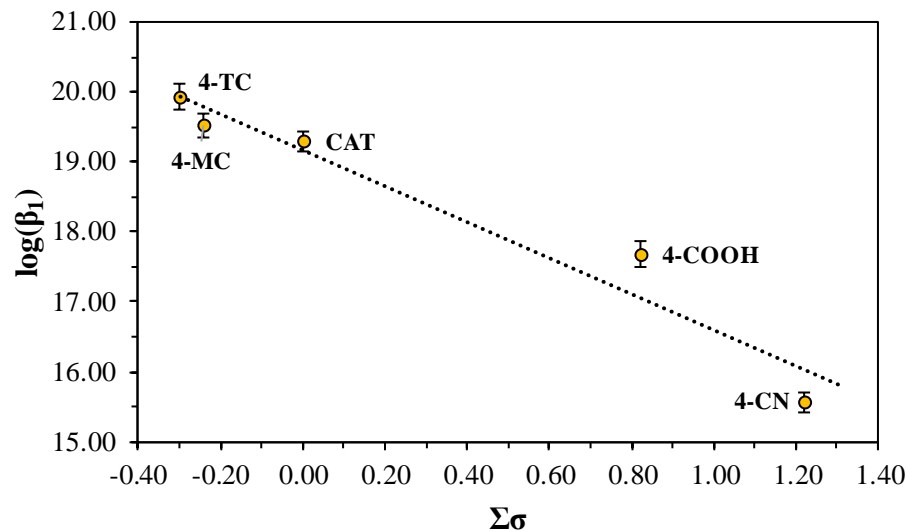


Figura 16. Relación entre los índices de Hammett y las constantes de estabilidad de los monocomplejos $\log(\beta_1)$. Fuente: Elaboración propia.

Desde la figura 16, se determinó el valor $\rho = -2.57 \pm 0.13$ ($r = 0.973$). La magnitud de este valor, indica que la formación de los monocomplejos está fuertemente influenciada por la capacidad inductora o sustractora de carga del sustituyente presente sobre los 1,2-DHBs. Esta observación se explica al considerar que los grupos $-OH$ de los 1,2-DHBs con SSDE tienen una menor basicidad y por lo tanto una menor afinidad con Fe^{3+} (ácido de Lewis). Por otro lado, los 1,2-DHBs con SDDE presentan grupos $-OH$ con una mayor basicidad y por lo tanto mayor afinidad con Fe^{3+} [91].

3.2.2. Determinación de las constantes de estabilidad de biscomplejos y triscomplejos

Los valores de $\log\beta_2$ y $\log\beta_3$ fueron determinados desde los datos de mostrados en las figuras 11 y 12. Los valores de λ_{max} , $\log\beta_2$ y $\log\beta_3$ se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. λ_{max} , $\log\beta_2$ y $\log\beta_3$ de los biscomplejos y triscomplejos, determinadas desde las gráficas obtenidas para la identificación de los índices de coordinación de cada complejo.

1,2-dihidroxi-bencenos	Biscomplejos		Triscomplejos	
	λ_{max} (nm)	$\log\beta_2$	λ_{max} (nm)	$\log\beta_3$
4-tert-butilcatechol	580	27.05 ± 0.10	500	38.58 ± 0.10
4-metilcatecol	580	26.93 ± 0.11	500	39.49 ± 0.10
Catecol	580	26.72 ± 0.10	500	41.30 ± 0.11
Ácido 3,4-dihidroxibenzoico	575	25.20 ± 0.12	490	38.85 ± 0.09
3,4-dihidroxibenzonitrilo	560	24.15 ± 0.10	485	38.12 ± 0.11

Fuente: Elaboración propia.

La relación de las $\log\beta_2$ con el tipo de sustituyente sobre el 1,2-DHB es clara, aumentando sus valores al aumentar la capacidad de los sustituyentes de donar electrones. Por otra parte, en el caso de los triscomplejos la relación con el tipo de sustituyente sobre los 1,2-DHBs parecen ser un poco más complejas. En búsqueda de una relación concreta de estas constantes con el tipo de sustituyente se graficaron estas constantes en función de los parámetros de Hammett (figura 17).

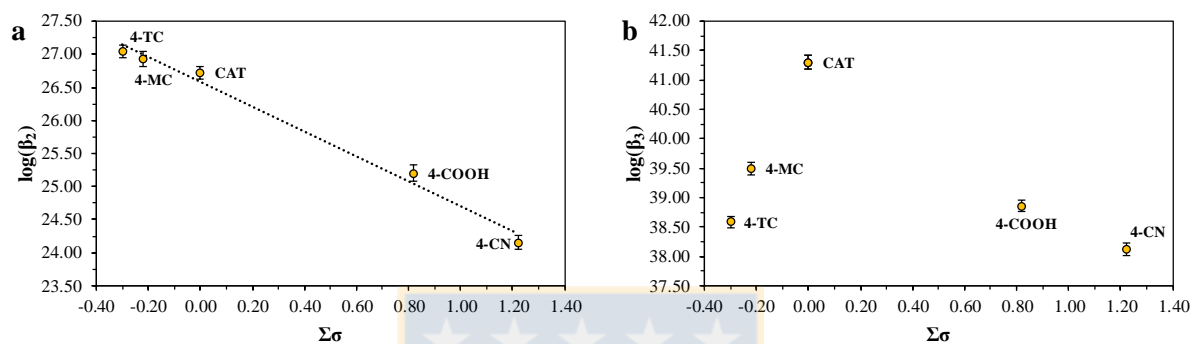


Figura 17. Relación entre los índices de Hammett y las constantes de estabilidad de (a) los biscomplejos $\log(\beta_2)$, y b) los triscomplejos $\log(\beta_3)$. Fuente: Elaboración propia.

A partir de la figura 17.a se confirma que las $\log\beta_2$ aumentan a medida que el 1,2-DHB posea sustituyentes con mayor capacidad de donar electrones, con un valor de la constante $\rho = -1.88 \pm 0.12$ ($r = 0.994$), como resultado al alto efecto de los sustituyentes sobre la formación de los biscomplejos. La tendencia encontrada podría explicarse, al igual que en el caso de las tendencias encontradas para las $\log\beta_1$, al considerar que los grupos -OH de los 1,2-DHBs con SSDE tienen una menor basicidad y por lo tanto una menor afinidad con Fe^{3+} (ácido de Lewis). Por otro lado, los 1,2-DHBs con SDDE presentan grupos -OH con una mayor basicidad y por lo tanto mayor afinidad con Fe^{3+} [91]. Por otro lado, en el caso de las $\log\beta_3$ (figura 17.b) estas no parecen presentar algún tipo de relación claro con respecto al tipo de sustituyente.

3.3. Cinética de formación y decaimiento de los monocomplejos férricos de 1,2-DHB.

Como se discutió en la sección 3.1, los monocomplejos férricos de 1,2-DHB son en general lábiles. Esto se debe a la reducción de Fe^{3+} hasta Fe^{2+} provocada por los 1,2-DHBs, con la respectiva oxidación del 1,2-DHB a $\text{SQ}\cdot$ y la posterior reducción de otro ion Fe^{3+} hasta Fe^{2+} formando una quinona[96]. Con el propósito de estudiar la cinética de formación y decaimiento del monocomplejo, se determinaron los espectros UV-Vis de los complejos férricos de 1,2-DHBs a valores de pH 3.0. La figura 18 muestra los espectros registrados luego de 0.1 s de reacción (línea continua) y luego de 1 minuto de reacción (línea segmentada).

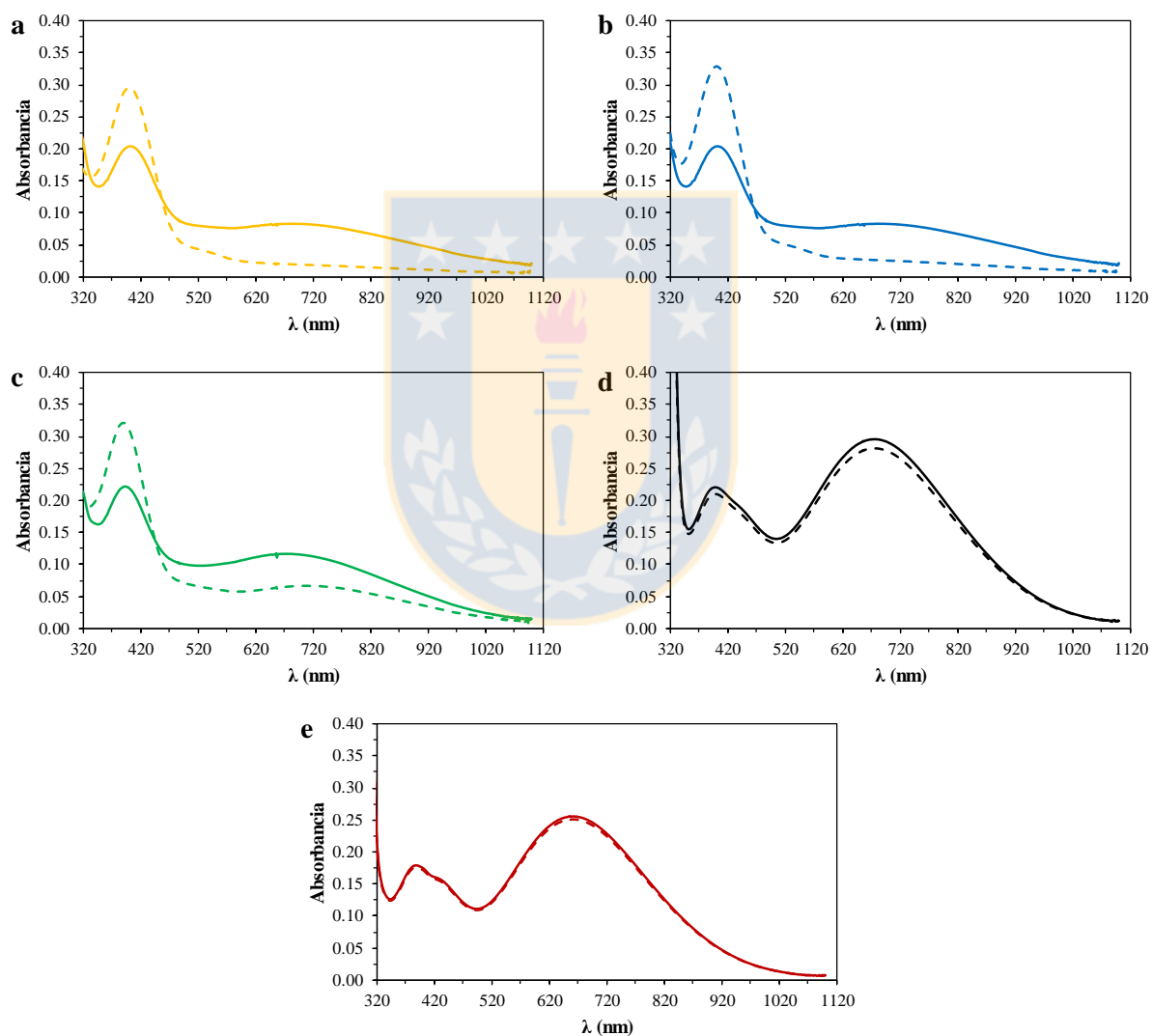


Figura 18. Espectros de absorción UV-visible de la mezcla de 1.0×10^{-4} mol/L de Fe^{3+} y 1.0×10^{-2} mol/L de a) 4-tert-butylcatecol, b) 4-metilcatecol, c) catecol, d) ácido 3,4-dihidroxi benzoico y e) 3,4-dihidroxi benzonitrilo. Líneas sólidas indican el espectro de absorción UV-visible tomado inmediatamente después de la mezcla, y la línea segmentada muestra los espectros después de 1 minuto de realizada la mezcla. Fuente: Elaboración propia.

Todos los espectros de los complejos férricos de 1,2-DHBs muestran una banda de absorción cercana a 700 nm, y una banda cercana a 400 nm. Estas bandas han sido asignadas a la formación del monocomplejo y quinona respectivamente [134-136]. Algunos autores han relacionado esta banda de absorbancia cercana a 700 nm con un complejo formado entre los 1,2-DHBs y Fe^{3+} [91, 95, 97, 103], mientras que otros autores, a partir de evidencia obtenida por espectroscopía Mössbauer, lo han asociado a un complejo formado por una $\text{SQ}\cdot$ y Fe^{2+} [137, 138]. Es posible observar la degradación del complejo (banda a los 700 nm) en los complejos férricos formados por 1,2-DHBs con SDDE luego de 1 minuto de reacción (complejos lábiles). Por otro lado, el comportamiento observado para los complejos férricos formados por 1,2-DHBs con SSDE muestra que la degradación del complejo es muy baja (complejos poco lábiles).

Con el objetivo de obtener información adicional sobre la formación de los monocomplejos férricos de 1,2-DHBs, se estudiaron sus perfiles cinéticos con una resolución de 0.4 ms por 2.0 s. Ejemplos de los tipos de perfiles obtenidos en ciertas longitudes de onda se muestran en la figura 19 (4-tert-butilcatecol se muestra como ejemplo de los 1,2-DHB con SDDE y 3,4-dihidroxibenzonitrilo se muestra como ejemplo de los 1,2-DHB con SSDE). Los perfiles para todos los 1,2-DHBs utilizados en función de la longitud de onda se muestran en la figura A.1 del anexo.

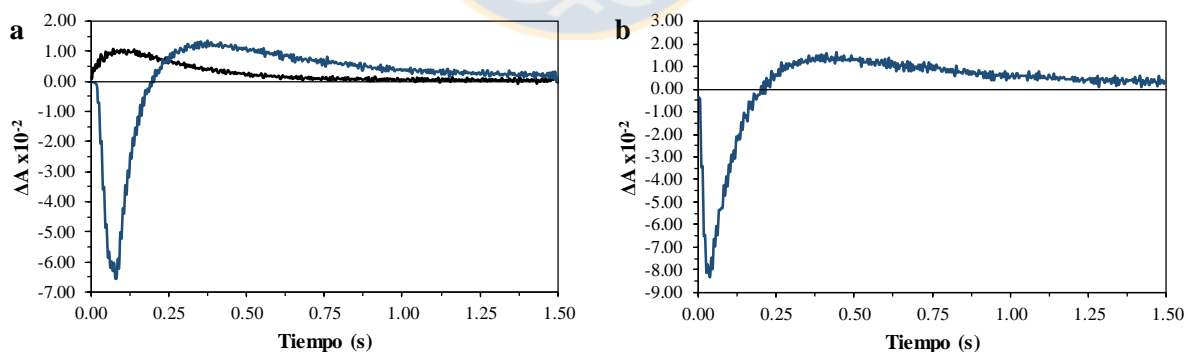


Figura 19. Ejemplos de perfiles cinéticos obtenidos para la mezcla a pH 3.0 de 1.0×10^{-4} mol/L de Fe^{3+} y 1.0×10^{-2} mol/L de a) 4-tert-butilcatecol a 720 nm (perfil negro) y 500 nm (perfil azul), y b) 3,4-dihidroxibenzonitrilo a 680 nm. Fuente: Elaboración propia.

Los perfiles cinéticos para los 1,2-DHBs con SSDE, en todo el rango de longitud de onda analizado (figura 19.b) y para 1,2-DHBs con SDDE y catecol a longitudes de onda cortas (figura 19.a, perfil azul), muestran un decrecimiento rápido de la absorbancia (etapa I),

seguido de un incremento (etapa II) y luego un decaimiento lento (etapa III), proceso en su conjunto aquí denominado “tipo tri-fásico” (tabla 6). Para los 1,2-DHBs con SDDE y para el catecol, sobre una cierta longitud de onda (figura 19.b perfil negro), los perfiles cinéticos muestran un rápido incremento en la absorbancia (etapa I), seguido de un decaimiento lento (etapa II), proceso en su conjunto aquí denominado “tipo bi-fásico” (tabla 6).

Tabla 6. Comportamiento de perfiles observados en la formación de monocomplejos férricos a pH 3.0 en función de la longitud de onda.

1,2-dihidroxi-bencenos	Rango λ (nm) analizado	
	Perfiles tipo tri-fásico	Perfiles tipo bi-fásico
4-tert-butilcatechol	340-520	540-800
4-metilcatecol	320-500	520-800
Catecol	320-680	700-760
Ácido 3,4-dihidroxibenzoico	320-800	-
3,4-dihidroxibenzonitrilo	300-800	-

Fuente: Elaboración propia.

Los distintos perfiles observados podrían estar relacionados a las diferentes absorbancias que presentan los intermediarios presentes en la reducción de Fe^{3+} conducida por 1,2-DHBs. Esto hace posible inducir que los mecanismos de reducción de Fe^{3+} , independiente del sustituyente del 1,2-DHB que dirija la reacción y de la longitud de onda, están gobernados por tres diferentes etapas, pero que a ciertas longitudes de onda es sólo posible observar dos de las tres etapas.

Así, en una primera aproximación, los perfiles encontrados en este trabajo fueron ajustados a una ecuación tri-exponencial asociada a estas tres etapas (ecuación 45), utilizada comúnmente para evaluar perfiles cinéticos de espectroscopía rápida o ultrarápida[139].

$$\Delta A = a_{(\lambda)}(e^{-k_I \times t}) + b_{(\lambda)}(e^{-k_{II} \times t}) + c_{(\lambda)}(e^{-k_{III} \times t}) \quad (45)$$

Donde los factores pre-exponenciales $a_{(\lambda)}$, $b_{(\lambda)}$ y $c_{(\lambda)}$ son dependientes de la longitud de onda y las constantes de velocidad aparentes k_I , k_{II} y k_{III} son independientes de la longitud de onda asociadas a las etapas involucradas en el mecanismo. Las constantes a y k_I están asociadas a la primera etapa, las constantes b y k_{II} están asociadas a la segunda etapa, mientras que las

constantes c y k_{III} están asociadas a la tercera etapa. Los valores promedio obtenidos de estos procesos para todos los 1,2-DHBs se encuentran en la tabla 7.

Tabla 7. Constantes de velocidad aparentes promedio obtenidas desde los perfiles cinéticos para la mezcla a pH 3.0 de 1.0×10^{-4} mol/L de Fe^{3+} y 1.0×10^{-2} mol/L de los 1,2-DHBs.

1,2-dihidroxibencenos	Constantes de velocidad aparentes (s^{-1})*		
	k_I	k_{II}	k_{III}
4-tert-butilcatecol	9.16 ± 0.06	2.28 ± 0.04	40.07 ± 0.54
4-metilcatecol	9.27 ± 0.06	2.47 ± 0.05	39.87 ± 0.32
Catecol	9.38 ± 0.08	2.19 ± 0.06	41.14 ± 0.77
Ácido 3,4-dihidroxibenzoico	9.74 ± 0.04	1.63 ± 0.05	47.69 ± 0.95
3,4-dihidroxibenzonitrilo	10.22 ± 0.05	1.45 ± 0.05	52.19 ± 0.31

*Los ajustes para la obtención de las constantes de velocidad aparentes fueron obtenidos con valores de coeficientes "r" entre 0.81 – 0.98.

Fuente: Elaboración propia.

Con el fin de investigar el efecto de los sustituyentes sobre las constantes de velocidad aparentes k_I , k_{II} y k_{III} fue usada la ecuación de Hammett, correlacionando el logaritmo de las constantes de velocidad observadas (tabla 7) con la suma de los índices de Hammett ($\Sigma\sigma$) correspondientes a cada 1,2-DHB. La figura 20 muestra los gráficos de Hammett obtenidos.

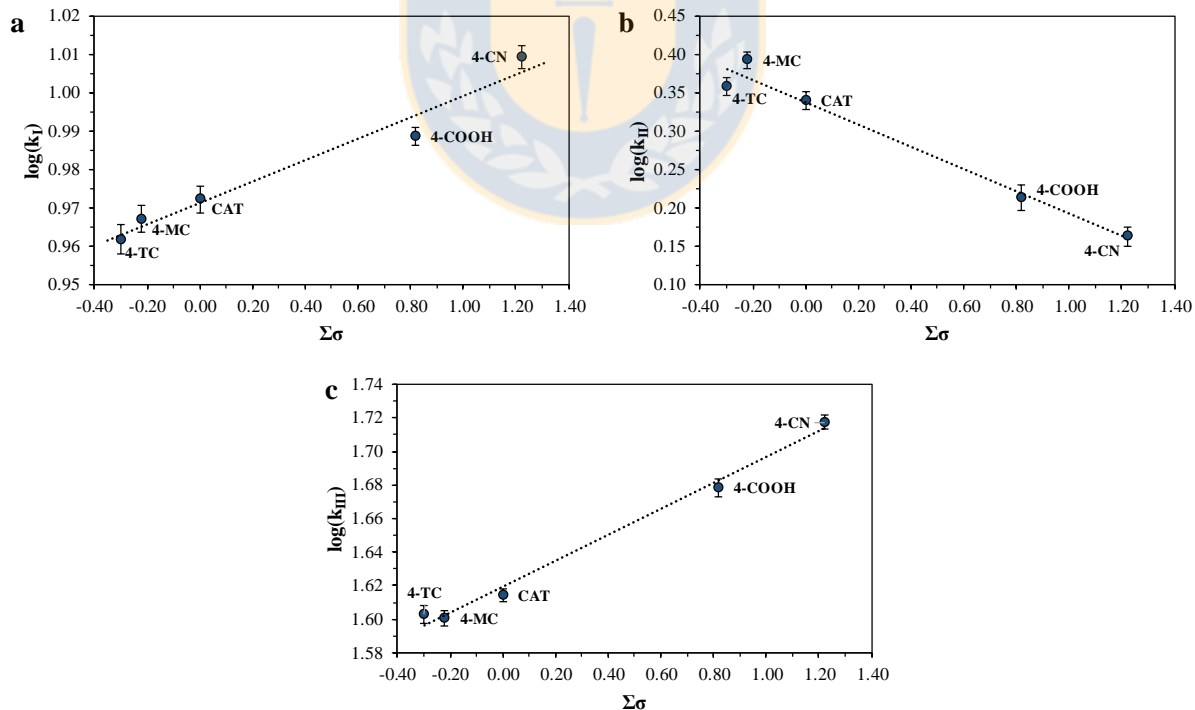


Figura 20. Gráfico de Hammett para las constantes de velocidad de la a) primera etapa (k_I), b) segunda etapa (k_{II}) y c) tercera etapa (k_{III}). Fuente: Elaboración propia.

En una observación previa, es posible identificar que en la segunda etapa la constante de velocidad (k_{II}) aumenta al utilizar 1,2-DHBs con SDDE (figura 20.b). A partir de esta observación es posible inducir que la mayor densidad electrónica sobre los -OH, provocada por los SDDE, provocará un aumento en la velocidad de la etapa, posiblemente asociada al proceso de transferencia electrónica ligando-metal que pueda ocurrir. En base a esta observación es posible asumir que la primera etapa será la formación de los complejos (etapa previa a la transferencia electrónica), y que la tercera etapa estará asociada a algún proceso posterior a la transferencia electrónica. Así, en base al conocimiento ya reportado sobre este tipo de sistemas[53, 95-97, 137] y a la evaluación de los datos encontrados en este trabajo, se analizan las etapas de la siguiente forma:

Etapa I: El valor ρ en la figura 20.a, $\rho = 0.028 \pm 0.002$ ($r = 0.976$) para la primera etapa indica un leve efecto de los sustituyentes, siendo favorecida la reacción al ser conducida por 1,2-DHB con SSDE. A pesar del valor pequeño de ρ , este es estadísticamente significativo ($p < 0.01$). Trabajos como el de Ishida y col.[140] muestran que el primer valor de pKa para los 1,2-DHBs sustituidos en posición 4 (pKa~ 6 - 9) es menor en 1,2-DHB con SSDE, y que los SSDE estabilizan significativamente el compuesto monoprotonado de los 1,2-DHBs libres. Entonces, si el mismo comportamiento es válido para los complejos férricos de 1,2-DHBs, el primer proceso podría estar asociado con un paso de desprotonación. Los datos parecen indicar que la desprotonación toma lugar simultáneamente con la formación de un complejo férrico de 1,2-DHB monoprotonado. Esto quiere decir que estamos en presencia de un mecanismo concertado, involucrando la formación del enlace Fe-O y la pérdida del protón en un solo paso, sin involucrar la formación de un complejo férrico totalmente protonado.

