

EFFECTO DE LA PRESENCIA DE COMPUESTOS ORGANICOS EN LA CINÉTICA DE OXIDACION DE Fe(II)

J.M. Santana Casiano, M. González Dávila y M.J. Rodríguez
Departamento de Química. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.
35002 Las Palmas G.C. Las Palmas. España. Fax (34)928452922.
Magda@cicci.ulpgc.es

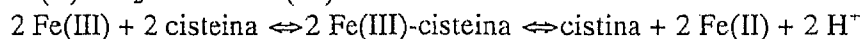
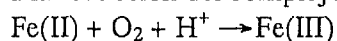
El hierro es un elemento de gran importancia biogeoquímica en el medio marino. Juega un papel esencial en la fotosíntesis, sugiriéndose que su concentración es un factor limitante en la producción fitoplanctónica de áreas de gran concentración de nutrientes en los océanos¹. El Fe(III) es la forma termodinámicamente estable en aguas óxicas, aunque en aguas superficiales se producen una serie de procesos que reducen el Fe(III) a Fe(II)². Este Fe(II) se vuelve a oxidar a Fe(III) con un $t_{1/2}$ de unos pocos minutos³ de acuerdo con la ecuación general

$$d[\text{Fe(II)}]/dt = -k [\text{Fe(II)}][\text{O}_2][\text{OH}^-]^2$$

Esta oxidación se ve afectada por la formación de complejos inorgánicos en las aguas naturales. Dado que el Fe(II) puede formar complejos orgánicos de alta estabilidad, es de esperar que estos ligandos orgánicos afecten a su oxidación. En este trabajo se ha estudiado el efecto de la presencia de aminoácidos (alanina, ácido glutámico, cisteína) y de complejantes sintéticos (EDTA, EGTA) en la cinética de oxidación de Fe(II) en disolución de NaCl 0.7 m, en función de la concentración de ligandos (relaciones Fe(II):L 2:1 a 1:100), el pH (6 a 8), la fuerza iónica (0.2 a 1 m) y la temperatura (5 a 35°C).

La alanina y el ácido glutámico no afectan apreciablemente a la velocidad de oxidación de Fe(II) en el rango de concentración, pH, fuerza iónica y temperatura estudiados. A 25°C y NaCl 0.7 m, los resultados se ajustan a la ecuación $\log k_{\text{obs}} = -16.29 (0.16) + 2.09 (0.02) \text{ pH}$ y $\log k_{\text{obs}} = -15.26 (1.30) + 1.94 (0.18) \text{ pH}$, para la alanina y el ácido glutámico, respectivamente, mostrando una dependencia de segundo orden respecto al pH.

La oxidación de Fe(II) en presencia de cisteína a relaciones Fe(II):L inferiores a 1:10 muestra una disminución en la velocidad de oxidación de Fe(II) a pH superiores a 7.2, debido a la reducción del complejo Fe(III)-cisteína que origina un aporte de Fe(II) según



La formación del complejo de Fe(III) tiene lugar a través de un proceso de transferencia electrónico que implica al grupo tiol y produce la reducción de Fe(III) a Fe(II) y la oxidación de cisteína a cistina.

Los estudios a diferentes pH muestran que sólo cuando el Fe(II) se encuentra en exceso, se mantiene la dependencia de orden dos respecto al pH. En exceso de cisteína, la formación del complejo Fe(III)-cisteína, Fe(OH)L, estudiado hasta relaciones 1:500 en el rango de pH 6 a 8.5, se ve afectada fuertemente por variaciones en el pH del medio. La formación del complejo viene controlada además por la concentración de cisteína. Se obtiene una concentración de complejo casi-estacionaria a tiempos inferiores a 8 minutos, que disminuye conforme el pH y la concentración de cisteína aumenta.

Posteriormente a esta etapa, se produce la oxidación de este complejo a través de una cinética de primer orden. En el medio oxigenado utilizado, es posible mantener una concentración estable de dicho complejo mientras exista cisteína. Un modelo cinético que considera la especiación del Fe(II), Fe(III) y complejante en función del pH, se ha desarrollado para explicar el comportamiento observado.

El EGTA inhibe completamente la oxidación del Fe(II) en todas las condiciones experimentales. Este comportamiento indica la formación de un complejo Fe(II)-EGTA cinéticamente estable, con lo que compuestos orgánicos naturales con características similares a este ligando serían capaces de mantener en aguas superficiales oceánicas cantidades apreciables de Fe(II).

En presencia de EDTA, la oxidación se acelera. El complejo inicialmente formado Fe(II)-EDTA es oxidado a Fe(III)-EDTA, con una constante de velocidad de pseudo-primer orden observada de $k_{obs} = 4.99 \text{ min}^{-1}$, proceso que no se ve afectado por el pH en el rango estudiado de 6 a 8. El efecto de la fuerza iónica en la cinética de oxidación, corregidos los efectos salino y de solubilidad del oxígeno, viene descrito por la ecuación

$$\text{Log } k = 15.35 + 0.565 I^{1/2} - 1.388 I$$

La variación de entalpía para dicho proceso es $\Delta H = 56.5 \pm 6.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, que es la mitad de la observada para el caso de la oxidación del Fe(II) en ausencia de ligandos orgánicos. El complejo Fe(III)-EDTA es fotodegradable, generando Fe(II). Este comportamiento implicaría que en la capa fótica del océano (al igual que en medios de cultivo), el Fe(II), que es biológicamente activo, puede ser utilizado por los organismos.

PARTE EXPERIMENTAL

Las concentraciones de Fe(II) a nivel μM se determinan espectrofotométricamente utilizando el método de la 1-10 fenantrolina⁴ a 511 nm en un espectrofotómetro HP 8454 en cubetas de 10 cm de paso de luz. La reacción se realiza en un reactor termostatizable de 500 ml con tapa que dispone de 4 orificios, uno para un burbujeador de aire-CO₂, dos para los electrodos de vidrio y referencia y el cuarto para la toma de muestras. El pH se mide en escala total calibrado con buffer de TRIS-NaCl con la fuerza iónica de estudio.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J.H. Martin, S.E. Fitzwater. "Iron deficiency limits phytoplankton growth in the North-East Pacific Subarctic". *Nature*, **331** (1988) 341.
2. F.J. Millero, M. González-Dávila, J.M. Santana Casiano. "Reduction of Fe(III) with sulfite in natural waters". *J. Geophys. Res.* **100** (1995) 7235
3. F.J. Millero, S. Sotolongo, M. Izaguirre. "The oxidation kinetics of Fe(II) in