Etapa II: La pendiente del gráfico del tipo Hammett de la figura 20.b es $\rho = -0.14 \pm 0.01$ ($r = 0.987$) para el segundo proceso, siendo más rápida para los 1,2-DHBs con SDDE, donde la densidad electrónica sobre los grupos -OH es alta. El valor de ρ es estadísticamente significativo ($p < 0.01$).

Hynes y col.[95] han propuesto en su análisis de sistemas similares a los estudiados en este trabajo dos observaciones importantes:

- 1) Las constantes de velocidad asociadas a la transferencia electrónica ligando-metal son menores que las constantes de velocidad asociadas a la formación previa del complejo

formado por los 1,2-DHBs y Fe^{3+} . Este comportamiento está en línea con lo reportado en el presente trabajo, en donde $k_{II} < k_I$.

2) Aunque en el trabajo de Hynes y col. no se hizo un análisis de la influencia del sustituyente sobre los 1,2-DHBs en relación a las constantes de velocidad asociadas al proceso de transferencia electrónica ligando-metal, es posible realizarlo observando las constantes informadas (k_{te}/s^{-1}) y los valores de índices de Hammett para sus sustituyentes ($\Sigma\sigma$). Para la noradrenalina $k_{te} = 2.60 s^{-1}$ y $\Sigma\sigma = 0.20$, para ácido cafeico $k_{te} = 0.428 s^{-1}$ y $\Sigma\sigma = 0.23$, para dopamina $k_{te} = 0.23 s^{-1}$ y $\Sigma\sigma = 0.40$, y para adrenalina $k_{te} = 0.05 s^{-1}$ y $\Sigma\sigma = 0.66$. Estos resultados muestran que la transferencia electrónica ligando-metal aumenta al utilizar 1,2-DHB con SDDE ($\Sigma\sigma$ más pequeños). Estos resultados concluyen que las constantes de la segunda etapa encontradas en este trabajo (k_{II}) están relacionadas con la transferencia electrónica intramolecular desde el ligando 1,2-DHB al Fe^{3+} . Esta transferencia electrónica formaría un complejo compuesto por la $\text{SQ}\cdot$ monoprotonada respectiva y Fe^{2+} [137].

Etapa III: Basado en el valor de la pendiente del gráfico del tipo Hammett mostrado en la figura 20.c (tercer proceso), $\rho = 0.077 \pm 0.003$ ($r = 0.988$), es posible concluir que este proceso es moderadamente favorecido por los 1,2-DHBs con SSDE. A pesar del valor pequeño de ρ es estadísticamente significativo ($p < 0.001$). Así, este paso también involucraría la desprotonación del complejo formado por $\text{SQ}\cdot$ monoprotonada y Fe^{2+} , formando un complejo por $\text{SQ}\cdot$ desprotonada y Fe^{2+} . La dependencia de su velocidad con los parámetros de Hammett concuerda con lo reportado por Ishida y col.[140]. Considerando que los comportamientos de los complejos observados en la figura 18 se deben a la mayor o menor labilidad de complejos formados por $\text{SQ}\cdot$ y Fe^{2+} , las observaciones realizadas desde el análisis cinético parecen ser correctas, suponiendo que este tercer proceso observado forme un complejo $\text{SQ}\cdot\text{-Fe}^{2+}$ con distinta labilidad dependiendo del tipo de sustituyente.

Hynes y col.[95, 141-143] en sus estudios sobre la formación de complejos férricos y ligandos similares a los 1,2-DHBs a pH ácido observaron perfiles similares a los del tipo bi-fásico, aunque en una escala de tiempo mucho más grande a la realizada en el presente trabajo. Hynes descompuso los espectros y perfiles del tipo bi-fásico, encontrando la participación de tres etapas distintas y considerando al menos 4 distintos compuestos que participarían en estas etapas. La primera etapa fue asignada a la formación de un monocomplejo, la segunda etapa

fue asociada a la transferencia electrónica desde el ligando al Fe^{3+} formando Fe^{2+} y la respectiva $\text{SQ}\cdot$, en tanto la tercera etapa la involucra la reacción de otro Fe^{3+} con la $\text{SQ}\cdot$ para dar Fe^{2+} y quinona. A pesar de este análisis, Hynes no consideró la formación de complejos entre las $\text{SQ}\cdot$ y cationes como Fe^{2+} [91, 144, 145], ni el tiempo de vida media de estos complejos, pudiendo ser parte importante del mecanismo. Además, no encontró presencia de perfiles cinéticos del tipo tri-fásico y no analizó el efecto del tipo de sustituyente sobre los ligandos en el comportamiento de los perfiles cinéticos.

Adicionalmente, hay evidencia sobre el tipo de sustituyente en la reducción de Fe^{3+} , disminuyendo la velocidad de este proceso cuando es dirigido por 1,2-DHBs con SSDE[127]. De esta forma es posible proponer que los complejos férricos formados por 1,2-DHBs con SSDE reducen más lento el Fe^{3+} , formando un complejo de $\text{SQ}\cdot$ y Fe^{2+} , con una absorbancia cercana a los 700 nm y con un tiempo de vida prolongado. Un comportamiento contrario sería posible suponer en sistemas dirigidos por 1,2-DHBs con SDDE, encontrando una más rápida reducción de Fe^{3+} a partir de un complejo, formando un complejo $\text{SQ}\cdot\text{-Fe}^{2+}$, con absorbancia cercana a 700 nm con un tiempo de vida muy corto.

Se han propuesto varios mecanismos para explicar la reducción de Fe^{3+} por 1,2-DHBs[53, 65, 84, 86, 95-97, 134, 137]. Considerando una combinación de estos mecanismos, y los propuestos anteriormente a partir de los datos experimentales, en el presente trabajo, se proponen una secuencia de etapas (figura 21) dependiendo del tipo de sustituyente que promueva la reducción de Fe^{3+} .

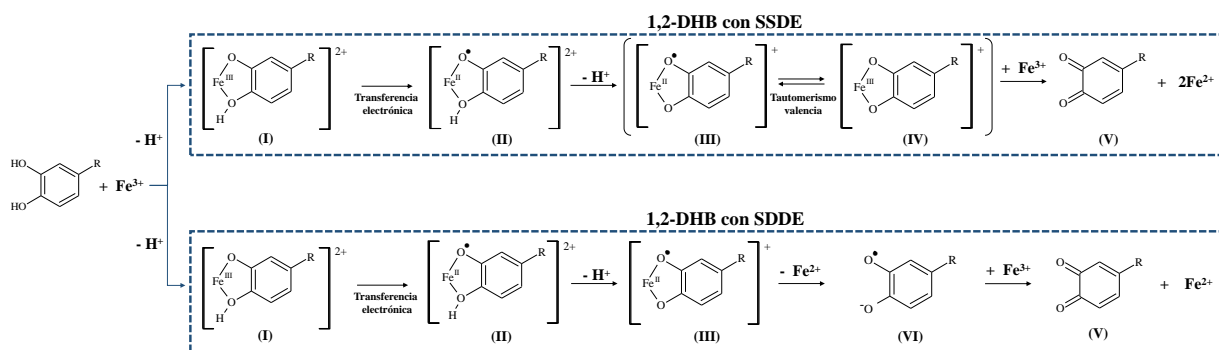
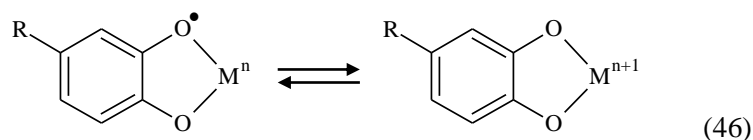


Figura 21. Mecanismos propuestos para la reducción de Fe^{3+} por 1,2-DHBs en función del tipo de sustituyente. Fuente: Elaboración propia.

Si el mecanismo es gobernado por 1,2-DHBs con SSDE, se propone un primer paso consistente en la formación concertada de un complejo férrico de 1,2-DHB monoprotonado

(compuesto I). Luego, después de una transferencia electrónica desde el ligando al metal se formaría un complejo $SQ\cdot-Fe^{2+}$ también monoprotonado (compuesto II). Además, se propone que el compuesto II sufre luego una desprotonación, transformándose en el compuesto III. En este contexto, Kaim y col.[146, 147] proponen la presencia de un equilibrio de tautomerismo de valencia en complejos formados por $SQ\cdot$ y cationes metálicos (similares al compuesto III) con un compuesto en el cual un electrón del metal es transferido al oxígeno del ligando (compuesto IV), como el presentado en la ecuación (46).



Este equilibrio además supone la baja labilidad de este tipo de compuestos, tal como ya se discutió en relación a la figura 18 y la formación de este tipo de complejos. De acuerdo al trabajo de Xu y Jordan[86], complejos estables como los formados por 1,2-DHBs con SSDE podrían reducir un ion Fe^{3+} adicional por esfera externa, formando la respectiva quinona (compuesto V) y dos iones de Fe^{2+} .

Si el mecanismo es dirigido por 1,2-DHBs con SDDE también se propone la formación de los compuestos I, II y III de la misma forma en la que se forman en sistemas conducidos por 1,2-DHBs con SSDE. Sin embargo, por lo observado en relación a la figura 18 y la formación de complejos de $SQ\cdot$ y Fe^{2+} , se espera que estos compuestos sean lábiles, sin involucrar la participación de un equilibrio de tautomerismo de valencia. Por lo tanto, es probable que este complejo, influenciado por el sustituyente, se descomponga rápidamente en una $SQ\cdot$ (compuesto VI) y Fe^{2+} . Esta $SQ\cdot$ además podría ser capaz de reducir otro ion Fe^{3+} hasta Fe^{2+} y la respectiva quinona (compuesto V). Sullivan y Reynolds[148] propusieron que el decaimiento de 1,4-semiquinonas es influenciado por el tipo de sustituyente que estas tengan. Ellos concluyeron que en aquellas 1,4-semiquinonas donde el sustituyente es dador de densidad electrónica el decaimiento es más lento que cuando presentan sustractores de densidad electrónica. Esta conclusión estaría en línea con lo reportado en este trabajo, al proponer la formación de una $SQ\cdot$ libre en los sistemas conducidos por 1,2-DHBs con SDDE, mientras que esta sólo se presentaría formando un complejo con Fe^{2+} en sistemas conducidos por 1,2-DHBs con SSDE.

3.4. Reducción de Fe^{3+} en complejos férricos de 1,2-DHBs.

La capacidad reductora de Fe^{3+} de los 1,2-DHBs ha sido considerada la principal vía por la cual los 1,2-DHBs inducen y amplifican una reacción de Fenton [53, 96, 149]. Sin embargo, como se discutió anteriormente, los mecanismos de reducción de Fe^{3+} dependen del tipo de 1,2-DHB que conduzca la reacción. Con el propósito de determinar el efecto del índice de coordinación de los complejos formados y el efecto del tipo de 1,2-DHB utilizado, se cuantifico la reducción de Fe^{3+} por los cinco 1,2-DHBs en distintos valores de pH (figura 22).

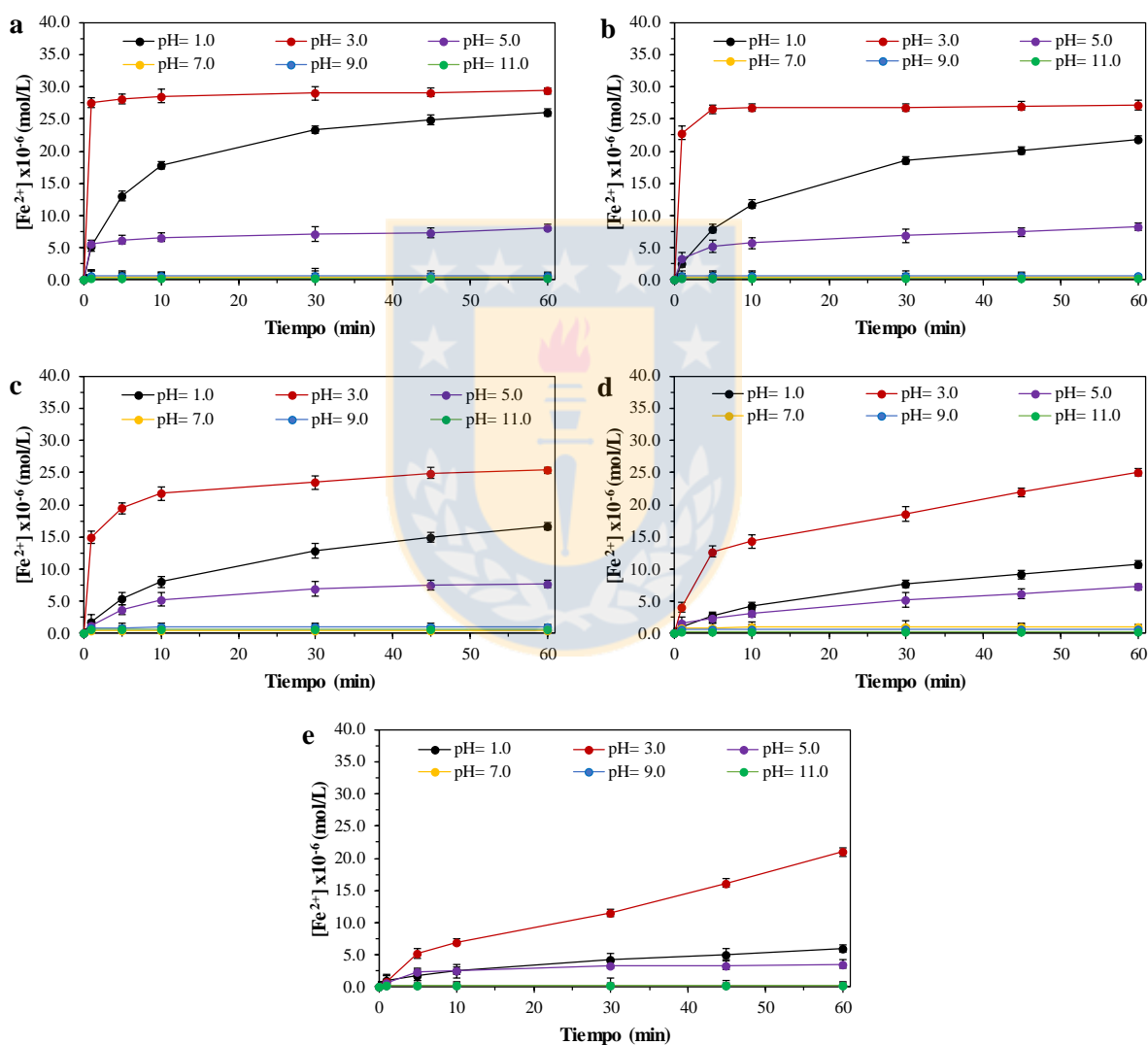


Figura 22. Perfiles de reducción de Fe^{3+} en distintos pH, provocada por a) 4-tert-butilcatecol, b) 4-metilcatecol, c) catecol, d) ácido 3,4-dihidroxibenzoico y e) 3,4-dihidroxibenzonitrilo. El Fe^{3+} fue usado en 5.0×10^{-4} mol/L y los respectivos 1,2-DHBs en 1.0×10^{-4} mol/L. El complejo ferrozina- Fe^{2+} obtenido fue medido espectrofotométricamente en 562 nm. Fuente: Elaboración propia.

En la figura 22 se muestra que a pH de 3.0 y 1.0 se forma mayor cantidad de Fe^{2+} se observa a valores de. En cambio, a pH 5.0 se reduce menos Fe^{3+} . A pH 5.0 la capacidad reductora de Fe^{3+} es alta para el 4-tert-butilcatecol, 4-metilcatecol y catecol, mientras que es baja para el ácido 3,4-dihidroxibenzoico y despreciable para el 3,4-dihidroxibenzonitrilo. Este comportamiento puede ser atribuido a la mayor densidad electrónica sobre los grupos -OH otorgada por los sustituyentes del 4-tert-butilcatecol, 4-metilcatecol y por la formación de biscomplejos por el ácido 3,4-dihidroxibenzoico y el 3,4-dihidroxibenzonitrilo favorecidos a pH 5.0 (sección 3.1). En valores de pH cercanos a 7.0, 9.0 y 11.0 se observan menores reducciones de Fe^{3+} para todos los 1,2-DHBs. Comportamientos similares fueron observados por Melín y col.[112] al estudiar la capacidad de reducción de Fe^{3+} por catecolaminas, ligandos del tipo 1,2-DHB, en donde ésta disminuía en sistemas a $\text{pH} > 6.0$. Este comportamiento es posible que esté relacionado a la formación de biscomplejos y triscomplejos férricos que no permiten la reducción del Fe^{3+} (sección 3.1).

Con el propósito de correlacionar la reducción de Fe^{3+} con la descomposición del monocomplejo, en la figura 23, se comparó el cambio relativo de absorbancia de los monocomplejos a pH 3.0 (figura 18), luego de 1 minuto de reacción con la respectiva reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} .

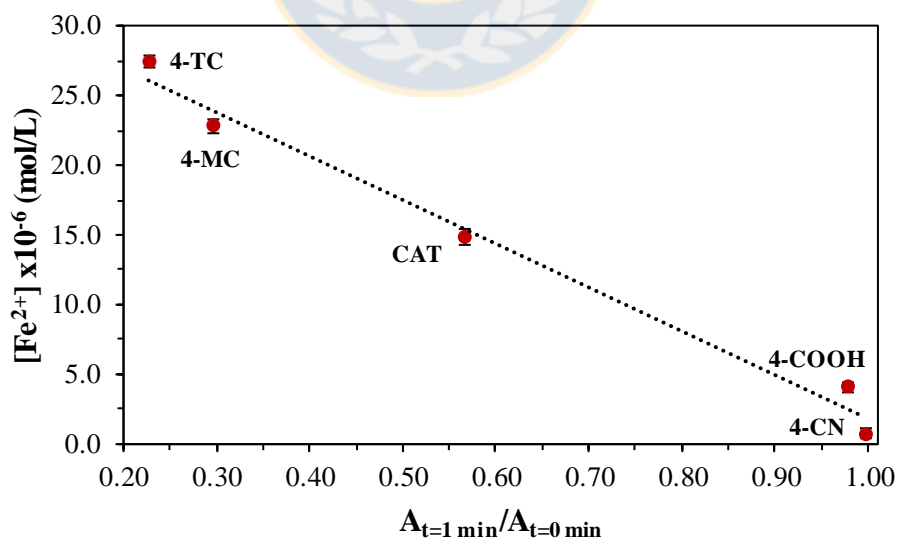


Figura 23. Dependencia de la reducción de Fe^{3+} con la estabilidad de los monocomplejos férricos de 1,2-DHBs a pH 3.0. Fuente: Elaboración propia.

En la figura 23 se observa que ambas variables están linealmente correlacionadas ($r= 0.993$). En esta figura se muestra que los complejos más lábiles reducen mayor cantidad de Fe^{3+} , aumentando con los 1,2-DHBs con SDDE. Observaciones similares fueron realizadas por Nelson y col.[150], encontrando que en 1,2-DHB con SSDE se reduce levemente Fe^{3+} por la posible formación de complejos estables.

Para obtener información más detallada del efecto del sustituyente en la reducción de Fe^{3+} , se obtuvieron constantes de velocidad para la reducción de Fe^{3+} (k_{red}) para pH 1.0, 3.0 y 5.0. En la figura 24, se estableció una dependencia lineal entre la sumatoria de los parámetros de Hammett y el logaritmo de k_{red} para los valores de pH donde se observó reducción significativa de Fe^{3+} .

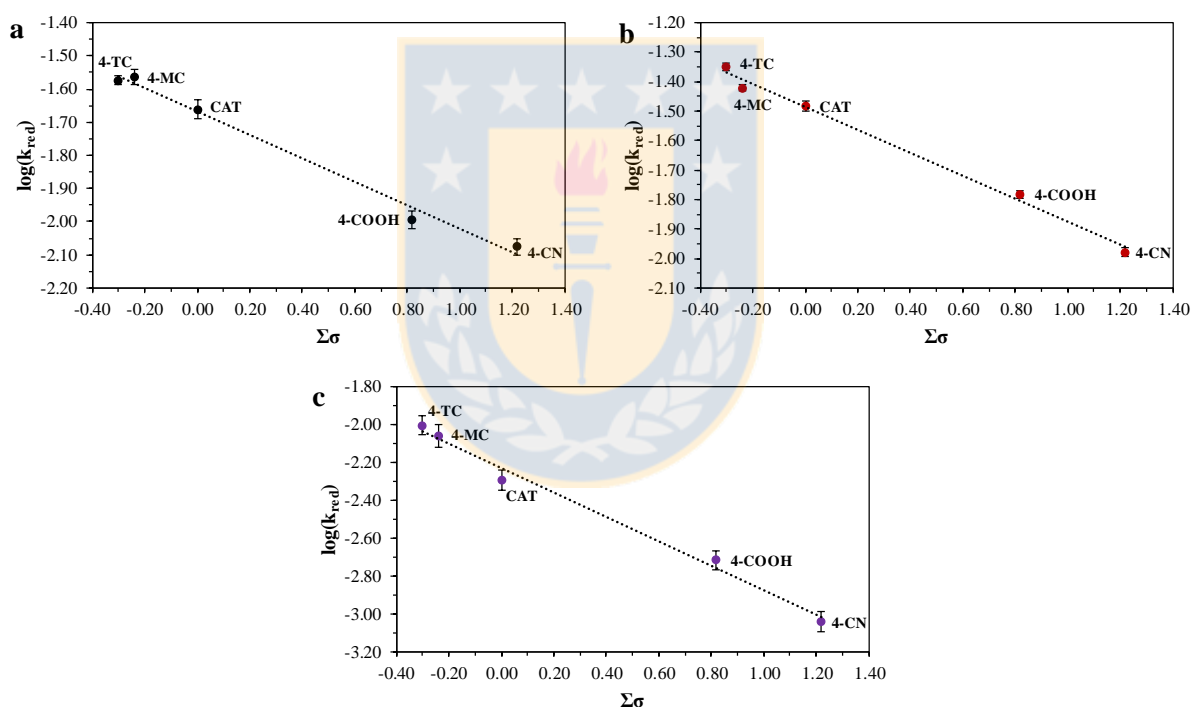


Figura 24. Relación entre $\log(k_{\text{red}})$ y la sumatoria de los parámetros de Hammett para cada 1,2-DHB utilizado a pH a) 1.0, b) 3.0 y c) 5.0. Fuente: Elaboración propia.

Los valores de ρ obtenidos desde la figura 24 son: $\rho= -0.35 \pm 0.02$ a pH 1.0 ($r= 0.995$), $\rho= -0.39 \pm 0.02$ a pH 3.0 ($r= 0.996$) y $\rho= -0.65 \pm 0.03$ a pH 5.0 ($r= 0.995$). Cabe señalar que, en todos los casos, los valores negativos de ρ indican una disminución de densidad electrónica en el centro de reacción, probablemente relacionado con la transferencia electrónica del ligando al metal para producir la reducción de Fe^{3+} . Tal como ya se comentó, Tamagaki y col.[127]

encontraron que la reducción de Fe^{3+} disminuye al utilizar 1,2-DHB con SSDE. Así, la baja reducción de Fe^{3+} provocada por la baja densidad electrónica presente en los -OH de los 1,2-DHB con SSDE está en línea con lo encontrado en el presente trabajo. Por lo tanto, la naturaleza dadora o sustractora de electrones del sustituyente influyen directamente en las propiedades reductoras de los 1,2-DHBs.



3.5. Producción de especies oxidantes en función del pH.

Para evaluar el origen del poder oxidante de los sistemas Fenton y tipo Fenton conducidos por 1,2-DHBs es necesario determinar la producción de las distintas especies oxidantes presentes, en función del pH y del tipo de sustituyente que posea el 1,2-DHB que conduce la reacción.

3.5.1. Determinación de radicales $\bullet\text{OH}$ por la formación de DAPN.

Se determinó la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ por los complejos ferricos de 1,2-DHBs a distintos valores de pH. Los perfiles obtenidos para sistemas Fenton conducidos por 1,2-DHBs se muestran en la figura 25.

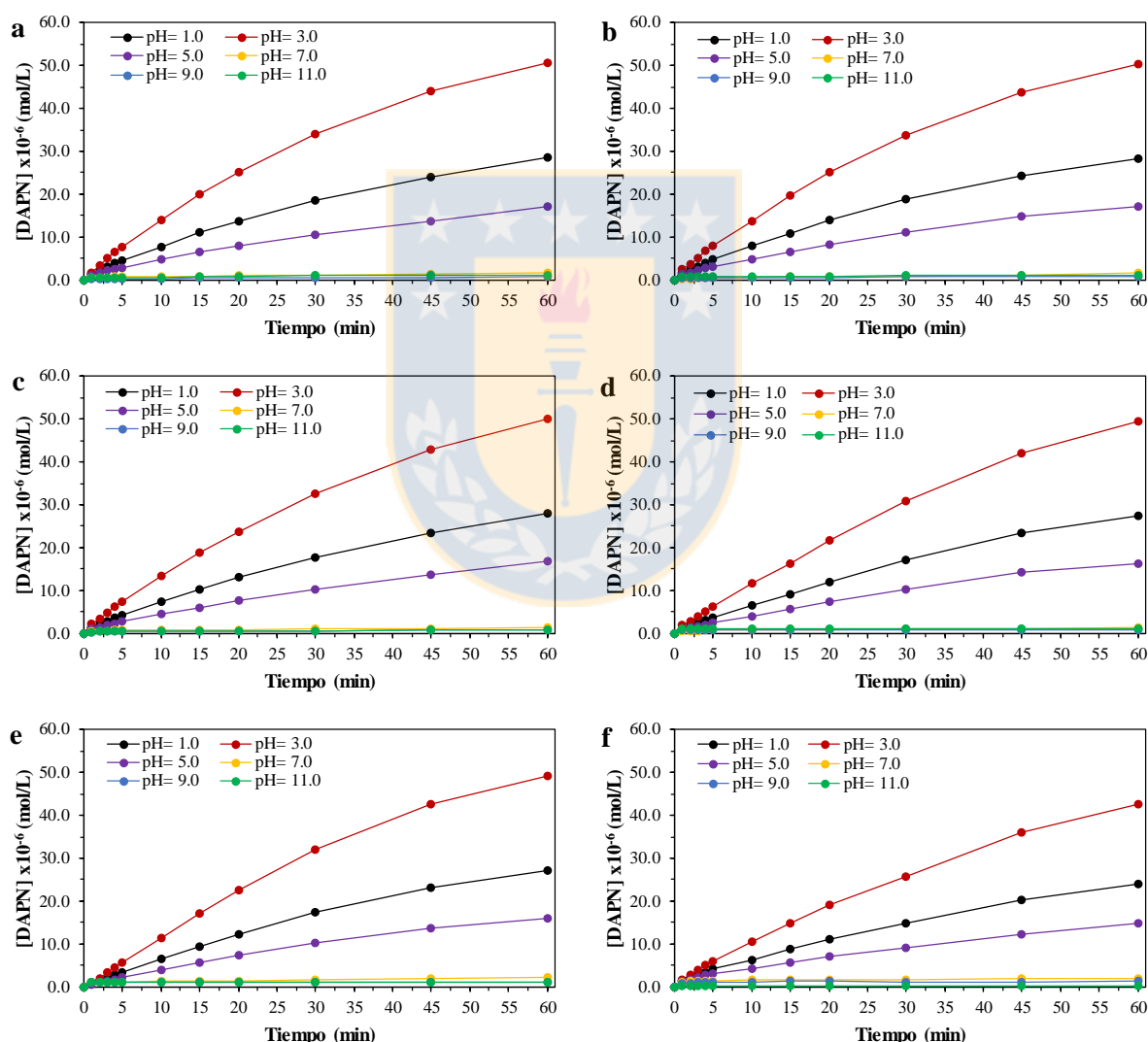


Figura 25. Perfiles de formación de DAPN en sistemas Fenton conducidos por a) 4-tert-butilcatecol, b) 4-metilcatecol, c) catecol, d) ácido 3,4-dihidroxibenzoico, e) 3,4-dihidroxibenzonitrilo y f) sin 1,2-DHB. Los sistemas contienen Fe^{2+} 5.0×10^{-6} mol/L, H_2O_2 5.0×10^{-4} mol/L, 1,2-DHBs 1.0×10^{-6} mol/L y OPDA 5.0×10^{-4} mol/L. El DAPN obtenido fue medido espectrofotométricamente en 453 nm. Fuente: Elaboración propia.

Por otro lado, los perfiles de producción de DAPN para sistemas tipo Fenton conducidos por 1,2-DHBs se encuentran en la figura 26.

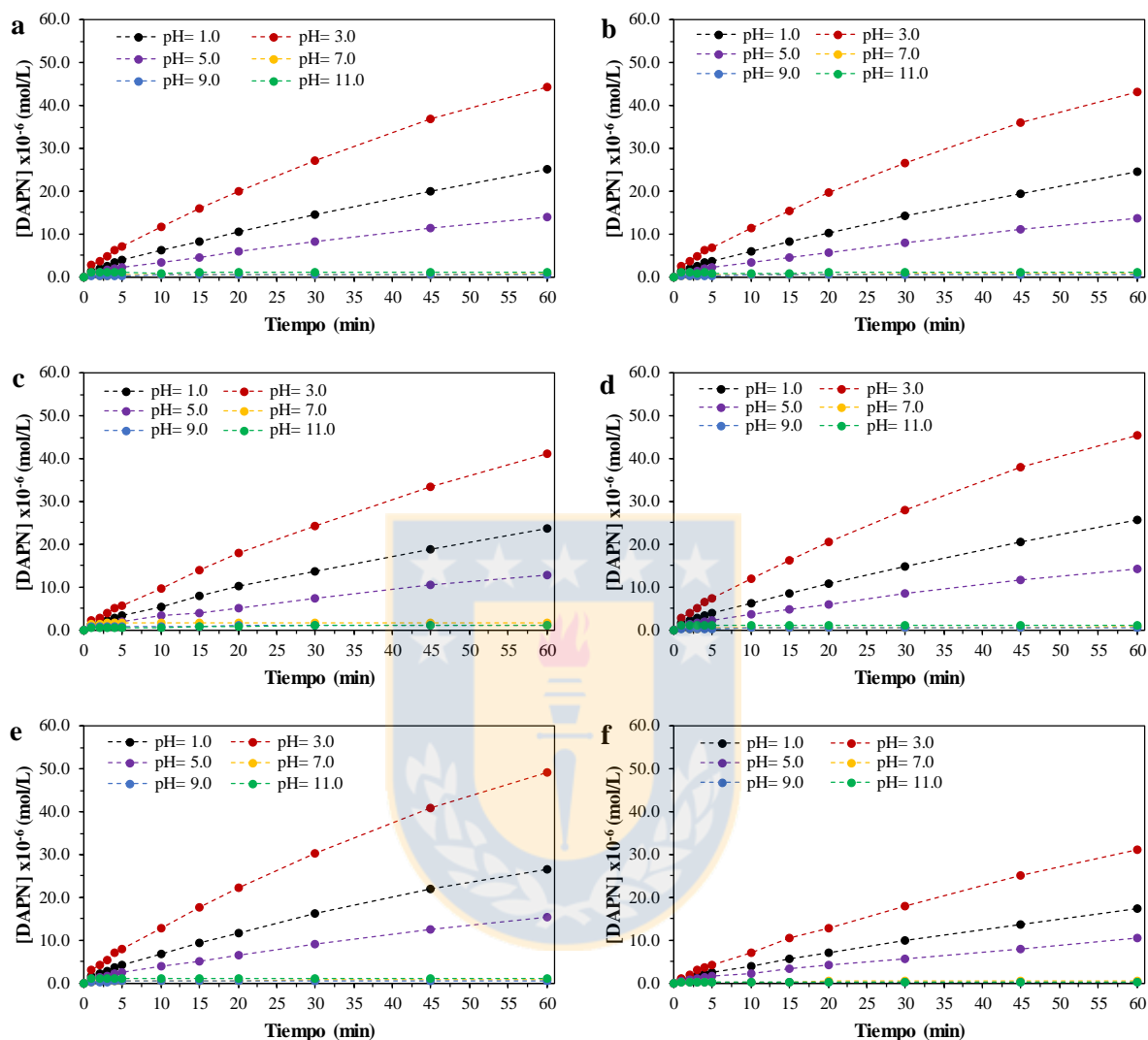


Figura 26. Perfiles de formación de DAPN en sistemas tipo Fenton conducidos por a) 4-tert-butilcatecol, b) 4-metilcatecol, c) catecol, d) ácido 3,4-dihidroxibenzoico, e) 3,4-dihidroxibenzonitrilo y f) sin 1,2-DHB. Los sistemas contienen Fe^{3+} 5.0×10^{-6} mol/L, H_2O_2 5.0×10^{-4} mol/L, 1,2-DHBs 1.0×10^{-6} mol/L y OPDA 5.0×10^{-4} mol/L. El DAPN obtenido fue medido espectrofotométricamente en 453 nm. Fuente: Elaboración propia.

Para todos los sistemas analizados se observa que las mayores cantidades de DAPN se producen a pH 3.0 (figura 25 y 26). Además, a valores de pH de 1.0 y 5.0 se observa una producción significativa de DAPN en todos los sistemas estudiados. Estos resultados se relacionan con la capacidad reductora de Fe^{3+} (sección 3.4) y la especiación del respectivo monocomplejo (figuras 10 y 18), es decir, la mayor capacidad reductora y la mayor cantidad de monocomplejo se encuentran en valores de pH 3.0, 1.0 y 5.0.

A valores de $\text{pH} \geq 7.0$ ya no es apreciable la producción de DAPN (y por lo tanto de radicales $\bullet\text{OH}$). Esto puede ser relacionado con la especiación del Fe^{3+} , ya que, a valores de pH superiores a 7 predominan los biscomplejos y triscomplejos (figura 10). En estos complejos no se ha probado la reducción de Fe^{3+} ni la producción de radicales $\bullet\text{OH}$. De esta forma los 1,2-DHBs actúan como antioxidantes al aumentar el índice de coordinación a valores neutros y básicos de pH .

3.5.1.1. Relación de la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ con índices de Hammett.

Con el objetivo de relacionar la cinética de producción de radicales $\bullet\text{OH}$ con el índice de Hammett de los ligandos se graficó el $\log(k_{\bullet\text{OH}})$ versus $\Sigma\sigma$ (figura 27).

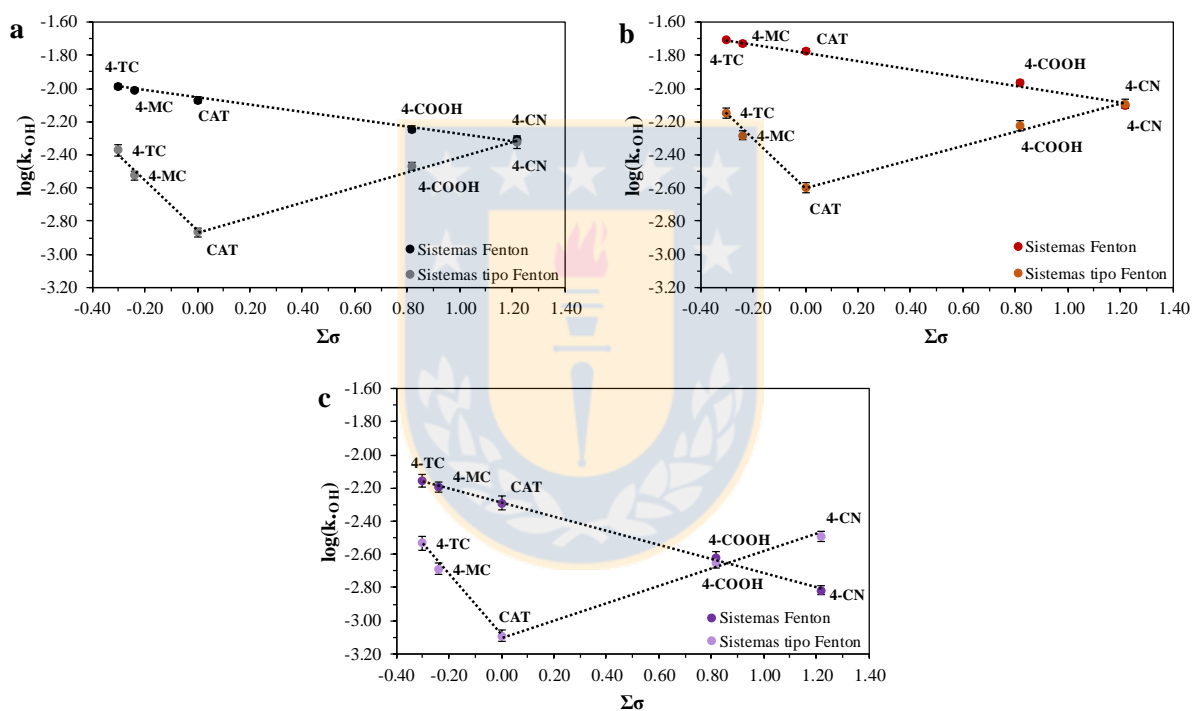


Figura 27. Relación entre el $\log(k_{\bullet\text{OH}})$ obtenido desde los sistemas Fenton y sistemas tipo Fenton conducidos por los 1,2-DHBs en función de los parámetros de Hammett ($\Sigma\sigma$) de cada sustituyente sobre los 1,2-DHBs para pH a) 1.0, b) 3.0 y c) 5.0. Fuente: Elaboración propia.

Los resultados mostraron que en los sistemas de mayor producción de radicales $\bullet\text{OH}$ (pH 1.0, 3.0 y 5.0) la dependencia de la constante de velocidad de producción de radicales $\bullet\text{OH}$ con los índices de Hammett es lineal para los sistemas Fenton. Por otro lado, para los sistemas tipo Fenton la dependencia no es lineal. En estos sistemas se observaron las siguientes dos tendencias: para los sustituyentes SSDE es lineal con pendiente positiva, y para los SDDE es lineal con pendiente negativa. Este tipo de comportamiento, como se describió en la

introducción, se debe a la competición en la producción de radical $\bullet\text{OH}$ de dos mecanismos distintos.

Las relaciones lineales encontradas en la figura 27 sugieren que la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ aumenta cuando el sustituyente de los 1,2-DHBs es dador de densidad electrónica, mientras que disminuye cuando es sustractor. Los valores de ρ encontrado son: $\rho = -0.211 \pm 0.007$ a pH 1.0 ($r = 0.998$), $\rho = -0.251 \pm 0.013$ a pH 3.0 ($r = 0.996$) y $\rho = -0.425 \pm 0.009$ a pH 5.0 ($r = 0.999$). El signo negativo de ρ indica que en estos sistemas la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ ocurre por medio de un paso fundamental. En este paso ocurriría una disminución de la densidad electrónica en el centro de reacción, es decir, sobre los 1,2-DHBs. Es posible que este paso se relacione con la reducción de Fe^{3+} por los 1,2-DHBs. En esta etapa, la densidad electrónica se desplaza desde los 1,2-DHBs hacia el Fe^{3+} .

En la figura 27 se observa que para sistemas Fenton los valores de $\log(k_{\bullet\text{OH}})$ disminuyen linealmente al aumentar el valor de $\Sigma\sigma$. Esta relación también es observada entre $\log(k_{\text{red}})$ y $\Sigma\sigma$ (figura 24). De esta manera se correlacionaron linealmente los $\log(k_{\text{red}})$ con los $\log(k_{\bullet\text{OH}})$ (figura 28) a pH 1.0 ($r = 0.996$), pH 3.0 ($r = 0.999$) y pH 5.0 ($r = 0.997$).

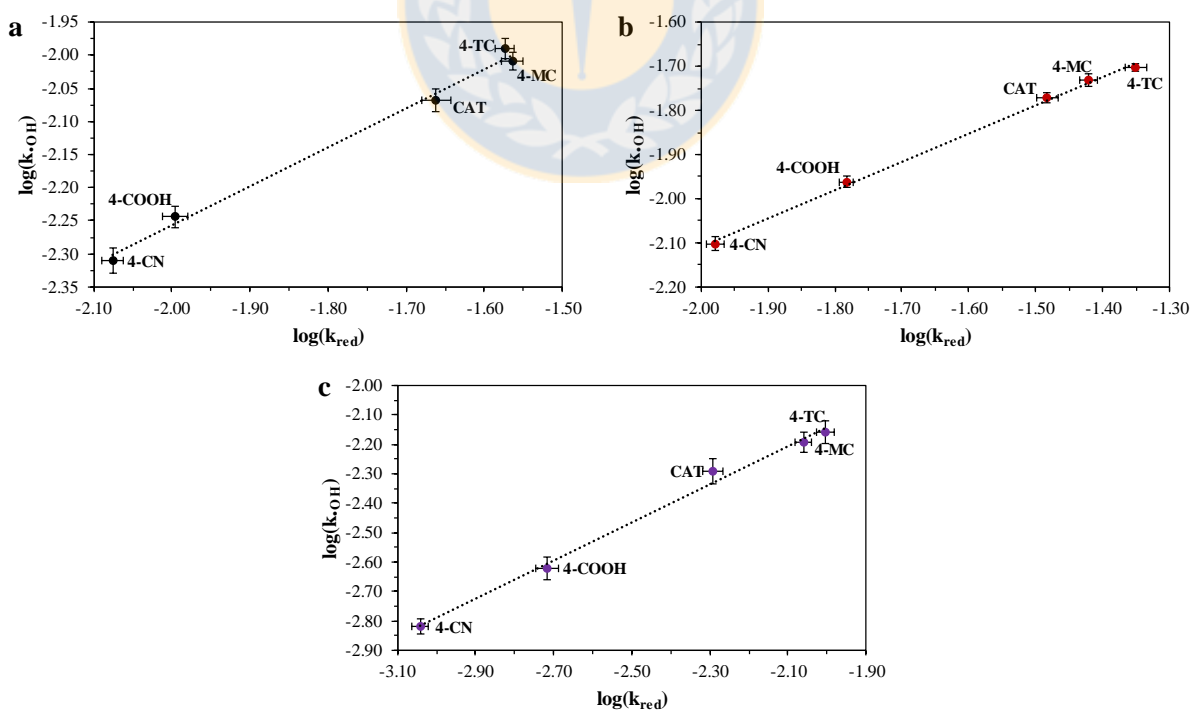


Figura 28. Relación entre la reducción de Fe^{3+} y la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ en sistemas Fenton conducidos por 1,2-DHBs a pH a) 1.0, b) 3.0 y c) 5.0. Fuente: Elaboración propia.

La figura 28 muestra que a mayor reducción de Fe^{3+} hay mayor producción de radicales $\bullet\text{OH}$. En el trabajo de Lindsey y Tarr[151] se encontró que en sistemas Fenton conducidos por otro tipo de ligandos la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ también se relaciona con la capacidad de estos ligandos de reducir Fe^{3+} , promoviendo la presencia de Fe^{2+} y la posterior reacción de Fenton.

Los valores de ρ obtenidos para los sistemas tipo Fenton (figura 27) conducidos por 1,2-DHBs con SDDE son: $\rho_{(-)} = -1.59 \pm 0.18$ a pH 1.0 ($r_{(-)} = 0.994$), $\rho_{(-)} = -1.45 \pm 0.16$ a pH 3.0 ($r_{(-)} = 0.994$), y $\rho_{(-)} = -1.81 \pm 0.15$ a pH 5.0 ($r_{(-)} = 0.997$). El signo negativo de estos valores indica que la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ depende de un paso fundamental en el mecanismo, en el cual ocurre una disminución de la densidad electrónica en el centro de reacción. Por otro lado, cuando estos sistemas son conducidos por 1,2-DHBs con SSDE los valores de ρ encontrados son: $\rho_{(+)} = 0.454 \pm 0.032$ a pH 1.0 ($r_{(+)} = 0.997$), $\rho_{(+)} = 0.422 \pm 0.030$ a pH 3.0 ($r_{(+)} = 0.997$) y $\rho_{(+)} = 0.499 \pm 0.031$ a pH 5.0 ($r_{(+)} = 0.998$). El signo positivo de $\rho_{(+)}$ indica que en la etapa de producción de radicales $\bullet\text{OH}$ existe un paso fundamental en el cual aumenta la densidad electrónica en el centro de reacción.

En la figura 29 fueron correlacionadas los $\log(k_{\text{red}})$ con los $\log(k_{\bullet\text{OH}})$ producidos por los sistemas tipo Fenton a pH 1.0 ($r_{(-)} = 0.997$, $r_{(+)} = 0.924$), pH 3.0 ($r_{(-)} = 0.989$, $r_{(+)} = 0.965$) y a pH 5.0 ($r_{(-)} = 0.984$, $r_{(+)} = 0.996$). En esta figura se observa un aumento en la velocidad de producción de radicales $\bullet\text{OH}$ en sistemas tipo Fenton conducidos por 1,2-DHBs con SDDE al aumentar la reducción de Fe^{3+} . Por otra parte, es posible observar una relación inversa entre la reducción de Fe^{3+} y la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ en sistemas tipo Fenton conducidos por 1,2-DHBs con SSDE. De esta forma es posible corroborar que, aunque la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ en sistemas tipo Fenton conducidos por 1,2-DHBs con SDDE depende fuertemente de la reducción de Fe^{3+} , en los sistemas tipo Fenton conducidos por 1,2-DHBs con SSDE ocurre por una ruta distinta.

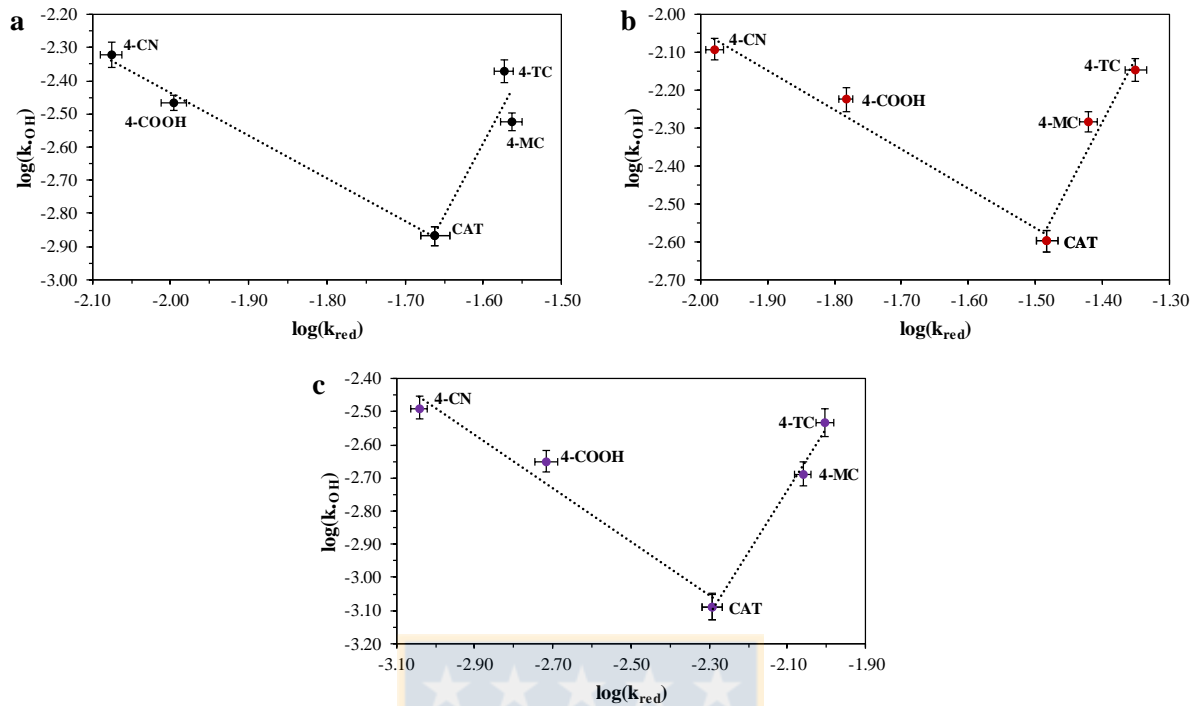


Figura 29. Relación entre la reducción de Fe³⁺ y la producción de radicales •OH en sistemas tipo Fenton conducidos por 1,2-DHBs a pH a) 1.0, b) 3.0 y c) 5.0. Fuente: Elaboración propia.

En la sección 3.3 se sugirió, a partir de datos experimentales, la presencia de complejos del tipo SQ•-Fe²⁺ estables en sistemas conducidos por 1,2-DHBs con SSDE. La participación de este tipo de complejos podría estar relacionado con la producción de radicales •OH en sistemas tipo Fenton conducidos por 1,2-DHBs con SSDE. La presencia de SQ• ya ha sido relacionada por Friedrich y col. a la producción de radicales •OH[145]. El complejo SQ•-Fe²⁺ puede reaccionar con H₂O₂ como ya se ha propuesto en el trabajo de Winterbourn y col.[152], formando un peroxocomplejo y produciendo una apreciable cantidad de radicales •OH. El valor positivo de ρ encontrado en estos valores involucra un incremento en la carga negativa sobre el centro de reacción, explicado por la formación de un peroxocomplejo (figura 30).

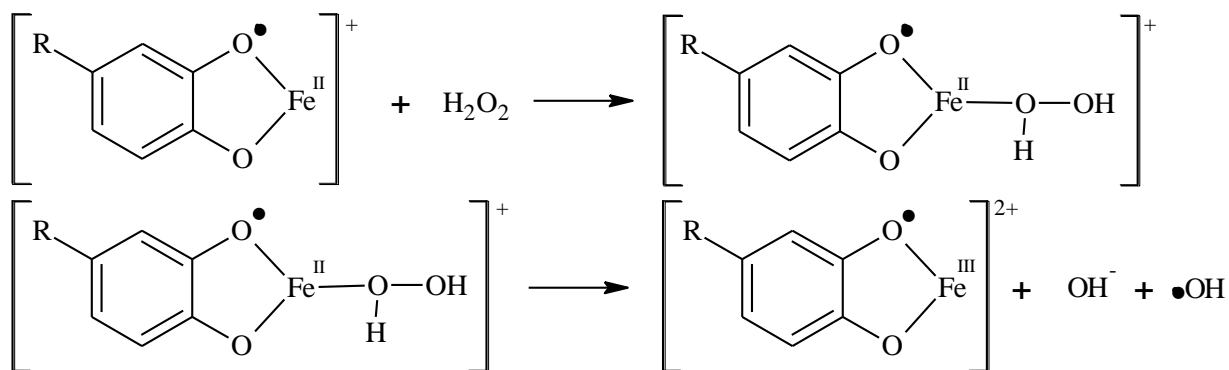


Figura 30. Mecanismo propuesto para explicar la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ en sistemas tipo Fenton dirigidos por 1,2-DHBs con SSDE. Fuente: Elaboración propia.

3.5.2. Determinación de $^1\text{O}_2$ por la reacción con alcohol furfurílico (FFA).

La formación de $^1\text{O}_2$ ha sido propuesta en sistemas Fenton por mediciones indirectas de quimioluminiscencia[153] y directa a pH neutro[47]. De manera tal de establecer la presencia de $^1\text{O}_2$ en sistemas Fenton y tipo Fenton conducidos por 1,2-DHBs, se procedió a determinar su presencia por la reacción específica que presenta con FFA desde pH 1.0 a 11.0. Fue detectada la formación de $^1\text{O}_2$ en todos los sistemas ensayados entre pH 1.0 y pH 7.0. No se detectó $^1\text{O}_2$ a valores de pH mayores de 9.0. La producción de $^1\text{O}_2$ fue verificada agregando azida sódica como “scavenger” (no se observó reacción de FFA). Adicionalmente, en los mismos sistemas se llevó a cabo la medición de descomposición de FFA en presencia de 2-propanol como “scavenger” de radicales $\cdot\text{OH}$. Este no impidió la reacción de FFA, corroborando la especificidad del FFA con $^1\text{O}_2$.

En todos los sistemas en los cuales se detectó $^1\text{O}_2$, la presencia de los 1,2-DHBs disminuyó la cantidad de $^1\text{O}_2$ y su velocidad de producción. Probablemente, los 1,2-DHBs actúan como “scavengers” de $^1\text{O}_2$ [154, 155].

Cabe mencionar que no se encontró ninguna correlación entre la producción de $^1\text{O}_2$ y reducción de Fe^{3+} o degradación de colorantes. Por lo tanto, se puede inferir que el $^1\text{O}_2$ se genera por reacción del radical $\cdot\text{OH}$ [49] y no tiene una participación significativa en la oxidación de los colorantes ensayados en esta tesis.

3.5.3. Determinación de radicales $O_2^{\bullet-}/HO_2^{\bullet}$ por la reacción con NBT, NBD-Cl y p-benzoquinona.

No se detectó la presencia de $O_2^{\bullet-}$ o HO_2^{\bullet} en ninguno de los sistemas ensayados, a pesar de haber utilizado tres métodos distintos para cuantificar $O_2^{\bullet-}$ o HO_2^{\bullet} .

3.5.4. Determinación de semiquinona en la reducción de Fe^{3+} .

No fue posible detectar la presencia de SQ^{\bullet} entre pH 1.0 y 5.0 por espectroscopía de resonancia paramagnética. Es posible que no se haya podido observar por la participación de un equilibrio tautomérico (figura 21) o por su corto tiempo de vida media[156].

3.5.5. Evaluación del efecto de las especies oxidantes en la decoloración de colorantes.

Con el objetivo de estimar el poder oxidante de los sistemas Fenton y tipo Fenton conducidos por distintos 1,2-DHBs y la presencia de las distintas especies oxidantes a distintos pH, se evaluó la decoloración de algunos colorantes luego de 1 hora de reacción y en presencia de algunos *scavengers* considerados específicos para algunos tipos de especies oxidantes.

Los colorantes elegidos fueron: RB5, RhB, DCIP y NM (figura 31). El RB5 y otros colorantes similares han sido propuestos como colorantes que responden de forma muy específica a oxo-especies del tipo ferrilo como Fe^{4+} o $[FeO]^{2+}$ [42]. La RhB, ha sido propuesto como un método cualitativo para la determinación de radicales $\bullet OH$ [35]. El DCIP ha sido propuesto como un compuesto sensible a la reducción provocada por $O_2^{\bullet-}/HO_2^{\bullet}$ [157, 158]. Mientras que el NM es un modelo de sustrato utilizado en varias investigaciones para el estudio de la degradación de colorantes provenientes de actividades industriales[159].

Los experimentos realizados con DCIP como sustrato no mostraron cambios provocados por los sistemas Fenton y tipo Fenton conducidos por 1,2-DHBs en ninguno de los pH analizados. Esto sugiere la nula participación de radicales $O_2^{\bullet-}/HO_2^{\bullet}$ en los sistemas analizados.

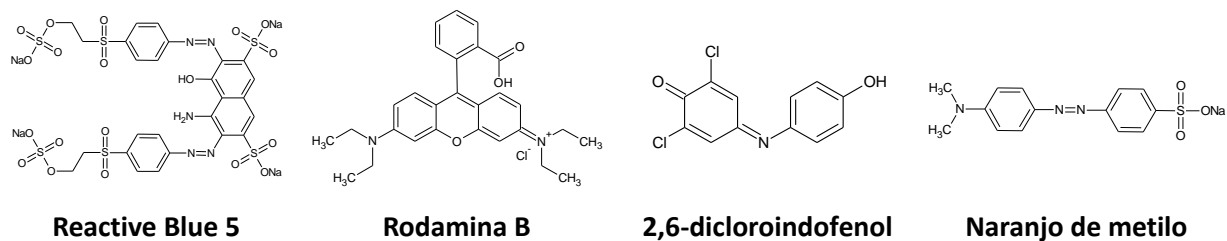


Figura 31. Estructura de colorantes utilizados. Fuente: Elaboración propia.

Los resultados obtenidos para sistemas Fenton y tipo Fenton sin *scavengers* dirigidos por 1,2-DHBs para RB5, RhB y NM se presentan en la figura 32.

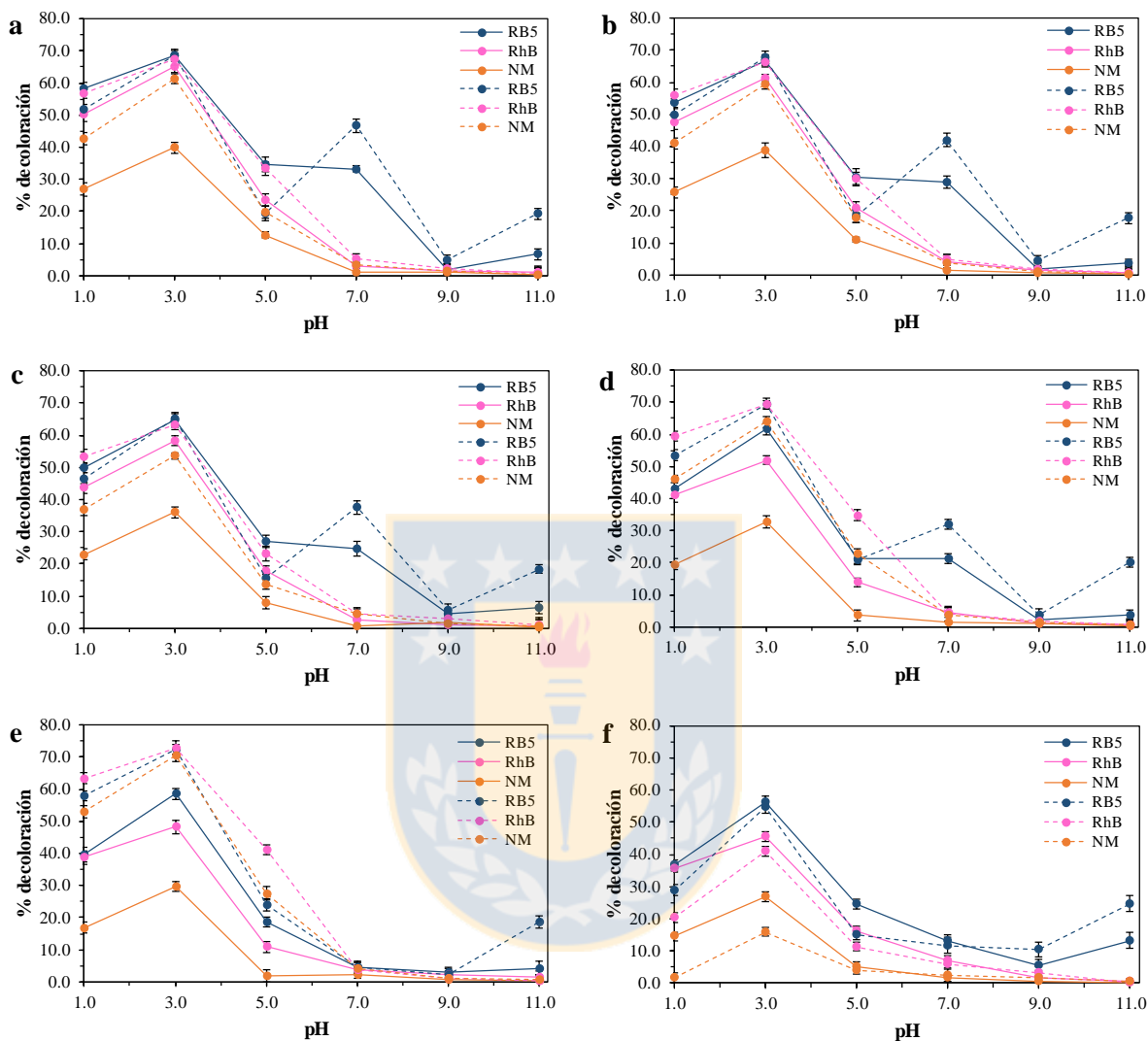


Figura 32. Decoloración de RB5, RhB y NM en sistemas Fenton y tipo Fenton conducidos por a) 4-tert-butilcatecol, b) 4-metilcatecol, c) catecol, d) ácido 3,4-dihidroxibenzoico, e) 3,4-dihidroxibenzonitrilo y f) sin 1,2-DHB. Línea continua indica experimentos realizados por sistemas Fenton, línea punteada indica aquellos realizados por sistemas tipo Fenton. Los sistemas contenían Fe^{2+} o Fe^{3+} 5.0×10^{-6} mol/L, H_2O_2 5.0×10^{-4} mol/L, 1,2-DHBs 1.0×10^{-6} mol/L y colorantes 1.0×10^{-5} mol/L. Fuente: Elaboración propia.

En la figura 32 se observa que a pH 3.0 se encuentra la mayor cantidad de colorante decolorado, seguido de pH 1.0 y luego pH 5.0 para los tres colorantes y para los sistemas Fenton y tipo Fenton. Estos pH, asociados a la mayor decoloración de los colorantes, pueden estar relacionados a la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ (sección 3.5.1). Cabe destacar que la decoloración de los colorantes cae drásticamente hasta pH 9.0, pero aumenta inesperadamente

para RB5 a pH 11.0 en sistemas Fenton y tipo Fenton. En este sentido, la decoloración de RB5 muestra un inesperado aumento a pH cercano a 7, exceptuando el 3,4-dihidroxibenzonitrilo. De manera tal de poder realizar observaciones relacionadas al efecto de los sustituyentes de los 1,2-DHBs sobre la decoloración de los colorantes en los distintos sistemas se realizaron gráficos de los porcentajes de decoloración para los distintos sistemas estudiados. Estos gráficos de porcentajes de decoloración para los sistemas estudiados (figura 33) sirvieron para estudiar el efecto de los sustituyentes en los 1,2-DHBs sobre la decoloración de los colorantes en los distintos sistemas. En la figura 33 se relaciona la decoloración de RhB a pH 1.0, 3.0 y 5.0 con el tipo de sustituyente sobre los 1,2-DHBs.

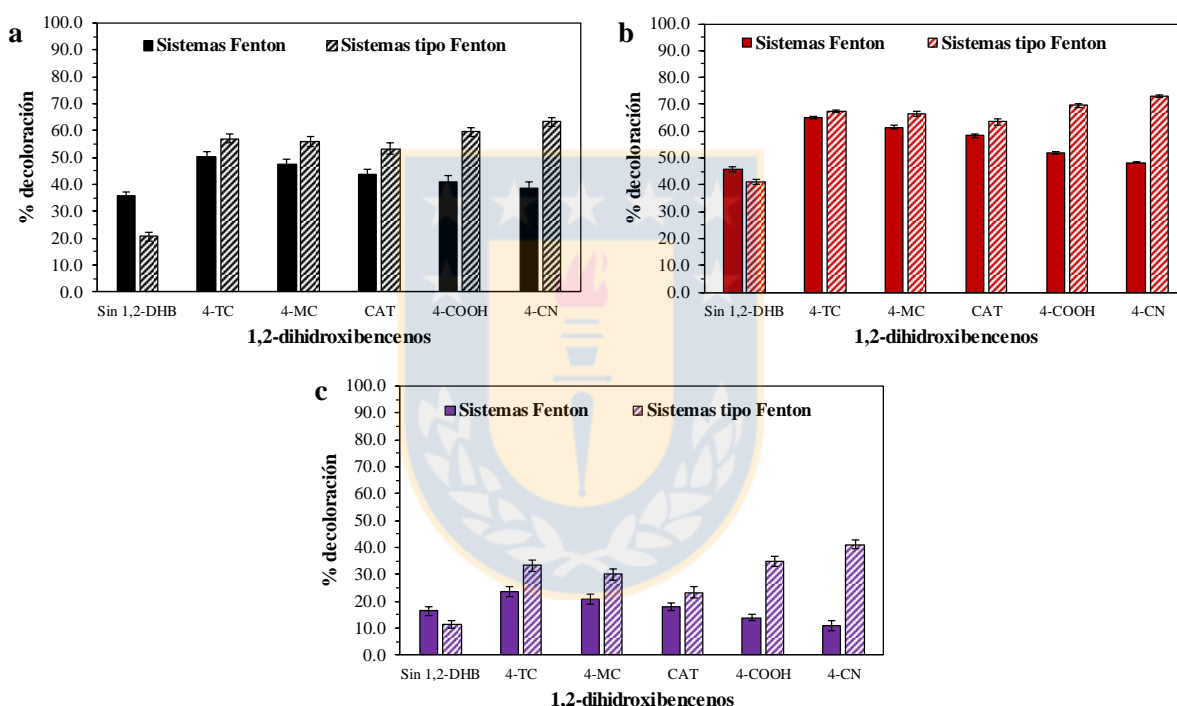


Figura 33. Porcentaje de degradación de RhB en sistemas Fenton y tipo Fenton conducidos por los distintos 1,2-DHBs a pH a) 1.0, b) 3.0 y c) 5.0. Fuente: Elaboración propia.

Del mismo modo en la figura 34 se graficó el porcentaje de decoloración del NM a pH 1.0, 3.0 y 5.0 con respecto al tipo de 1,2-DHB utilizado.

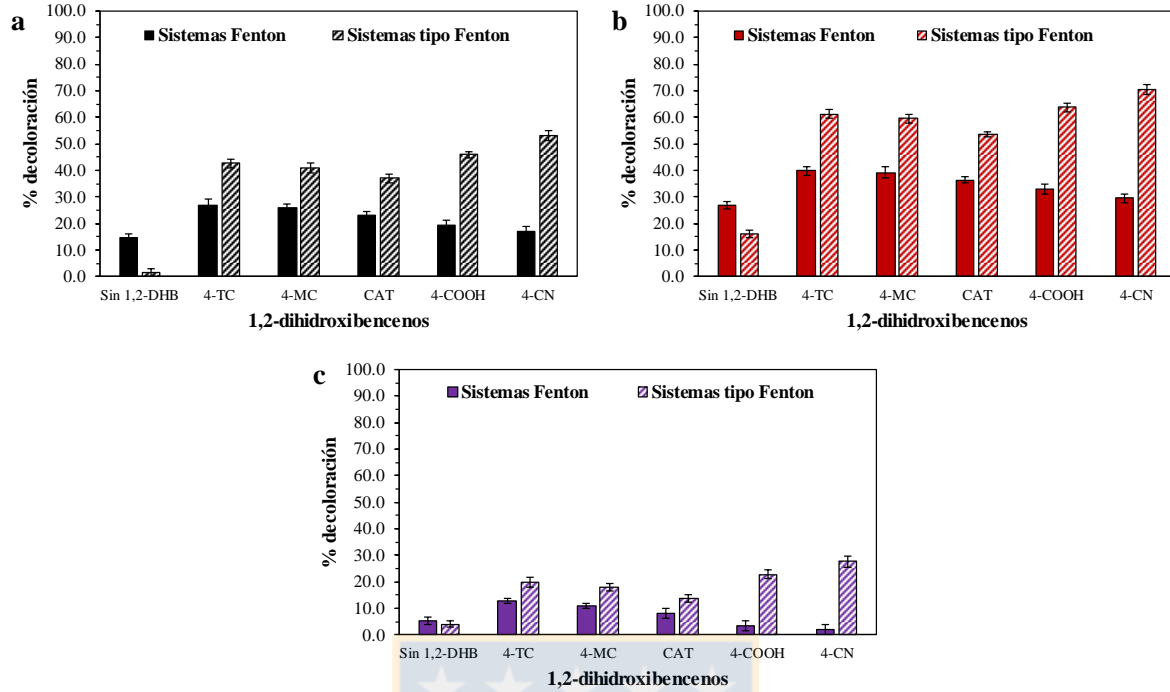


Figura 34. Porcentaje de degradación de NM en sistemas Fenton y tipo Fenton conducidos por los distintos 1,2-DHBs a pH a) 1.0, b) 3.0 y c) 5.0. Fuente: Elaboración propia.

Por último, se obtuvo un gráfico del porcentaje de decoloración de RB5 a pH 1.0, 3.0 y 5.0 relacionado al tipo de 1,2-DHB utilizado (figura 35).

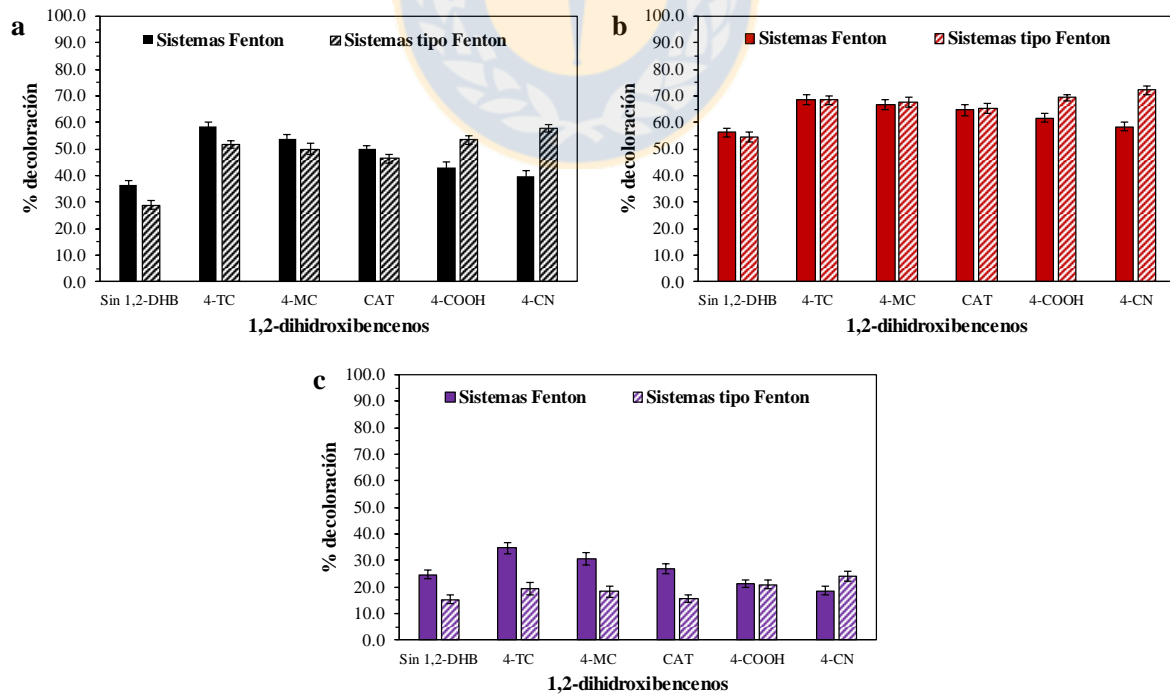


Figura 35. Porcentaje de degradación de RB5 en sistemas Fenton y tipo Fenton conducidos por los distintos 1,2-DHBs a pH a) 1.0, b) 3.0 y c) 5.0. Fuente: Elaboración propia.

Se aprecia en las figuras 33-35 que en los sistemas sin la conducción de 1,2-DHBs es mayor la decoloración provocada por sistemas Fenton que por los sistemas tipo Fenton. Esto estaría de acuerdo a lo discutido con anterioridad, considerando que los sistemas Fenton producen rápidamente radicales $\bullet\text{OH}$. Además, es posible observar diferentes tendencias relacionadas al tipo de sustituyente de los 1,2-DHBs en la decoloración de los colorantes. Los sistemas Fenton parecen revelar que la mayor decoloración es provocada por 1,2-DHBs con SDDE, mientras que en los sistemas tipo Fenton es posible detectar un mínimo en la decoloración en sistemas conducidos por catecol (sin sustituyente), aumentando tanto en sistemas conducidos por 1,2-DHBs con SDDE como en los sistemas conducidos por 1,2-DHBs con SSDE. Esto sugeriría que la decoloración de los colorantes a pH 1.0, 3.0 y 5.0 es provocada por radicales $\bullet\text{OH}$, con el mismo posible cambio en el mecanismo de producción de radicales $\bullet\text{OH}$ en sistemas tipo Fenton (sección 3.5.1). Por lo tanto, es muy posible que este comportamiento esté relacionado directamente con lo encontrado en la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ en sistemas Fenton y tipo Fenton conducidos por 1,2-DHBs. Con el objetivo de obtener información sobre la relación entre la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ y la decoloración de los colorantes se graficó la concentración de radicales $\bullet\text{OH}$ (relacionado con la producción de DAPN) a los 60 minutos con la decoloración de los colorantes.

En la figura 36.a, b y c se relacionó la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ a los 60 minutos a pH 1.0, 3.0 y 5.0 en sistemas Fenton con la decoloración de NM, RhB y RB5. Las correlaciones lineales observadas sugieren que en los sistemas Fenton la decoloración de los colorantes se debe principalmente a la acción de los radicales $\bullet\text{OH}$ producidos. Por otro lado, aunque en los sistemas tipo Fenton las decoloraciones de los colorantes presentan tendencias no lineales con respecto al tipo de 1,2-DHB (figura 33, 34, 35), también presenta una relación lineal con la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ (figura 36.d, e y f) para pH 1.0, 3.0 y 5.0. Estos resultados sugieren que, aunque los radicales $\bullet\text{OH}$ son producidos por distintos mecanismos en los sistemas tipo Fenton dependiendo del tipo de 1,2-DHB que conduzca la reacción, parecen ser la principal ERO producida.

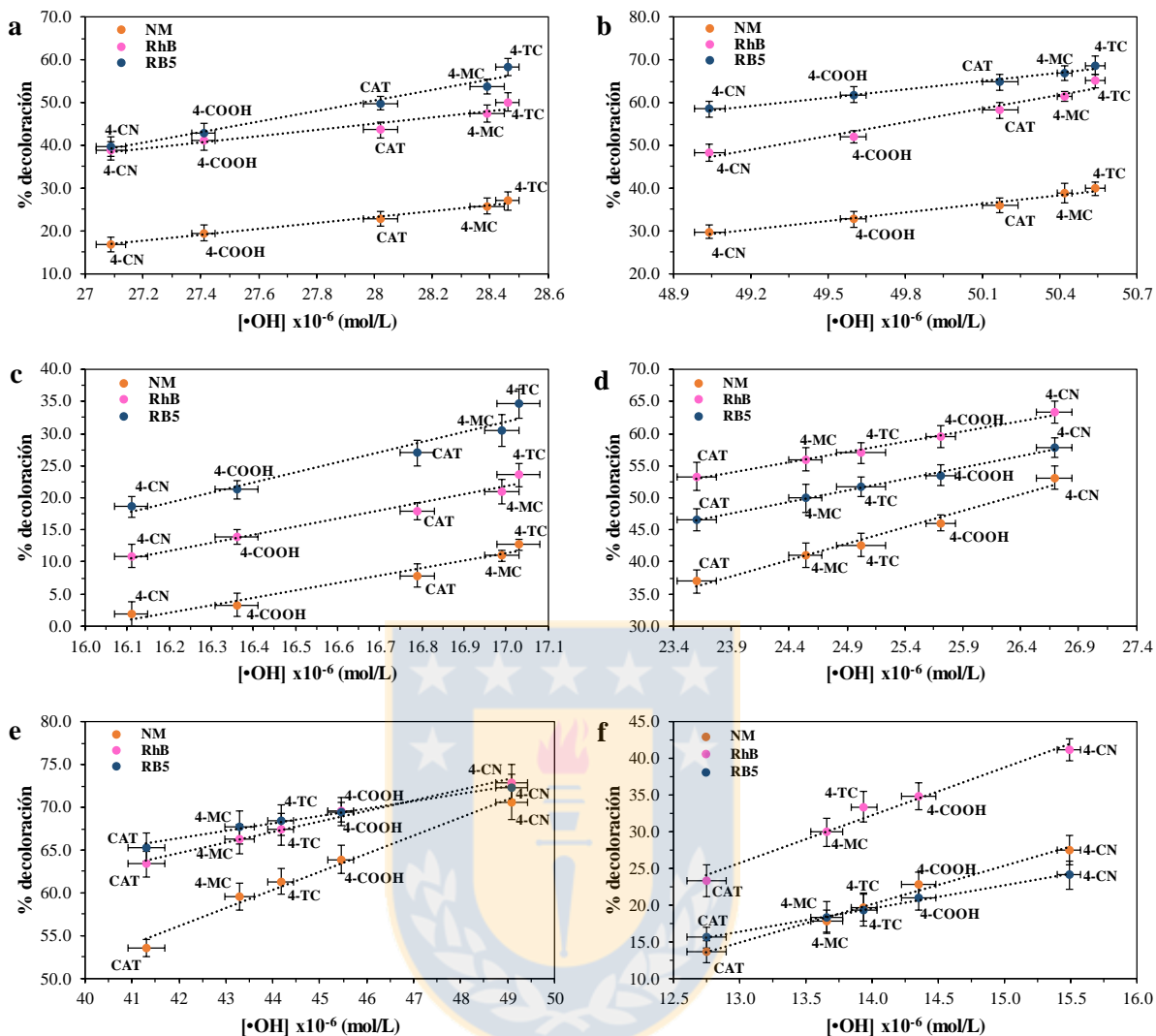


Figura 36. Relación entre la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ y porcentaje de decoloración de NM, RhB y RB5. Relaciones para los sistemas Fenton a pH a) 1.0, b) 3.0 y c) 5.0; y para sistemas tipo Fenton a pH d) 1.0, e) 3.0 y f) 5.0. Fuente: Elaboración propia.

De tal manera de comprobar la participación de radicales $\bullet\text{OH}$ en la decoloración de los colorantes, se llevaron a cabo experimentos en presencia de 2-propanol, un *scavenger* específico para radicales $\bullet\text{OH}$. Los resultados observados se encuentran en la figura 37.

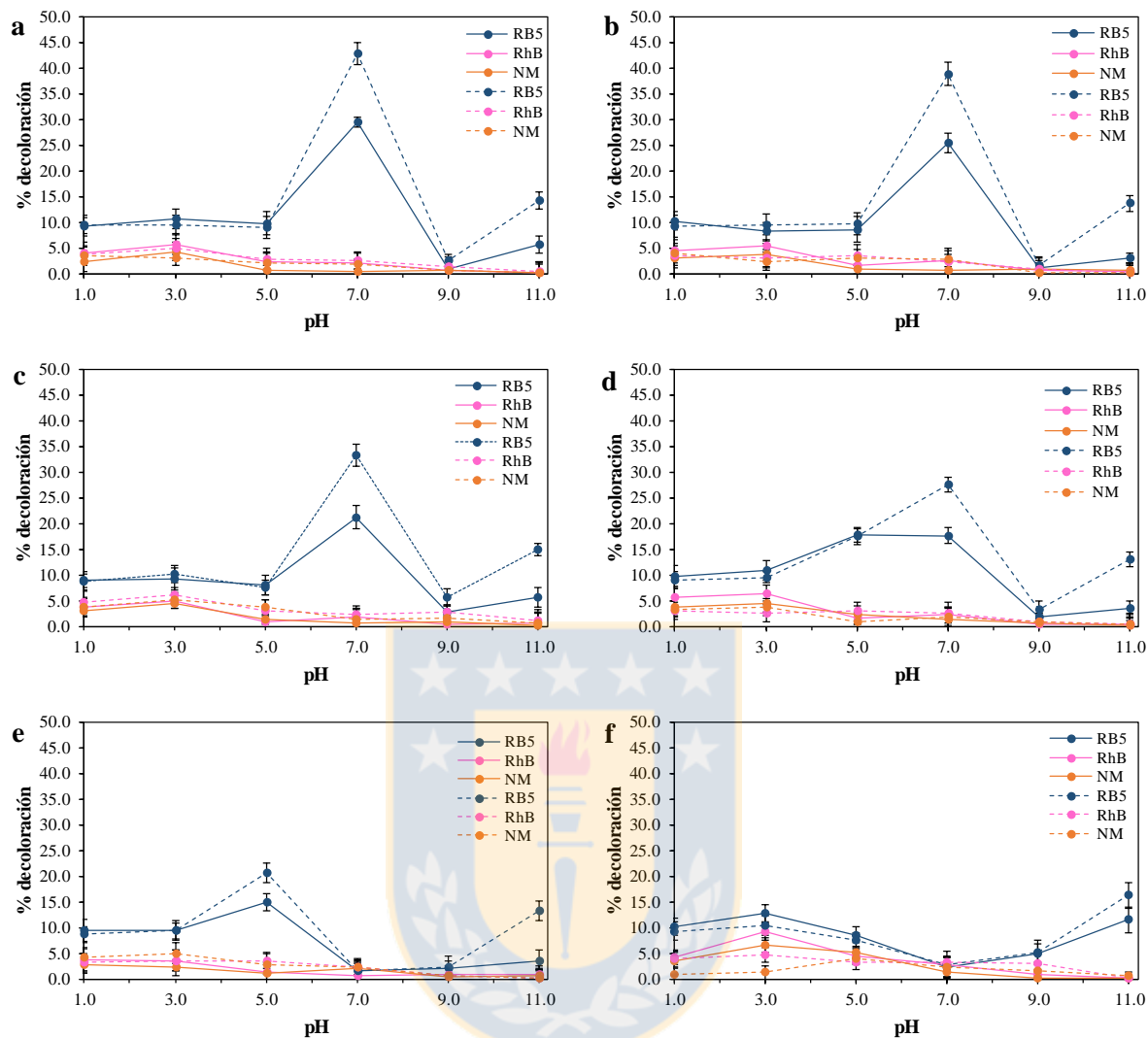


Figura 37. Porcentaje de degradación de RB5, RhB y NM por sistemas Fenton y tipo Fenton en presencia de 2-propanol conducidos por a) 4-tert-butilcatecol, b) 4-metilcatecol, c) catecol, d) ácido 3,4-dihidroxibenzoico, e) 3,4-dihidroxibenzonitrilo y f) sin 1,2-DHB. Los sistemas contenían Fe^{2+} o Fe^{3+} 5.0×10^{-6} mol/L, H_2O_2 5.0×10^{-4} mol/L, 1,2-DHBs 1.0×10^{-6} mol/L, colorantes 1.0×10^{-5} mol/L y 2-propanol 5.0×10^{-3} mol/L. Fuente: Elaboración propia.

En los sistemas Fenton y tipo Fenton sin ser dirigidos por 1,2-DHBs (figura 37.f) se aprecia que el 2-propanol afecta significativamente la decoloración de los colorantes desde pH 1.0 hasta pH 5.0, por lo que es posible considerar que la decoloración de estos colorantes, en este rango de pH, sea provocada principalmente por radicales $\bullet\text{OH}$. De igual forma, para establecer la presencia o no de $^1\text{O}_2$ se llevaron a cabo los mismos experimentos en presencia de azida sódica, un scavenger específico para $^1\text{O}_2$. Los resultados mostraron un cambio despreciable en la decoloración de los colorantes en comparación a los sistemas sin scavengers. Estos

resultados indican que, a pesar de que en la sección 3.5.2 se encontró producción de $^1\text{O}_2$, estos no son capaces de oxidar a los colorantes.

En consecuencia, es posible concluir preliminarmente que los colorantes NM, RhB y RB5 a pH 1.0, 3.0 y 5.0 no son decolorados por radicales $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^{\bullet}$ ni por $^1\text{O}_2$, sino que por radicales $\bullet\text{OH}$. En sistemas Fenton los radicales $\bullet\text{OH}$ son producidos por un mecanismo que involucra la reducción de Fe^{3+} por los 1,2-DHBs. Por otra parte, en sistemas tipo Fenton los radicales $\bullet\text{OH}$ son producidos por distintos mecanismos dependiendo del tipo de sustituyente sobre el 1,2-DHB que conduzca la reacción (figura 38). Así, si los sistemas tipo Fenton son conducidos por 1,2-DHBs con SDDE los radicales $\bullet\text{OH}$ son producidos principalmente por un mecanismo que involucra la reducción de Fe^{3+} , mientras que si los sistemas son conducidos por 1,2-DHBs con SSDE los radicales $\bullet\text{OH}$ son producidos por un mecanismo que involucraría la formación de un peroxocomplejo. Este peroxocomplejo se formaría por la reacción entre el H_2O_2 y el complejo estable $\text{SQ}\cdot\text{Fe}^{2+}$ formado por los 1,2-DHBs con SSDE (sección 3.3).

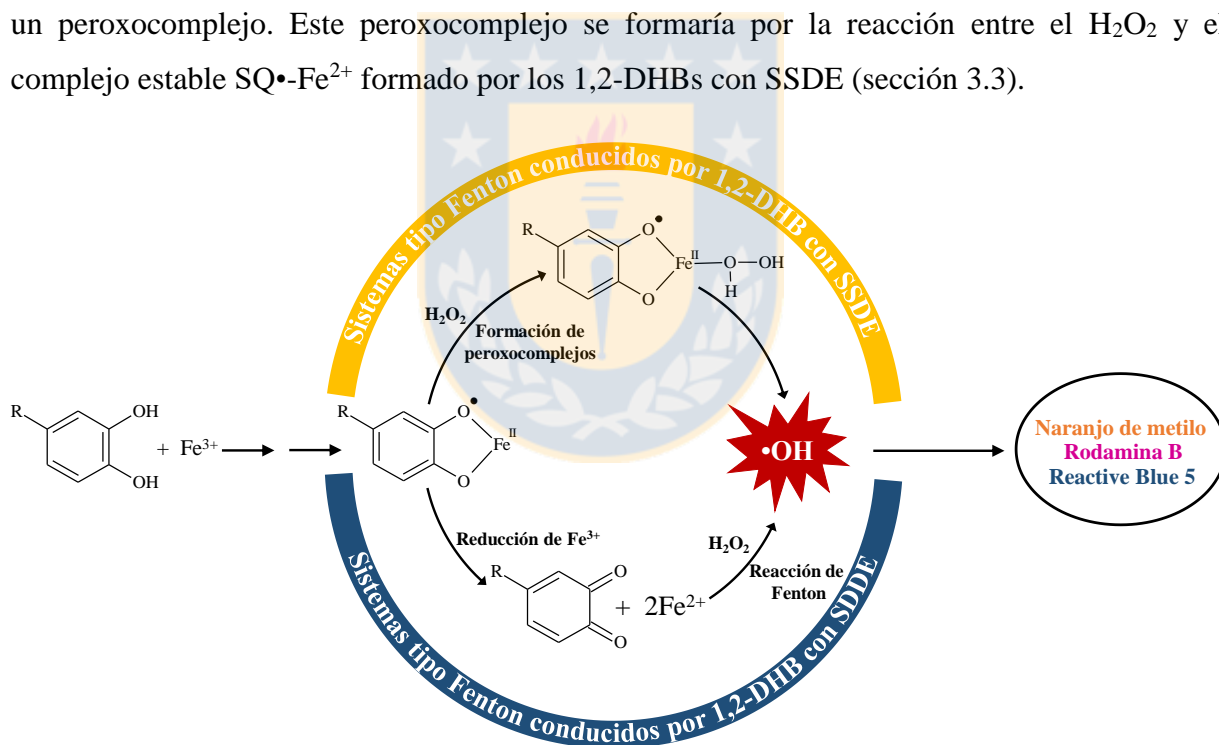


Figura 38. Esquema resumen del mecanismo propuesto para la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ en sistemas Fenton y los mecanismos propuestos para la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ en sistemas tipo Fenton a pH 1.0, 3.0 y 5.0. Fuente: Elaboración propia.

3.5.6. Evaluación del efecto de iones ferrilo producidos por sistemas Fenton y tipo Fenton conducidos por 1,2-DHBs en la degradación de colorantes.

En la figura 37 se aprecia que el efecto del 2-propanol (atrapador de radicales $\bullet\text{OH}$) no es significativo para la decoloración del RB5 en comparación con los otros colorantes. De esta forma, en los sistemas conducidos por 4-tert-butilcatecol, 4-metilcatecol y catecol (figura 37.a, b y c) es posible observar que aún en presencia de 2-propanol se decolora el RB5 a pH 7.0 en sistemas Fenton y tipo Fenton. Por otro lado, para los sistemas conducidos por ácido 3,4-dihidroxibenzoico se aprecia decoloración de RB5 a pH 5.0 y 7.0 y para sistemas conducidos por 3,4-dihidroxibenzonitrilo se aprecia decoloración de RB5 a pH 5.0. Es posible especular que, en estos sistemas, en los que aún en presencia de 2-propanol hay decoloración de RB5, no se deba a radicales $\bullet\text{OH}$, sino que a otro tipo de especie oxidante. Es posible descartar que la decoloración de RB5 se deba a $\text{O}_2^{\bullet-}$, ya que como se describe en la sección 3.5.3 no fue posible encontrar presencia de este radical por los métodos de análisis llevados a cabo, ni tampoco en esta sección se observó cambios en la decoloración de DCIP, colorante relacionado a radicales $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^{\bullet}$. Para verificar si este comportamiento se debe a la presencia de $^1\text{O}_2$ se midió la decoloración de los colorantes en presencia de azida. Con este experimento no se obtuvo ningún cambio apreciable con respecto a los sistemas sin *scavengers*, por lo que es posible asegurar que, aunque en la sección 3.5.2 se mostró que en estos sistemas hay producción de $^1\text{O}_2$, estos no son lo suficientemente oxidantes para decolorar el RB5 en medios neutro o básico. Lee y col.[42] asocian la decoloración de RB5 a la presencia de Fe^{4+} . Considerando lo anterior se puede inferir que el ion Fe^{4+} se produce principalmente a pH 7.0 para los sistemas conducidos por 1,2-DHBs, excepto para el 3,4-dihidroxibenzonitrilo. Una observación adicional tiene que ver con el comportamiento de la decoloración del RB5 a pH 11.0, donde se aprecia que la decoloración de RB5 no se ve afectada por la presencia de 2-propanol, por lo tanto, se puede también deducir la presencia de iones Fe^{4+} .

Con el objetivo de verificar la participación del ion Fe^{4+} en la oxidación del RB5, se determinó la decoloración de los colorantes en presencia de DMSO (atrapador de radicales $\bullet\text{OH}$ y de iones Fe^{4+}). Los resultados se muestran en la figura 39.

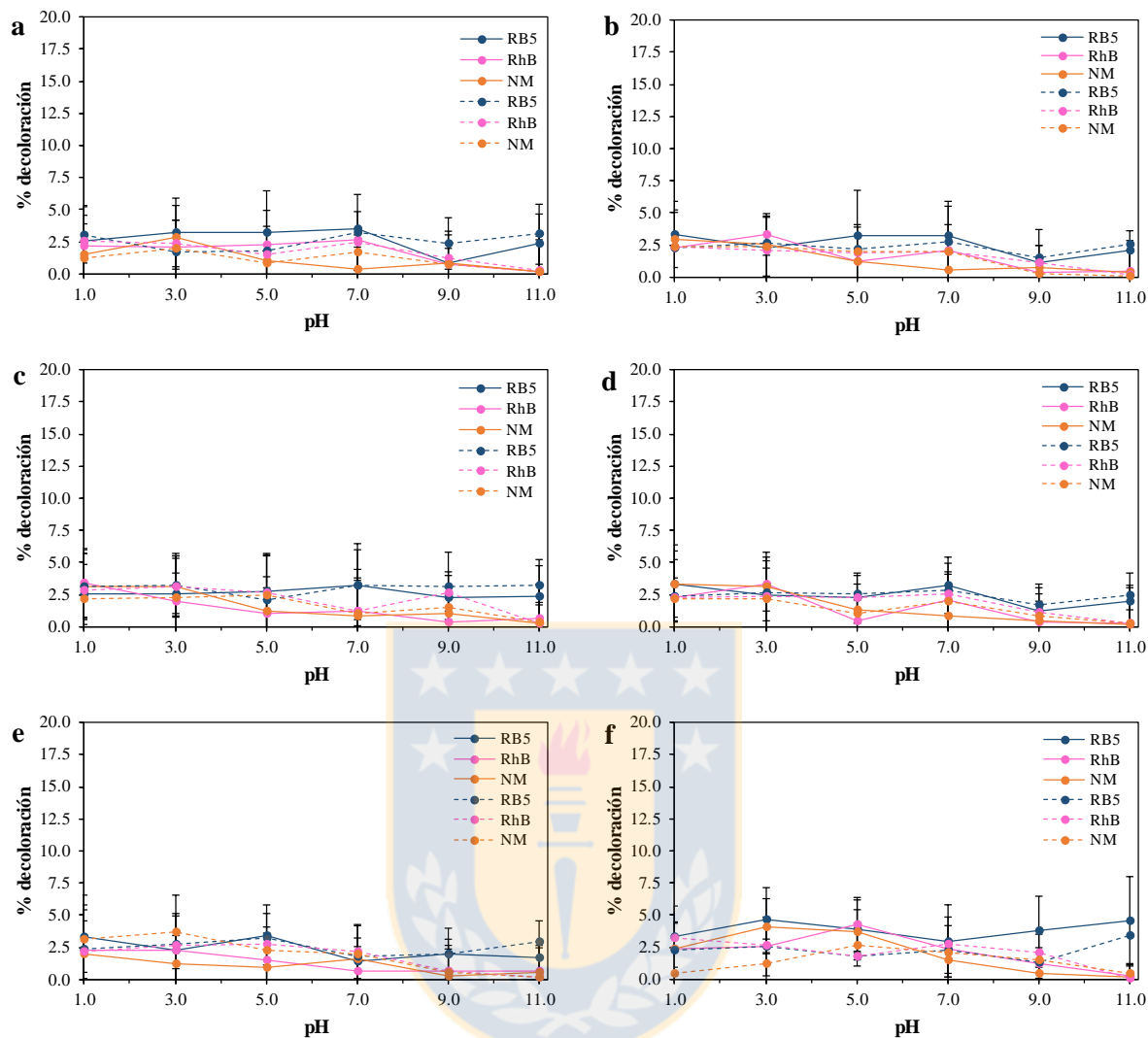


Figura 39. Porcentaje de degradación de RB5, RhB y NM por sistemas Fenton y tipo Fenton en presencia de DMSO conducidos por a) 4-tert-butilcatecol, b) 4-metilcatecol, c) catecol, d) ácido 3,4-dihidroxibenzoico, e) 3,4-dihidroxibenzonitrilo y f) sin 1,2-DHB. Los sistemas contenían Fe^{2+} o Fe^{3+} 5.0×10^{-6} mol/L, H_2O_2 5.0×10^{-4} mol/L, 1,2-DHBs 1.0×10^{-6} mol/L, colorantes 1.0×10^{-5} mol/L y DMSO 5.0×10^{-3} mol/L. Fuente: Elaboración propia.

En la figura 39 se aprecia que en presencia de DMSO se inhibe casi por completo la decoloración de todos los colorantes, incluso del RB5, en todos los sistemas y para todos los pH. Estos resultados sugieren que la decoloración de RB5 en medios neutros y básicos ocurre por la acción de especies relacionadas con Fe^{4+} .

Suponiendo que la decoloración de RB5 se debe principalmente a especies relacionadas con Fe^{4+} , se observa una tendencia en la cantidad de esta especie en función del tipo de ligando

(figura 40.a). Por otro lado, no se observó ningún tipo de dependencia para la decoloración del RB5 por los sistemas Fenton y tipo Fenton a pH 11.0 (figura 40.b).

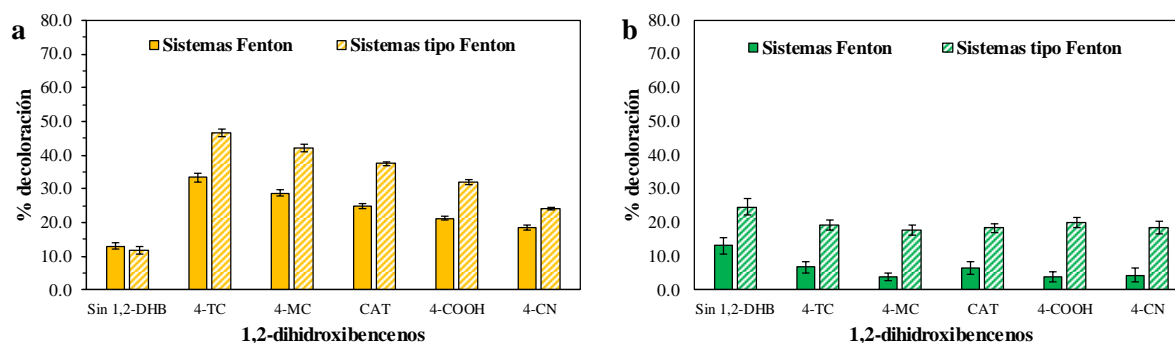


Figura 40. Porcentaje de decoloración de RB5 por sistemas Fenton y tipo Fenton conducidos por 1,2-DHBs a pH a) 7.0 y b) 11.0. Fuente: Elaboración propia.

Cabe mencionar que de acuerdo con literatura la producción de Fe^{4+} predomina a pH 11.0 para sistemas Fenton y tipo Fenton sin ligandos[42]. Esto se relaciona con la especiación de Fe^{2+} y H_2O_2 en el sistema, como se describe en la ecuación 47 y 48[160]. Por esta razón el aumento en la decoloración observada en la figura 37 a pH 11.0 se asigna a la formación de iones Fe^{4+} independiente del complejo que se forme.



Es destacable que la mayor degradación de RB5 en sistemas Fenton y tipo Fenton conducidos por 1,2-DHBs se produce en valores de pH donde se forman los biscomplejos (sección 3.1).

En sistemas equivalentes relacionados con sistemas tipo Fenton con cobre. Wang y col.[161], estudió la formación de especies hipervalentes de Cu (Cu^{3+}) en sistemas tipo Fenton cúpricos ($\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). En este trabajo se concluye que la formación de complejos de Cu^{3+} se ve favorecida por complejos con sustituyentes dadores de densidad electrónica, proponiendo que el H_2O_2 forma un peroxocomplejo con Cu^{2+} . Un comportamiento similar se observa en la figura 40.a, donde la decoloración de RB5 se ve favorecida por 1,2-DHBs con SDDE. En este mismo trabajo se evaluó la decoloración de un colorante denominado RR195 de estructura similar al RB5, encontrándose que la decoloración de este se debía también a la presencia de especies hipervalentes, en este caso Cu^{3+} .

De manera de verificar el rol de los biscomplejos férricos de 1,2-DHBs en la reacción con H_2O_2 , se prepararon los biscomplejos en exceso de 1,2-DHBs, midiendo el posible cambio en la banda de transferencia de carga característica de los biscomplejos. En la figura 41 fueron graficados los resultados, en donde se observa que los biscomplejos férricos formados por 1,2-DHBs con SDDE decaen más rápidamente en presencia de H_2O_2 que los biscomplejos formados por 1,2-DHBs con SSDE.

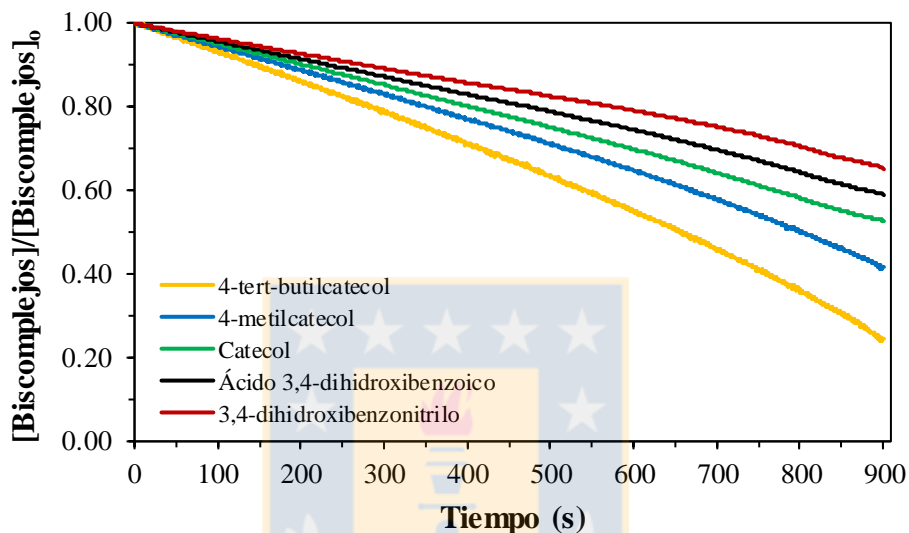


Figura 41. Perfiles de descomposición de biscomplejos provocados por H_2O_2 a pH 7.0. Se utilizó Fe^{3+} 2.0×10^{-5} mol/L y los 1,2-DHBs 2.0×10^{-4} mol/L para la preparación de los biscomplejos y H_2O_2 2.0×10^{-3} mol/L para estudiar el decaimiento de la señal de los biscomplejos. Las λ_{max} utilizadas se presentan en tabla 5. Fuente: Elaboración propia.

En la figura 42 se muestran las constantes de descomposición de los biscomplejos en presencia de H_2O_2 en función de los índices de Hammett.

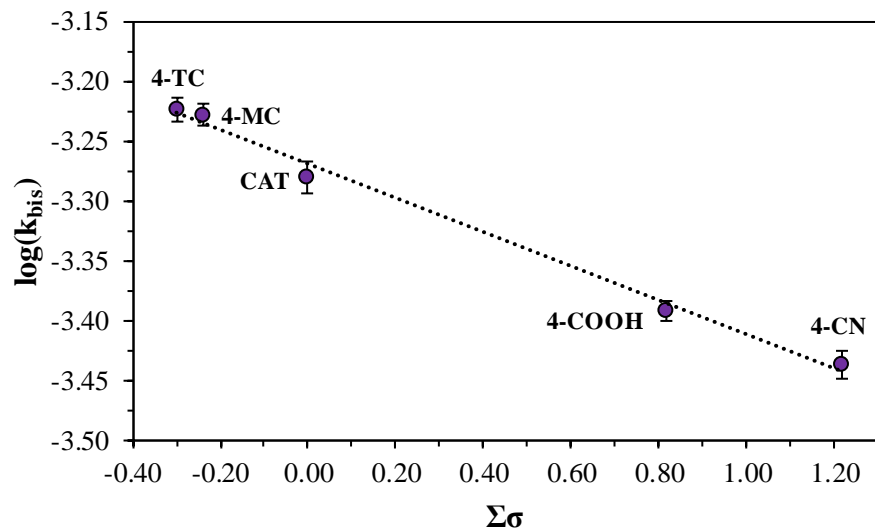


Figura 42. Gráfico de Hammett relacionando las constantes de descomposición de los biscomplejos con los parámetros de Hammett. Fuente: Elaboración propia.

En la figura 42 se observa una correlación del $\log(k_{bis})$ con $\Sigma\sigma$ ($r=0.997$). Esto implica el efecto del sustituyente en el decaimiento del biscomplejo causado por el H_2O_2 , indicando la posible formación de un peroxocomplejo. En base a estos resultados se propone la ruta mostrada en la figura 43 para explicar la formación de biscomplejos de Fe^{4+} .

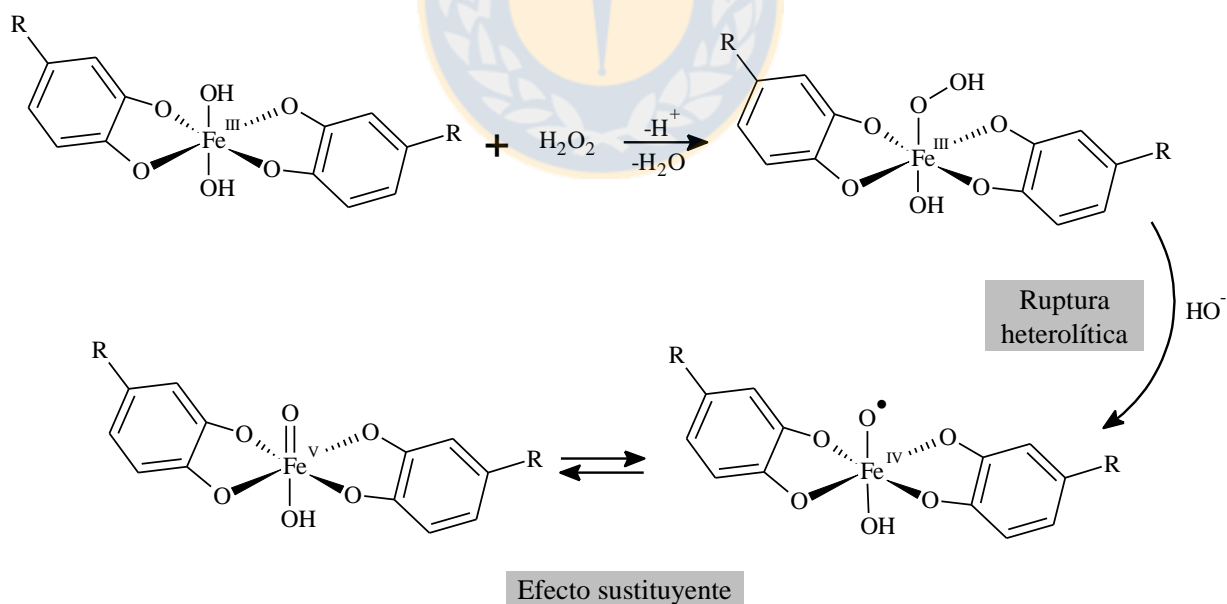


Figura 43. Mecanismo propuesto para la formación de biscomplejos de hierro de alta valencia. Fuente: Elaboración propia.

La formación de la especie Fe^{4+} con los monocombios es poco probable ya que estos son inestables. Por otro lado, el tricombio es estable, pero no permite la inclusión de H_2O_2 ya que todos los sitios de coordinación están ocupados. Por otro lado, los bicombios son estables y presentan posiciones lábiles que permiten la inclusión de H_2O_2 en la esfera de coordinación del Fe^{3+} . La inclusión de H_2O_2 forma un peroxocombio, el cual por ruptura heterolítica podría formar bicombios de iones Fe^{4+} o Fe^{5+} [161-163].

Por otro lado, es posible proponer que colorantes del tipo RB5 reaccionen específicamente con especies hipervalentes, lo cual arroja las bases para proponer nuevos procesos de oxidación avanzada que busquen degradar este tipo de colorantes a valores de pH cercano al neutro.



CONCLUSIONES.

Los 1,2-DHBs son capaces de amplificar la reactividad de los sistemas Fenton y tipo Fenton bajo ciertas condiciones por distintos mecanismos y por la producción de diversas especies oxidantes.

La especiación de los complejos férricos formados por 1,2-DHBs muestra que en general a pH ácido se forman monocomplejos férricos, a pH cercano al neutro se forman biscomplejos y a pH básico se forman triscomplejos férricos. Además, se establece la existencia de un efecto de los sustituyentes de los 1,2-DHBs sobre las constantes de estabilidad de los monocomplejos y biscomplejos férricos.

El análisis de los perfiles cinéticos de la reacción de 1,2-DHB y Fe^{3+} a pH 3.0 exhibe la presencia de tres etapas distintas influenciadas por el tipo de sustituyente sobre los 1,2-DHBs. Estas tres etapas parecen llevar a la formación de un complejo constituido por la $\text{SQ}\cdot$ y el Fe^{2+} . Después de la formación de los complejos $\text{SQ}\cdot\text{-Fe}^{2+}$ ocurren dos mecanismos distintos de reducción de Fe^{3+} dependiendo de la naturaleza del sustituyente en el 1,2-DHB que conduzca la reacción.

La reducción de Fe^{3+} está influenciada por el pH del sistema y el tipo de 1,2-DHB que conduzca la reacción. Estos comportamientos se asocian a la especiación de los complejos férricos, mostrando una alta actividad en presencia de monocomplejos y disminuyendo en presencia de bis y triscomplejos.

Las producciones de especies reactivas son afectadas por el tipo de 1,2-DHB y el pH del medio en los sistemas Fenton y tipo Fenton. En los sistemas Fenton la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ parece estar solo influenciado por el efecto reductor de Fe^{3+} de los 1,2-DHBs. Por otro lado, los comportamientos observados en sistemas tipo Fenton indican que cuando son conducidos por 1,2-DHBs con SSDE los radicales $\cdot\text{OH}$ se producen por la formación previa de un peroxocomplejo, mientras que cuando son conducidos por 1,2-DHBs con SDDE los radicales $\cdot\text{OH}$ se producen por efecto directo de la reducción de Fe^{3+} . Los resultados obtenidos para el RB5 sugieren la participación de iones Fe^{4+} a pH cercano al neutro influenciados por la formación de biscomplejos férricos de 1,2-DHBs. También hay evidencia de la formación de Fe^{4+} a valores de pH básicos. La nula evidencia de radicales $\text{O}_2\cdot^-/\text{HO}_2\cdot$ en todos los sistemas

analizados podría estar relacionada a las reacciones adicionales y paralelas que involucran la producción o desactivación de estos radicales. La producción de $^1\text{O}_2$ no está influenciada por los 1,2-DHBs y el pH de los sistemas.

No existe evidencia relacionada al efecto del tipo de sustituyente en los 1,2-DHBs con el tipo de especie oxidante producida. Sin embargo, se observa una relación entre el tipo de especie oxidante producida con el valor de pH del medio. El tipo de sustituyente afecta la cantidad de las especies oxidantes producidas y la ruta principal por la que estas son producidas.



REFERENCIAS.

1. Halliwell, B., *Drug Antioxidant Effects*. *Drugs*, 2012. **42**(4): p. 569-605.
2. Murrant, C.L. and M.B. Reid, *Detection of reactive oxygen and reactive nitrogen species in skeletal muscle*. *Microscopy Research and Technique*, 2001. **55**(4): p. 236-248.
3. Pardini, R.S., *Toxicity of oxygen from naturally occurring redox-active pro-oxidants*. *Archives of Insect Biochemistry and Physiology*, 1995. **29**(2): p. 101-118.
4. Fenton, H.J.H., *LXXIII.-Oxidation of tartaric acid in presence of iron*. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 1894. **65**(0): p. 899-910.
5. Haber, F. and J. Weiss, *Über die Katalyse des Hydroperoxydes*. *Naturwissenschaften*, 1932. **20**(51): p. 948-950.
6. Brillas, E., I. Sirés, and M.A. Oturan, *Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry*. *Chemical Reviews*, 2009. **109**(12): p. 6570-6631.
7. Gökkuş, Ö. and M. Oğuz, *Investigation of color and COD removal by Fenton reagent from aqueous solutions containing acid and reactive dyestuffs*. *Desalination and Water Treatment*, 2011. **26**(1-3): p. 160-164.
8. Barb, W.G., et al., *Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I.- The ferrous ion reaction*. *Transactions of the Faraday Society*, 1951. **47**(0): p. 462-500.
9. Flynn, C.M., *Hydrolysis of inorganic iron(III) salts*. *Chemical Reviews*, 1984. **84**(1): p. 31-41.
10. Gallard, H., J. de Laat, and B. Legube, *Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by Fe-II/H₂O₂. Mechanisms and simulation*. *New Journal of chemistry*, 1998. **22**(3): p. 263-268.
11. Pignatello, J.J., D. Liu, and P. Huston, *Evidence for an Additional Oxidant in the Photoassisted Fenton Reaction*. *Environmental Science & Technology*, 1999. **33**(11): p. 1832-1839.
12. Ensing, B., F. Buda, and E.J. Baerends, *Fenton-like Chemistry in Water: Oxidation Catalysis by Fe(III) and H₂O₂*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2003. **107**(30): p. 5722-5731.
13. Contreras, D., J. Freer, and J. Rodríguez, *Veratryl alcohol degradation by a catechol-driven Fenton reaction as lignin oxidation by brown-rot fungi model*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2006. **57**(1): p. 63-68.
14. Pignatello, J.J., E. Oliveros, and A. MacKay, *Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry*. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2006. **36**(1): p. 1-84.
15. Wells, C.F. and M.A. Salam, *Hydrolysis of Ferrous Ions : a Kinetic Method for the Determination of the Fe(II) Species*. *Nature*, 1965. **205**(4972): p. 690-692.
16. Moffett, J.W. and R.G. Zika, *Reaction kinetics of hydrogen peroxide with copper and iron in seawater*. *Environmental Science & Technology*, 1987. **21**(8): p. 804-810.
17. Szulbiński, W., *Fenton Reaction of Iron Chelates Involving Polyazacyclononane: The Ligand Structure Effect*. *Polish Journal of Chemistry*, 2000. **74**(1): p. 109-124.
18. Remucal, C. and D. Sedlak, *The role of iron coordination in the production of reactive oxidants from ferrous iron oxidation by oxygen and hydrogen peroxide*. *Aquatic redox chemistry*, 2011. **1071**: p. 177-197.

19. Mwebi, N.O., *Fenton & Fenton-like Reactions: The Nature of Oxidizing Intermediates Involved*. 2005.
20. Morgan, B. and O. Lahav, *The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O₂ in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic description*. *Chemosphere*, 2007. **68**(11): p. 2080-2084.
21. Chen, R. and J.J. Pignatello, *Role of Quinone Intermediates as Electron Shuttles in Fenton and Photoassisted Fenton Oxidations of Aromatic Compounds*. *Environmental Science & Technology*, 1997. **31**(8): p. 2399-2406.
22. Cadet, J., et al., *Singlet oxygen DNA damage products: formation and measurement*. *Methods in enzymology*, 2000. **319**: p. 143-153.
23. Min, D.B. and J.M. Boff, *Chemistry and Reaction of Singlet Oxygen in Foods*. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2002. **1**(2): p. 58-72.
24. Lu, C., G. Song, and J.-M. Lin, *Reactive oxygen species and their chemiluminescence-detection methods*. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2006. **25**(10): p. 985-995.
25. Agnez-Lima, L.F., et al., *DNA damage by singlet oxygen and cellular protective mechanisms*. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 2012. **751**(1): p. 15-28.
26. Bray, W.C. and M.H. Gorin, *FERRYL ION, A COMPOUND OF TETRAVALENT IRON*. *Journal of the American Chemical Society*, 1932. **54**(5): p. 2124-2125.
27. Yamazaki, I. and L.H. Piette, *EPR spin-trapping study on the oxidizing species formed in the reaction of the ferrous ion with hydrogen peroxide*. *Journal of the American Chemical Society*, 1991. **113**(20): p. 7588-7593.
28. Bossmann, S.H., et al., *New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998. **102**(28): p. 5542-5550.
29. Jacobsen, F., J. Holcman, and K. Sehested, *Reactions of the ferryl ion with some compounds found in cloud water*. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1998. **30**(3): p. 215-221.
30. Mártire, D.O., et al., *Kinetic study of the reactions of oxoiron(IV) with aromatic substrates in aqueous solutions*. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2002. **34**(8): p. 488-494.
31. Pestovsky, O. and A. Bakac, *Reactivity of Aqueous Fe(IV) in Hydride and Hydrogen Atom Transfer Reactions*. *Journal of the American Chemical Society*, 2004. **126**(42): p. 13757-13764.
32. Freinbichler, W., et al., *Mechanistic aspects of the Fenton reaction under conditions approximated to the extracellular fluid*. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2009. **103**(1): p. 28-34.
33. He, J., et al., *Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review*. *Journal of Environmental Sciences*, 2016. **39**: p. 97-109.
34. Burns, J.M., et al., *Methods for reactive oxygen species (ROS) detection in aqueous environments*. *Aquatic Sciences*, 2012. **74**(4): p. 683-734.
35. Fernández-Castro, P., et al., *Insight on the fundamentals of advanced oxidation processes. Role and review of the determination methods of reactive oxygen species*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2015. **90**(5): p. 796-820.

36. You, Y. and W. Nam, *Designing photoluminescent molecular probes for singlet oxygen, hydroxyl radical, and iron-oxygen species*. Chemical Science, 2014. **5**(11): p. 4123-4135.
37. Mattila, H., et al., *Reactive oxygen species: Reactions and detection from photosynthetic tissues*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2015. **152, Part B**: p. 176-214.
38. Bielski, B.H.J., *REEVALUATION OF THE SPECTRAL AND KINETIC PROPERTIES OF HO₂ AND O₂- FREE RADICALS*. Photochemistry and Photobiology, 1978. **28**(4-5): p. 645-649.
39. DeRosa, M.C. and R.J. Crutchley, *Photosensitized singlet oxygen and its applications*. Coordination Chemistry Reviews, 2002. **233–234**: p. 351-371.
40. Villamena, F.A., *Molecular basis of oxidative stress: chemistry, mechanisms, and disease pathogenesis*. 2013: John Wiley & Sons.
41. Li, W., Y. Wang, and A. Irini, *Effect of pH and H₂O₂ dosage on catechol oxidation in nano-Fe₃O₄ catalyzing UV-Fenton and identification of reactive oxygen species*. Chemical Engineering Journal, 2014. **244**: p. 1-8.
42. Lee, H., et al., *pH-Dependent reactivity of oxidants formed by iron and copper-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide*. Chemosphere, 2013. **92**(6): p. 652-658.
43. Bataineh, H., O. Pestovsky, and A. Bakac, *pH-induced mechanistic changeover from hydroxyl radicals to iron(iv) in the Fenton reaction*. Chemical Science, 2012. **3**(5): p. 1594-1599.
44. Kremer, M.L., *Is OH the active Fenton intermediate in the oxidation of ethanol?* Journal of Inorganic Biochemistry, 2000. **78**(3): p. 255-257.
45. Shi, F., et al., *Controlling Iron-Catalyzed Oxidation Reactions: From Non-Selective Radical to Selective Non-Radical Reactions*. Chemistry – A European Journal, 2008. **14**(29): p. 8793-8797.
46. Strlič, M., et al., *A comparative study of several transition metals in Fenton-like reaction systems at circum-neutral pH*. Acta Chim Slov, 2003. **50**(4): p. 619-632.
47. Ivanova, I.P., et al., *Mechanism of chemiluminescence in Fenton reaction*. Journal of Biophysical Chemistry, 2012. **Vol.03No.01**: p. 4.
48. De Laat, J. and T.G. Le, *Kinetics and Modeling of the Fe(III)/H₂O₂ System in the Presence of Sulfate in Acidic Aqueous Solutions*. Environmental Science & Technology, 2005. **39**(6): p. 1811-1818.
49. Salgado, P., et al., *Fenton reaction driven by iron ligands*. Journal of the Chilean Chemical Society, 2013. **58**(4): p. 2096-2101.
50. Nam, S., V. Renganathan, and P.G. Tratnyek, *Substituent effects on azo dye oxidation by the FeIII-EDTA-H₂O₂ system*. Chemosphere, 2001. **45**(1): p. 59-65.
51. Arslan-Alaton, I., *A review of the effects of dye-assisting chemicals on advanced oxidation of reactive dyes in wastewater*. Coloration Technology, 2003. **119**(6): p. 345-353.
52. Baldrian, P., et al., *Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides*. Applied Catalysis B: Environmental, 2006. **66**(3–4): p. 258-264.
53. Contreras, D., et al., *Enhanced hydroxyl radical production by dihydroxybenzene-driven Fenton reactions: implications for wood biodegradation*. JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry, 2007. **12**(7): p. 1055-1061.

54. Romero, V., et al., *Enhancement of Fenton and photo-Fenton processes at initial circumneutral pH for the degradation of the β -blocker metoprolol*. Water Research, 2016. **88**: p. 449-457.
55. Özcan, A. and M. Gençten, *Investigation of acid red 88 oxidation in water by means of electro-Fenton method for water purification*. Chemosphere, 2016. **146**: p. 245-252.
56. Wang, C. and Y. Shih, *Degradation and detoxification of diazinon by sono-Fenton and sono-Fenton-like processes*. Separation and Purification Technology, 2015. **140**: p. 6-12.
57. Babuponnusami, A. and K. Muthukumar, *Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes*. Chemical Engineering Journal, 2012. **183**: p. 1-9.
58. Babuponnusami, A. and K. Muthukumar, *A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. **2**(1): p. 557-572.
59. Sun, Y. and 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*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1992. **40**(2): p. 322-327.
60. Kumamoto, M., et al., *Effects of pH and Metal Ions on Antioxidative Activities of Catechins*. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 2001. **65**(1): p. 126-132.
61. Zhou, L. and R.J. Elias, *Antioxidant and pro-oxidant activity of (-)-epigallocatechin-3-gallate in food emulsions: Influence of pH and phenolic concentration*. Food Chemistry, 2013. **138**(2-3): p. 1503-1509.
62. Mira, L., et al., *Interactions of Flavonoids with Iron and Copper Ions: A Mechanism for their Antioxidant Activity*. Free Radical Research, 2002. **36**(11): p. 1199-1208.
63. Gülçin, İ., *Antioxidant activity of l-adrenaline: A structure-activity insight*. Chemico-Biological Interactions, 2009. **179**(2-3): p. 71-80.
64. Graf, E., et al., *Iron-catalyzed hydroxyl radical formation. Stringent requirement for free iron coordination site*. Journal of Biological Chemistry, 1984. **259**(6): p. 3620-4.
65. Hider, R.C., et al., *Model compounds for microbial iron-transport compounds. Part I. Solution chemistry and Mossbauer study of iron(II) and iron(III) complexes from phenolic and catecholic systems*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1981(2): p. 609-622.
66. Devanur, L.D., H. Neubert, and R.C. Hider, *The fenton activity of iron(III) in the presence of deferiprone*. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2008. **97**(4): p. 1454-1467.
67. Strlič, M., et al., *Anti- and Prooxidative Properties of Gallic Acid in Fenton-Type Systems*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002. **50**(22): p. 6313-6317.
68. Kawabata, T., et al., *Iron coordination by catechol derivative antioxidants*. Biochemical Pharmacology, 1996. **51**(11): p. 1569-1577.
69. Kono, Y., et al., *Iron Chelation by Chlorogenic Acid as a Natural Antioxidant*. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 1998. **62**(1): p. 22-27.
70. Procházková, D., I. Boušová, and N. Wilhelmová, *Antioxidant and prooxidant properties of flavonoids*. Fitoterapia, 2011. **82**(4): p. 513-523.
71. Nenadis, N., H.-Y. Zhang, and M.Z. Tsimidou, *Structure-Antioxidant Activity Relationship of Ferulic Acid Derivatives: Effect of Carbon Side Chain Characteristic Groups*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003. **51**(7): p. 1874-1879.

72. Polyakov, N.E., et al., *Carotenoids as antioxidants: spin trapping EPR and optical study*. Free Radical Biology and Medicine, 2001. **31**(1): p. 43-52.
73. Andrade Jr, R.G., et al., *The antioxidant effect of tannic acid on the in vitro copper-mediated formation of free radicals*. Archives of Biochemistry and Biophysics, 2005. **437**(1): p. 1-9.
74. Terashima, M., et al., *Antioxidant activity of flavonoids evaluated with myoglobin method*. Plant Cell Reports, 2012. **31**(2): p. 291-298.
75. Qian, Y., B. Goodell, and C.C. Felix, *The effect of low molecular weight chelators on iron chelation and free radical generation as studied by ESR measurement*. Chemosphere, 2002. **48**(1): p. 21-28.
76. Maharaj, D.S., J.L. Limson, and S. Daya, *6-Hydroxymelatonin converts Fe (III) to Fe (II) and reduces iron-induced lipid peroxidation*. Life Sciences, 2003. **72**(12): p. 1367-1375.
77. Paciolla, M.D., S. Kolla, and S.A. Jansen, *The reduction of dissolved iron species by humic acid and subsequent production of reactive oxygen species*. Advances in Environmental Research, 2002. **7**(1): p. 169-178.
78. Gutteridge, J.M.C., *Hydroxyl radical formation from the auto-reduction of a ferric citrate complex*. Free Radical Biology and Medicine, 1991. **11**(4): p. 401-406.
79. Burkitt, M.J. and B.C. Gilbert, *Model Studies of the Iron-Catalysed Haber-Weiss Cycle and the Ascorbate-Driven Fenton Reaction*. Free Radical Research Communications, 1990. **10**(4-5): p. 265-280.
80. Rodriguez, J., et al., *Dihydroxybenzenes: driven Fenton reactions*. 2001.
81. Oviedo, C., et al., *Fe(III)-EDTA Complex Abatement Using a Catechol Driven Fenton Reaction Combined with A Biological Treatment*. Environmental Technology, 2004. **25**(7): p. 801-807.
82. Rodriguez, J., et al., *Degradation of recalcitrant compounds by catechol-driven Fenton reaction*. Water Science and Technology, 2004. **49**(4): p. 81-84.
83. Valenzuela, R., et al., *Copper catechol-driven Fenton reactions and their potential role in wood degradation*. International Biodeterioration & Biodegradation, 2008. **61**(4): p. 345-350.
84. Zanta, C.L.P.S., et al., *Surfactant degradation by a catechol-driven Fenton reaction*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **178**(1-3): p. 258-263.
85. Barreto, F., C.S. Santana, and A. Aguiar, *Behavior of dihydroxybenzenes and gallic acid on the Fenton-based decolorization of dyes*. Desalination and Water Treatment, 2016. **57**(1): p. 431-439.
86. Xu, J. and R.B. Jordan, *Kinetics and mechanism of the oxidation of 2,3-dihydroxybenzoic acid by iron(III)*. Inorganic Chemistry, 1988. **27**(25): p. 4563-4566.
87. Contreras, D., et al., *Chemiluminescence of the Fenton reaction and a dihydroxybenzene-driven Fenton reaction*. Inorganica Chimica Acta, 2011. **374**(1): p. 643-646.
88. Rice-Evans, C.A., N.J. Miller, and G. Paganga, *Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids*. Free Radical Biology and Medicine, 1996. **20**(7): p. 933-956.
89. Seyoum, A., K. Asres, and F.K. El-Fiky, *Structure-radical scavenging activity relationships of flavonoids*. Phytochemistry, 2006. **67**(18): p. 2058-2070.

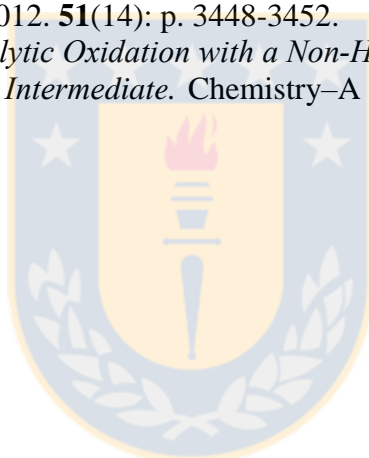
90. Shahidi, F. and P. Ambigaipalan, *Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects – A review*. Journal of Functional Foods, 2015. **18, Part B**: p. 820-897.
91. Perron, N.R. and J.L. Brumaghim, *A Review of the Antioxidant Mechanisms of Polyphenol Compounds Related to Iron Binding*. Cell Biochemistry and Biophysics, 2009. **53(2)**: p. 75-100.
92. Hider, R.C., Z.D. Liu, and H.H. Khodr, *Metal chelation of polyphenols*, in *Methods in Enzymology*. 2001, Academic Press. p. 190-203.
93. Avdeef, A., et al., *Coordination chemistry of microbial iron transport compounds. 9. Stability constants for catechol models of enterobactin*. Journal of the American Chemical Society, 1978. **100(17)**: p. 5362-5370.
94. Loomis, L.D. and K.N. Raymond, *Solution equilibria of enterobactin and metal-enterobactin complexes*. Inorganic Chemistry, 1991. **30(5)**: p. 906-911.
95. Hynes, M.J. and M.n. O'Coinceanainn, *The kinetics and mechanisms of reactions of iron(III) with caffeic acid, chlorogenic acid, sinapic acid, ferulic acid and naringin*. Journal of Inorganic Biochemistry, 2004. **98(8)**: p. 1457-1464.
96. Aguiar, A., et al., *Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro*. Química Nova, 2007. **30(3)**: p. 623.
97. Kristinová, V., et al., *Antioxidant Activity of Phenolic Acids in Lipid Oxidation Catalyzed by Different Prooxidants*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009. **57(21)**: p. 10377-10385.
98. Nichela, D.A., et al., *Iron cycling during the autocatalytic decomposition of benzoic acid derivatives by Fenton-like and photo-Fenton techniques*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **170–171**: p. 312-321.
99. Deiana, S., et al., *Phenolic Acid Redox Properties: pH Influence on Iron(III) Reduction by Caffeic Acid*. Soil Science Society of America Journal, 1995. **59(5)**: p. 1301-1307.
100. Keceli, T. and M.H. Gordon, *Ferric Ions Reduce the Antioxidant Activity of the Phenolic Fraction of Virgin Olive Oil*. Journal of Food Science, 2002. **67(3)**: p. 943-947.
101. Balla, J., T. Kiss, and R.F. Jameson, *Copper(II)-catalyzed oxidation of catechol by molecular oxygen in aqueous solution*. Inorganic Chemistry, 1992. **31(1)**: p. 58-62.
102. Danilewicz, J.C., *Review of Reaction Mechanisms of Oxygen and Proposed Intermediate Reduction Products in Wine: Central Role of Iron and Copper*. American Journal of Enology and Viticulture, 2003. **54(2)**: p. 73-85.
103. Charkoudian, L.K. and K.J. Franz, *Fe(III)-Coordination Properties of Neuromelanin Components: 5,6-Dihydroxyindole and 5,6-Dihydroxyindole-2-carboxylic Acid*. Inorganic Chemistry, 2006. **45(9)**: p. 3657-3664.
104. Chvátalová, K., et al., *Influence of dietary phenolic acids on redox status of iron: Ferrous iron autoxidation and ferric iron reduction*. Food Chemistry, 2008. **106(2)**: p. 650-660.
105. Schweigert, N., A.J.B. Zehnder, and R.I.L. Eggen, *Chemical properties of catechols and their molecular modes of toxic action in cells, from microorganisms to mammals*. Environmental Microbiology, 2001. **3(2)**: p. 81-91.
106. Jaffé, H.H., *A Reëxamination of the Hammett Equation*. Chemical Reviews, 1953. **53(2)**: p. 191-261.
107. Hansch, C., A. Leo, and R.W. Taft, *A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters*. Chemical Reviews, 1991. **91(2)**: p. 165-195.

108. Mansour, F.R. and N.D. Danielson, *Ligand exchange spectrophotometric method for the determination of mole ratio in metal complexes*. Microchemical Journal, 2012. **103**: p. 74-78.
109. Chalapathi, P.V., et al., *Catalytic and kinetic spectrophotometric method for determination of vanadium(V) by 2,3,4-trihydroxyacetophenonephenylhydrazone*. Journal of Saudi Chemical Society, 2014. **18**(6): p. 882-892.
110. Previdello, B.A.F., et al., *O pKa de indicadores ácido-base e os efeitos de sistemas coloidais*. Química Nova, 2006. **29**(3): p. 600-606.
111. Antipova, I.A., S.A. Mukha, and S.A. Medvedeva, *Determination of composition and instability constants of maltol complexes with iron(iii) ions*. Russian Chemical Bulletin, 2004. **53**(4): p. 780-784.
112. Melin, V., et al., *Reduction reactivity of catecholamines and their ability to promote a Fenton reaction*. Inorganica Chimica Acta, 2016. **453**: p. 1-7.
113. Fang, Y.F., A.P. Deng, and Y.P. Huang, *Determination of hydroxyl radical in Fenton system*. Chinese Chemical Letters, 2009. **20**(10): p. 1235-1240.
114. Toda, K., et al., *Sulfurized limonite as material for fast decomposition of organic compounds by heterogeneous Fenton reaction*. Journal of Hazardous Materials, 2014. **278**: p. 426-432.
115. Wang, L., et al., *Rapid removal of dyes under visible irradiation over activated carbon fibers supported Fe(III)-citrate at neutral pH*. Separation and Purification Technology, 2014. **122**: p. 449-455.
116. Yao, Y., et al., *Anchored iron ligands as an efficient Fenton-like catalyst for removal of dye pollutants at neutral pH*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(20): p. 8376-8384.
117. Bokare, A.D. and W. Choi, *Singlet-Oxygen Generation in Alkaline Periodate Solution*. Environmental Science & Technology, 2015. **49**(24): p. 14392-14400.
118. Coelho, C., et al., *Rates of production of hydroxyl radicals and singlet oxygen from irradiated compost*. Chemosphere, 2011. **85**(4): p. 630-636.
119. Bower, J.P. and C. Anastasio, *Measuring a 10,000-fold enhancement of singlet molecular oxygen ($^1O_2^*$) concentration on illuminated ice relative to the corresponding liquid solution*. Atmospheric Environment, 2013. **75**: p. 188-195.
120. al Housari, F., et al., *Reactive photoinduced species in estuarine waters. Characterization of hydroxyl radical, singlet oxygen and dissolved organic matter triplet state in natural oxidation processes*. Photochemical & Photobiological Sciences, 2010. **9**(1): p. 78-86.
121. Olojo, R.O., R.H. Xia, and J.J. Abramson, *Spectrophotometric and fluorometric assay of superoxide ion using 4-chloro-7-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazole*. Analytical Biochemistry, 2005. **339**(2): p. 338-344.
122. Bielski, B.H.J., G.G. Shiue, and S. Bajuk, *Reduction of nitro blue tetrazolium by CO_2 - and O_2 - radicals*. The Journal of Physical Chemistry, 1980. **84**(8): p. 830-833.
123. Maurette, M.-T., et al., *Singlet Oxygen and Superoxide: Experimental Differentiation and Analysis*. Helvetica Chimica Acta, 1983. **66**(2): p. 722-733.
124. Qin, W., et al., *Evidence for the generation of reactive oxygen species from hydroquinone and benzoquinone: Roles in arsenite oxidation*. Chemosphere, 2016. **150**: p. 71-78.

125. Anderson, D.G., et al., *Oxidation of 3,4-Dihydroxyphenylacetaldehyde, a Toxic Dopaminergic Metabolite, to a Semiquinone Radical and an ortho-Quinone*. Journal of Biological Chemistry, 2011. **286**(30): p. 26978-26986.
126. Wang, L., et al., *Design of a Highly Efficient and Wide pH Electro-Fenton Oxidation System with Molecular Oxygen Activated by Ferrous-Tetrapolyphosphate Complex*. Environmental Science & Technology, 2015. **49**(5): p. 3032-3039.
127. Tamagaki, S., K. Suzuki, and W. Tagaki, *Aromatic hydroxylation with an iron (III)-catechol-H₂O₂ system. Mechanistic implication of the role of catechol*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1989. **62**(1): p. 148-152.
128. McBryde, W.A.E., *A SPECTROPHOTOMETRIC REEXAMINATION OF THE SPECTRA AND STABILITIES OF THE IRON (III) – TIRON COMPLEXES*. Canadian Journal of Chemistry, 1964. **42**(8): p. 1917-1927.
129. Kennedy, J. and H. Powell, *Aluminium(III) and Iron(III) 1,2-Diphenolato Complexes: a Potentiometric Study*. Australian Journal of Chemistry, 1985. **38**(5): p. 659-667.
130. V. Jovanovic, S., et al., *Iron complexes of gallic acid. Antioxidant action or iron regulation?* Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1998(11): p. 2365-2370.
131. Perron, N.R., et al., *Predicting How Polyphenol Antioxidants Prevent DNA Damage by Binding to Iron*. Inorganic Chemistry, 2008. **47**(14): p. 6153-6161.
132. Jewett, S.L., S. Egging, and L. Geller, *Novel method to examine the formation of unstable 2:1 and 3:1 complexes of catecholamines and iron(III)*. Journal of Inorganic Biochemistry, 1997. **66**(3): p. 165-173.
133. Gerard, C., H. Chehhal, and R.P. Hugel, *Complexes of iron(III) with ligands of biological interest: dopamine and 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid*. Polyhedron, 1994. **13**(4): p. 541-597.
134. Mentasti, E., E. Pelizzetti, and G. Saini, *Reactions between iron(III) and catechol (o-dihydroxybenzene). Part II. Equilibria and kinetics of the redox reaction in aqueous acid solution*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1973(23): p. 2609-2614.
135. Linert, W., R.F. Jameson, and E. Herlinger, *Complex formation followed by internal electron transfer: the reaction between L-dopa and iron(III)*. Inorganica Chimica Acta, 1991. **187**(2): p. 239-247.
136. Muñoz, J.L., et al., *Calculating molar absorptivities for quinones: Application to the measurement of tyrosinase activity*. Analytical Biochemistry, 2006. **351**(1): p. 128-138.
137. Hider, R.C., et al., *Model compounds for microbial iron-transport compounds. Part IV. Further solution chemistry and Mössbauer studies on iron(II) and iron(III) catechol complexes*. Inorganica Chimica Acta, 1983. **80**: p. 51-56.
138. Powell, H. and M. Taylor, *Interactions of iron(II) and iron(III) with gallic acid and its homologues: a potentiometric and spectrophotometric study*. Australian Journal of Chemistry, 1982. **35**(4): p. 739-756.
139. van Wilderen, L.J.G.W., C.N. Lincoln, and J.J. van Thor, *Modelling Multi-Pulse Population Dynamics from Ultrafast Spectroscopy*. PLoS ONE, 2011. **6**(3): p. e17373.
140. Ishida, T., H. Tanaka, and K. Horiike, *Quantitative Structure-Activity Relationship for the Cleavage of C3/C4-Substituted Catechols by a Prototypal Extradiol Catechol Dioxygenase with Broad Substrate Specificity*. Journal of Biochemistry, 2004. **135**(6): p. 721-730.

141. Hynes, M.J. and M.n. Ó Coinceanainn, *The kinetics and mechanisms of the reaction of iron(III) with gallic acid, gallic acid methyl ester and catechin*. Journal of Inorganic Biochemistry, 2001. **85**(2–3): p. 131-142.
142. Ryan, P. and M.J. Hynes, *The kinetics and mechanisms of the complex formation and antioxidant behaviour of the polyphenols EGCg and ECG with iron(III)*. Journal of Inorganic Biochemistry, 2007. **101**(4): p. 585-593.
143. Ryan, P. and M.J. Hynes, *The kinetics and mechanisms of the reactions of iron(III) with quercetin and morin*. Journal of Inorganic Biochemistry, 2008. **102**(1): p. 127-136.
144. Li, H., et al., *Formation of environmentally persistent free radicals as the mechanism for reduced catechol degradation on hematite-silica surface under UV irradiation*. Environmental Pollution, 2014. **188**: p. 153-158.
145. Friedrich, L.C., et al., *Mechanistic implications of zinc(II) ions on the degradation of phenol by the fenton reaction*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2012. **23**: p. 1372-1377.
146. Kaim, W. and B. Schwederski, *Cooperation of metals with electroactive ligands of biochemical relevance: Beyond metalloporphyrins*. Pure and applied chemistry, 2004. **76**(2): p. 351-364.
147. Kaim, W. and B. Schwederski, *Non-innocent ligands in bioinorganic chemistry—An overview*. Coordination Chemistry Reviews, 2010. **254**(13–14): p. 1580-1588.
148. Sullivan, A.B. and G.F. Reynolds, *Substituent effects on the rate of decay of p-benzoquinone anion radicals*. The Journal of Physical Chemistry, 1976. **80**(24): p. 2671-2674.
149. Aguiar, A. and A. Ferraz, *Fe³⁺- and Cu²⁺-reduction by phenol derivatives associated with Azure B degradation in Fenton-like reactions*. Chemosphere, 2007. **66**(5): p. 947-954.
150. Nelson, M.J., *Catecholate complexes of ferric soybean lipoxygenase 1*. Biochemistry, 1988. **27**(12): p. 4273-4278.
151. Lindsey, M.E. and M.A. Tarr, *Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide*. Chemosphere, 2000. **41**(3): p. 409-417.
152. Winterbourn, C.C., *Proceedings of the International Congress of Toxicology - VII Toxicity of iron and hydrogen peroxide: the Fenton reaction*. Toxicology Letters, 1995. **82**: p. 969-974.
153. MacManus-Spencer, L.A. and K. McNeill, *Quantification of Singlet Oxygen Production in the Reaction of Superoxide with Hydrogen Peroxide Using a Selective Chemiluminescent Probe*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(25): p. 8954-8955.
154. Mártire, D.O., S.E. Braslavsky, and N.A. García, *Sensitized photo-oxidation of dihydroxybenzenes and chlorinated derivatives. A kinetic study*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1991. **61**(1): p. 113-124.
155. Tratnyek, P.G. and J. Hoigne, *Oxidation of substituted phenols in the environment: a QSAR analysis of rate constants for reaction with singlet oxygen*. Environmental Science & Technology, 1991. **25**(9): p. 1596-1604.
156. Kalyanaraman, B., C.C. Felix, and R.C. Sealy, *Semiquinone anion radicals of catechol(amine)s, catechol estrogens, and their metal ion complexes*. Environmental Health Perspectives, 1985. **64**: p. 185-198.

157. Forman, J.H. and J. Kennedy, *Superoxide production and electron transport in mitochondrial oxidation of dihydroorotic acid*. Journal of Biological Chemistry, 1975. **250**(11): p. 4322-6.
158. Greenstock, C.L. and G.W. Ruddock, *Determination of superoxide (O_2^-) radical anion reaction rates using pulse radiolysis*. International Journal for Radiation Physics and Chemistry, 1976. **8**(3): p. 367-369.
159. Dong, H., et al., *Promoted discoloration of methyl orange in $H_2O_2/Fe(III)$ Fenton system: Effects of gallic acid on iron cycling*. Separation and Purification Technology, 2016. **171**: p. 144-150.
160. Neumann, C.C.M., et al., *Performance of silver nanoparticles in the catalysis of the oxygen reduction reaction in neutral media: Efficiency limitation due to hydrogen peroxide escape*. Nano Research, 2013. **6**(7): p. 511-524.
161. Wang, Y., et al., *Insights into the generation of high-valent copper-oxo species in ligand-modulated catalytic system for oxidizing organic pollutants*. Chemical Engineering Journal, 2016. **304**: p. 1000-1008.
162. Hitomi, Y., et al., *An Iron(III)-Monoamidate Complex Catalyst for Selective Hydroxylation of Alkane C-H Bonds with Hydrogen Peroxide*. Angewandte Chemie International Edition, 2012. **51**(14): p. 3448-3452.
163. Roelfes, G., et al., *Catalytic Oxidation with a Non-Heme Iron Complex That Generates a Low-Spin $Fe(III)OOH$ Intermediate*. Chemistry—A European Journal, 2000. **6**(12): p. 2152-2159.



ANEXO.

1. Efecto de sustituyentes sobre reacciones químicas.

En 1935 Louis Hammett comenzó a presentar trabajos en donde relacionó y cuantificó los efectos de sustituyentes sobre un centro de reacción, como un anillo bencénico[1-3]. En estos estudios Hammett sugirió que las constantes de acidez del ácido benzoico, con sustituyentes en posición “meta” y “para” del anillo bencénico, podría ser usado para cuantificar el efecto electrónico de los sustituyentes en otras reacciones o equilibrios similares. Hammett propuso la ecuación A.1 llamada ecuación de Hammett.

$$\log(k_X/k_O) = \sigma_X \rho \quad (\text{A.1})$$

En la ecuación A.1 k_O es la constante de acidez del compuesto de referencia (no sustituido), k_X es la constante de acidez del compuesto sustituido en posición meta o para (k_X y k_O pueden ser reemplazadas por constantes de equilibrio, K), σ_X es una constante característica de cada sustituyente, y ρ es una constante que intenta medir la sensibilidad de la reacción a los efectos electrónicos, independiente del sustituyente. La constante σ_X puede tomar valores positivos si el sustituyente es sustractor de densidad electrónica (SSDE), mientras que toma valores negativos cuando el sustituyente es dador de densidad electrónica (SDDE). La constante ρ es quizás el parámetro más importante de la ecuación de Hammett, dando información acerca del mecanismo por el cual la reacción bajo estudio ocurre. La constante ρ puede tomar distintos valores[4-6]:

- Cuando $\rho > 1$, la reacción bajo estudio es más sensible a los sustituyentes que el compuesto de referencia (no sustituido), durante la cual una carga negativa se forma (en la formación de un estado de transición o en el paso limitante de velocidad de la reacción).
- Cuando $0 < \rho < 1$, la reacción es menos sensible a los sustituyentes que el compuesto de referencia (no sustituido), pero una carga negativa aún así se puede formar.
- Cuando $\rho = 0$ la reacción no muestra efectos del sustituyente.
- Cuando $\rho < 0$, en la reacción se forma una carga positiva (en la formación de un estado de transición o en el paso limitante de velocidad de la reacción).

1.1. Desviación de la ecuación de Hammett.

Para obtener y analizar los valores de ρ de una reacción es necesario graficar el $\log(k_X/k_O)$ versus los parámetros de Hammett (σ_m y σ_p), generalmente obteniendo una relación lineal. Cuando esta relación lineal no se alcanza, entonces ocurre una desviación de la ecuación de Hammett, desde la cual también es posible obtener información importante del proceso en estudio. Las dos principales desviaciones son:

Desviación cóncava hacia abajo: existen en literatura variados ejemplos de estas desviaciones[7-10] La explicación más aceptada para este comportamiento es que ocurre un cambio en el paso limitante de la velocidad de reacción en estudio[4, 10, 11].

Desviación cóncava hacia arriba: este tipo de desviaciones también es posible encontrarlas en bibliografía[12-16]. Se ha propuesto que este comportamiento ocurre debido a un cambio en el mecanismo de reacción[4, 10, 11].



2. Cinética de formación y decaimiento de los monocomplejos férricos de 1,2-DHBs.

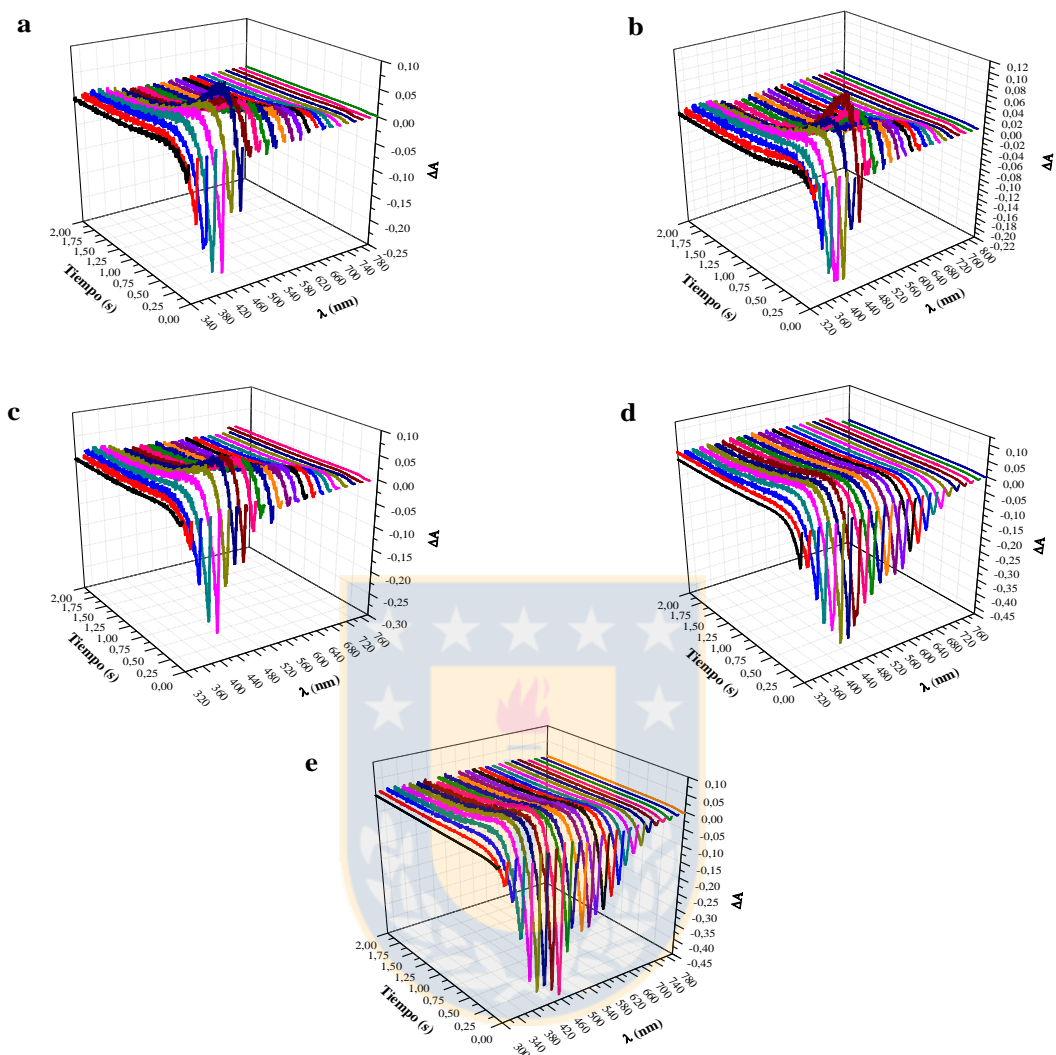


Figura A.1. Perfiles cinéticos obtenidos para la mezcla a pH 3.0 de 1.0×10^{-4} mol/L de Fe^{3+} y 1.0×10^{-2} mol/L de a) 4-tert-butylcatecol, b) 4-metilcatecol, c) catecol, d) ácido 3,4-dihidroxibenzoico y e) 3,4-dihidroxibenzonitrilo. Fuente: Elaboración propia.

3. Reducción de Fe^{3+} en complejos férricos de 1,2-DHBs.

Tabla A.1. Constantes de velocidad de reducción de Fe^{3+} (k_{red}) por los 1,2-DHBs.

1,2-dihidroxibencenos	$k_{\text{red}} \times 10^{-2} \text{ (min}^{-1}\text{)}$		
	pH= 1.0	pH= 3.0	pH= 5.0
4-tert-butilcatechol	2.67 ± 0.12	4.46 ± 0.17	0.99 ± 0.04
4-metilcatecol	2.73 ± 0.14	3.79 ± 0.13	0.87 ± 0.03
Catecol	2.18 ± 0.19	3.29 ± 0.17	0.51 ± 0.05
Ácido 3,4-dihidroxibenzoico	1.01 ± 0.17	1.65 ± 0.15	0.19 ± 0.03
3,4-dihidroxibenzonitrilo	0.84 ± 0.14	1.05 ± 0.20	0.09 ± 0.02

Fuente: Elaboración propia.

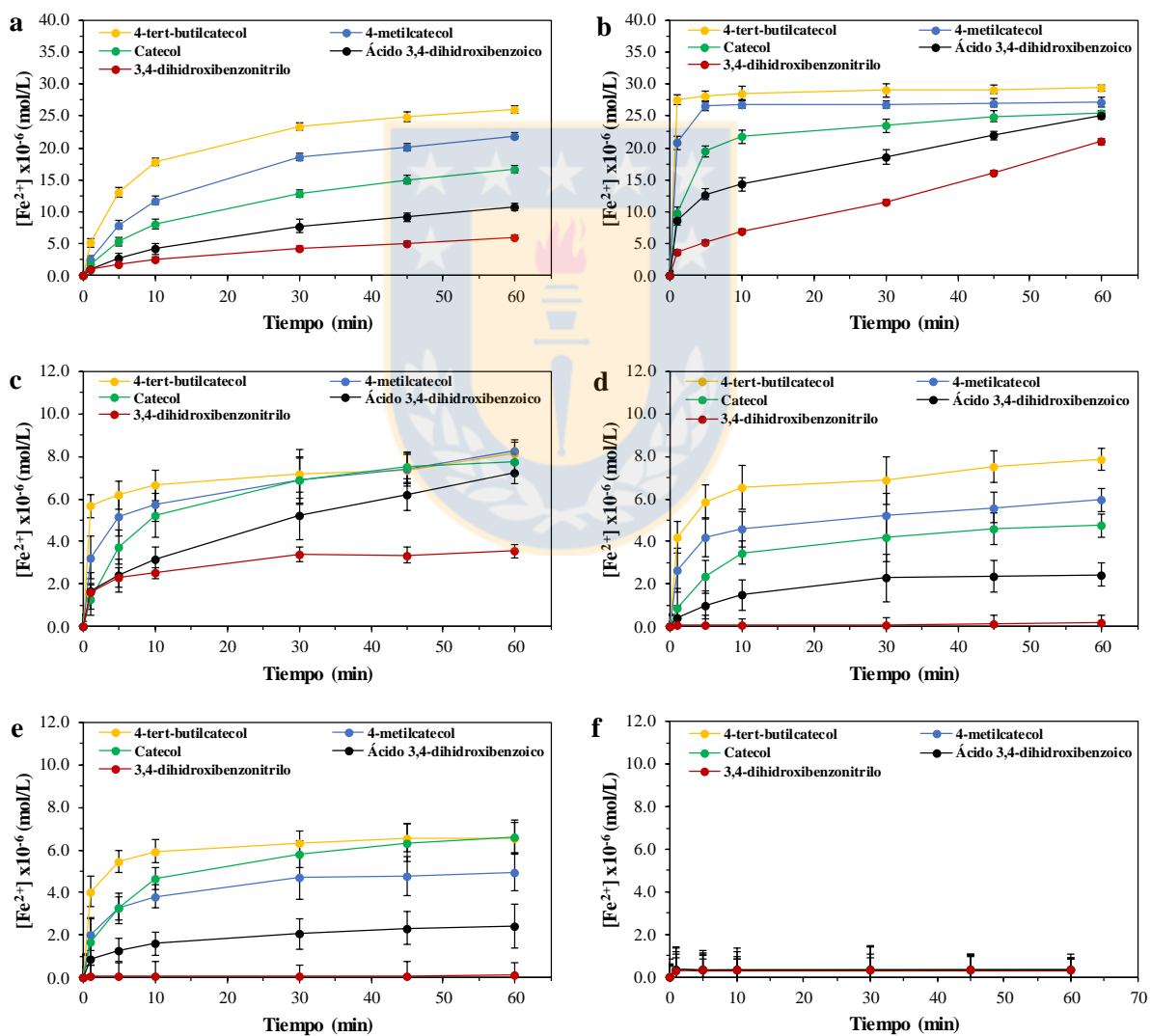


Figura A.2. Perfiles cinéticos de reducción de Fe^{3+} para cada 1,2-DHB realizados a pH a) 1.0, b) 3.0, c) 5.0, d) 7.0, e) 9.0 y f) 11.0. Fuente: Elaboración propia.

4. Determinación de radicales •OH por la formación de DAPN.

Tabla A.2. Constantes de velocidad de producción de radicales •OH.

1,2-DHB	k _{•OH} sistemas Fenton x10 ⁻³ (min ⁻¹)			k _{•OH} sistemas tipo Fenton x10 ⁻³ (min ⁻¹)		
	pH= 1.0	pH= 3.0	pH= 5.0	pH= 1.0	pH= 3.0	pH= 5.0
Sin 1,2-DHB	4.20 ± 0.22	12.2 ± 0.15	1.03 ± 0.21	0.92 ± 0.07	1.38 ± 0.10	0.63 ± 0.08
4-TC	10.21 ± 0.30	19.8 ± 0.22	6.97 ± 0.39	4.24 ± 0.21	7.14 ± 0.20	2.93 ± 0.14
4-MC	9.82 ± 0.27	18.6 ± 0.19	6.42 ± 0.12	3.00 ± 0.13	5.21 ± 0.16	2.05 ± 0.08
CAT	8.54 ± 0.31	16.9 ± 0.24	5.12 ± 0.26	1.35 ± 0.18	2.52 ± 0.20	0.81 ± 0.14
4-COOH	5.68 ± 0.23	10.9 ± 0.19	2.39 ± 0.18	3.42 ± 0.12	5.96 ± 0.19	2.30 ± 0.13
4-CN	4.93 ± 0.26	7.90 ± 0.15	1.52 ± 0.31	4.76 ± 0.15	8.10 ± 0.19	3.24 ± 0.15

Fuente: Elaboración propia.



5. Determinación de $^1\text{O}_2$ por la reacción con alcohol furfurílico.

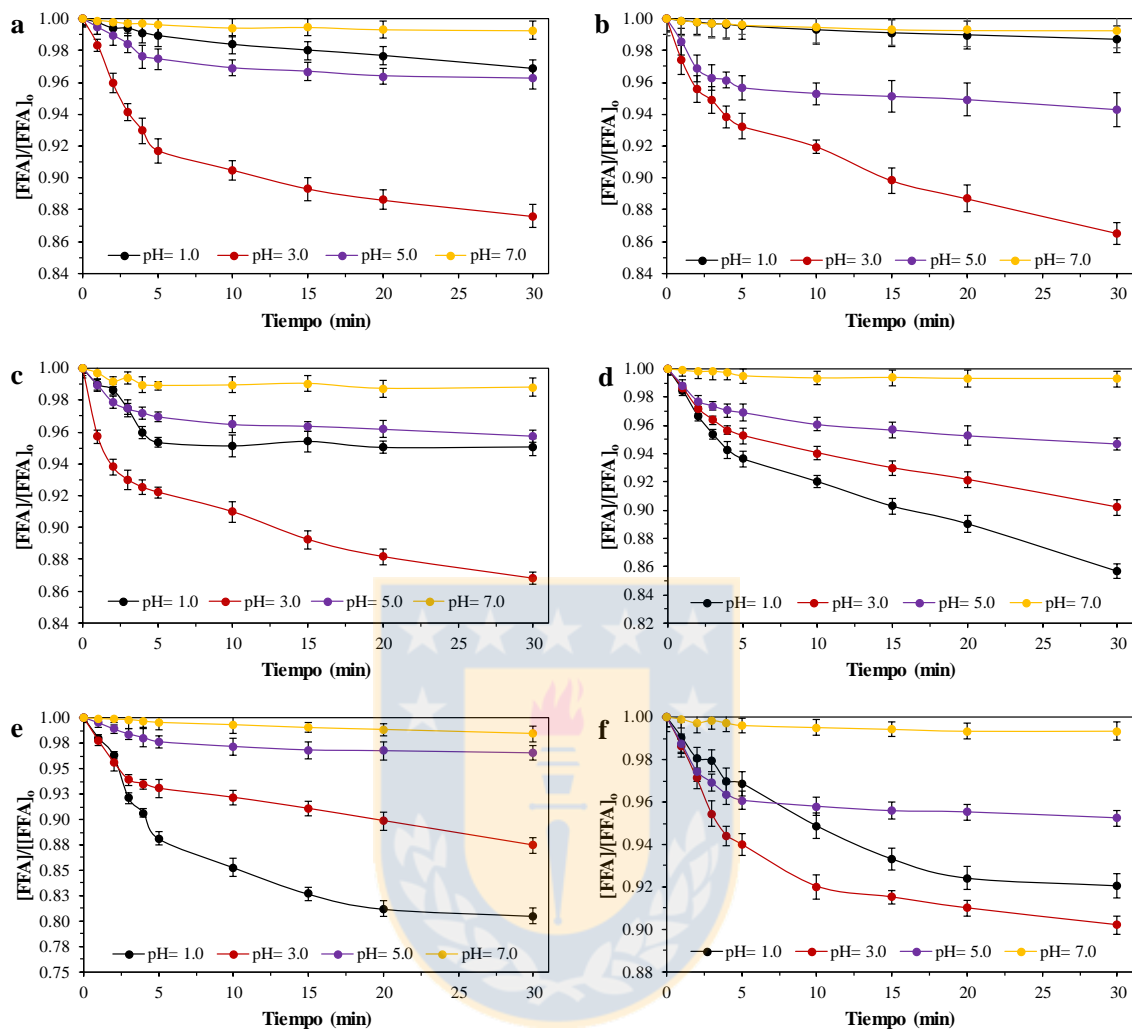


Figura A.3. Perfiles de descomposición de FFA por sistemas Fenton a distintos pH conducidos por a) 3,4-dihidroxibenzonitrilo, b) 4-tert-butylcatecol, c) 4-metilcatecol, d) catecol, e) ácido 3,4-dihidroxibenzoico y f) Sin 1,2-DHB. Fuente: Elaboración propia.

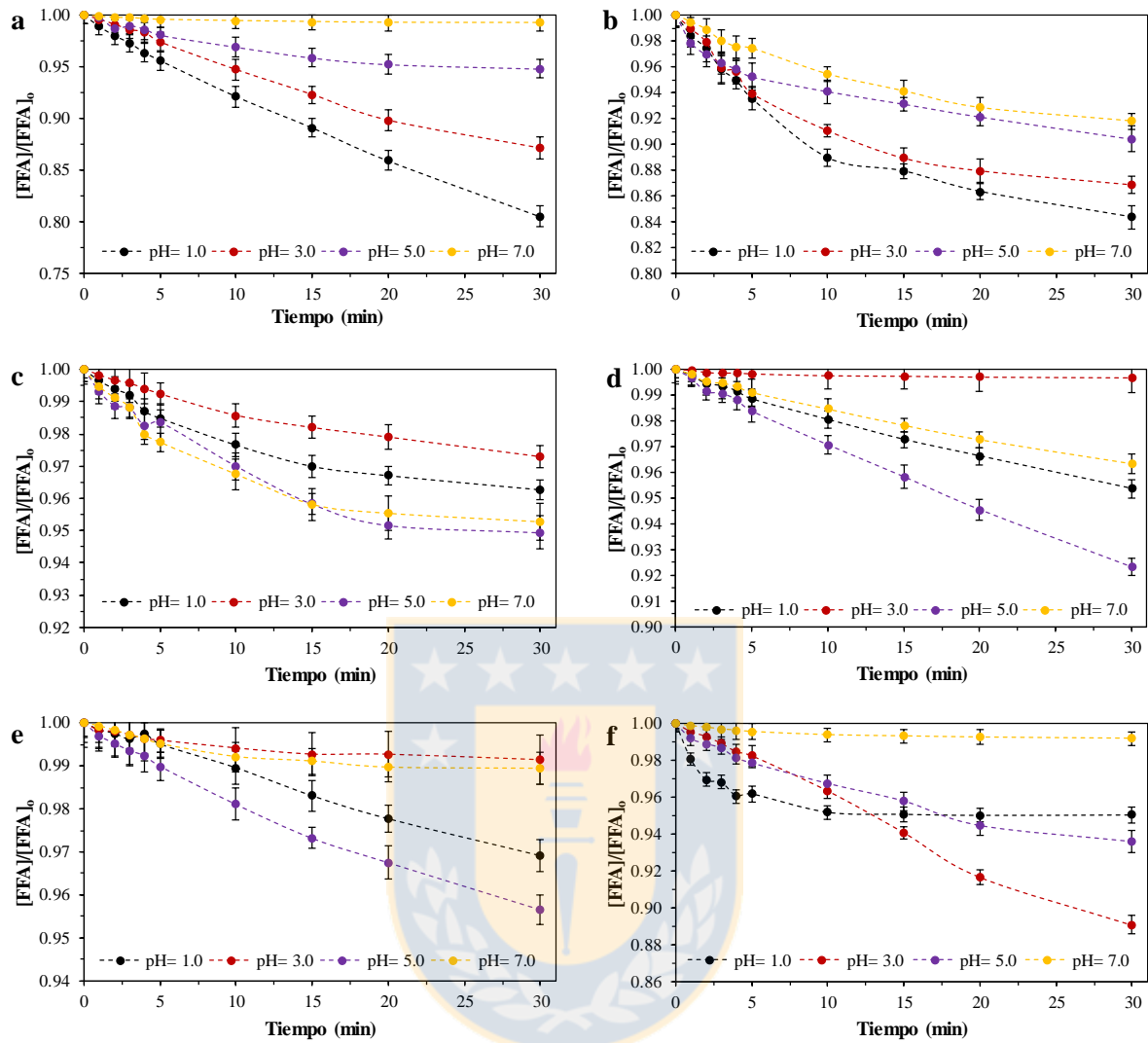


Figura A.4. Perfiles de descomposición de FFA por sistemas tipo Fenton a distintos pH conducidos por a) Sin 1,2-DHB, b) 4-tert-butylcatecol, c) 4-metilcatecol, d) catecol, e) ácido 3,4-dihidroxibenzoico y f) 3,4-dihidroxibenzonitrilo. Fuente: Elaboración propia.

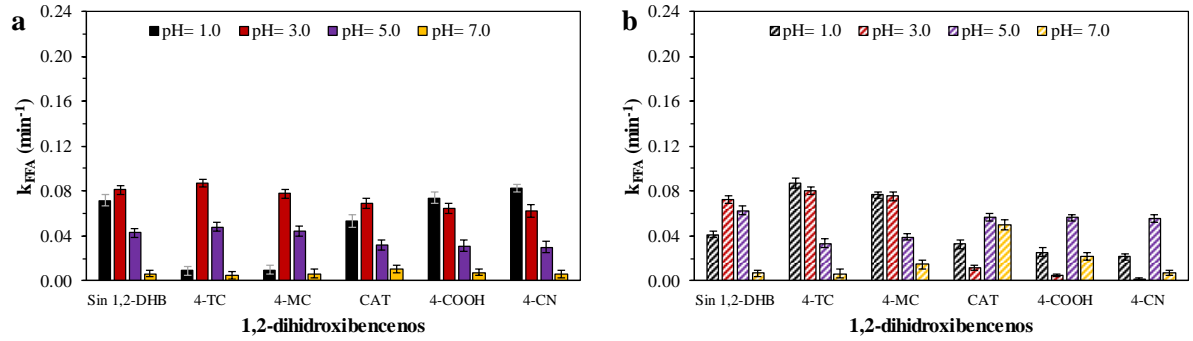


Figura A.5. Constantes de velocidad de descomposición de FFA (k_{FFA}) para sistemas Fenton (a) y sistemas tipo Fenton (b) a distintos pH y conducidos por los diferentes 1,2-DHBs. Fuente: Elaboración propia.

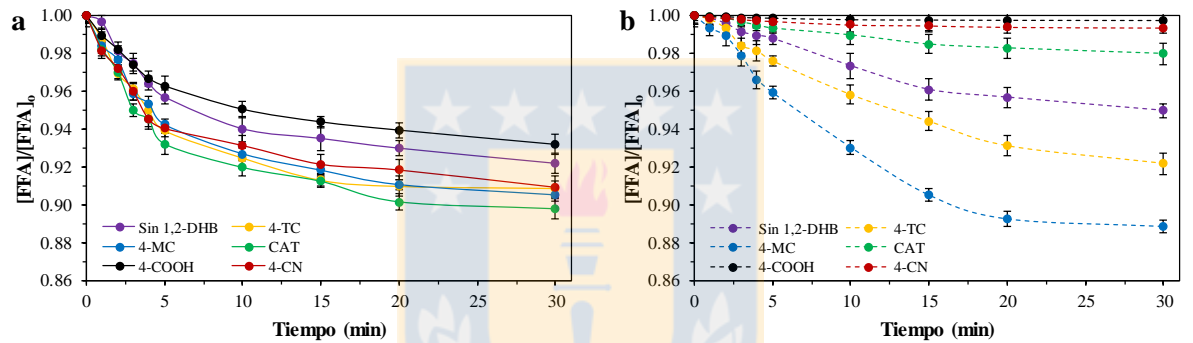


Figura A.6. Perfiles de decaimiento de FFA para la determinación de ¹O₂ a pH 3.0 para los 1,2-DHBs en presencia de 2-propanol. Fuente: Elaboración propia.

BIBLIOGRAFÍA ANEXO

1. Hammett, L.P., Some Relations between Reaction Rates and Equilibrium Constants. *Chemical Reviews*, 1935. 17(1): p. 125-136.
2. Hammett, L.P., The Effect of Structure upon the Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 1937. 59(1): p. 96-103.
3. Hammett, L.P., Linear free energy relationships in rate and equilibrium phenomena. *Transactions of the Faraday Society*, 1938. 34(0): p. 156-165.
4. Exner, O., The Hammett Equation—the Present Position, in *Advances in Linear Free Energy Relationships*, N.B. Chapman and J. Shorter, Editors. 1972, Springer US: Boston, MA. p. 1-69.
5. Peres, J.A., J.R. Domínguez, and J. Beltran-Heredia, Reaction of phenolic acids with Fenton-generated hydroxyl radicals: Hammett correlation. *Desalination*, 2010. 252(1–3): p. 167-171.
6. Anslyn, Eric V., and Dennis A. Dougherty. *Modern physical organic chemistry*. University Science Books, 2006.
7. Hart, H. and E.A. Sedor, Mechanism of cyclodehydration of 2-phenyltriarylcarbinols. *Journal of the American Chemical Society*, 1967. 89(10): p. 2342-2347.
8. Hoffmann, J., et al., Kinetics of hydrolysis of substituted salicylideneanilines. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1970. 35(5): p. 1387-1398.
9. Geraldo, D., et al., Volcano correlations between formal potential and Hammett parameters of substituted cobalt phthalocyanines and their activity for hydrazine electro-oxidation. *Electrochemistry Communications*, 2002. 4(2): p. 182-187.
10. Um, I.-H., et al., Reinterpretation of Curved Hammett Plots in Reaction of Nucleophiles with Aryl Benzoates: Change in Rate-Determining Step or Mechanism versus Ground-State Stabilization. *The Journal of Organic Chemistry*, 2002. 67(24): p. 8475-8480.

11. Schreck, J.O., Nonlinear Hammett relationships. *Journal of Chemical Education*, 1971. 48(2): p. 103.
12. Swain, C.G. and W.P. Langsdorf, Concerted Displacement Reactions. VI. m- and p-Substituent Effects as Evidence for a Unity of Mechanism in Organic Halide Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 1951. 73(6): p. 2813-2819.
13. Fuchs, R. and A. Nisbet, Solvent Effects in the Reaction of p-Substituted- α -chlorotoluenes with Thiosulfate. The Relationship of ρ and Dielectric Constant. *Journal of the American Chemical Society*, 1959. 81(10): p. 2371-2373.
14. Fuchs, R. and D.M. Carlton, Substituent Effects in the Solvolysis and Thiosulfate Reactions of 3-, 4- and 3,5-Substituted -Chlorotoluenes. *Journal of the American Chemical Society*, 1963. 85(1): p. 104-107.
15. Hancock, C.K. and J.P. Idoux, Quantitative solubility-structure relations for some meta- and para-substituted benzoic acids in p-dioxane and tetrahydrofuran. *The Journal of Organic Chemistry*, 1967. 32(6): p. 1931-1934.
16. Meenakshisundaram, S. and R. Sockalingam, Nonlinear hammett relationships in the reaction of peroxomonosulfate anion (HOOSO_3^-) with meta- and para-substituted anilines in alkaline medium. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 2001. 66(6): p. 897-911.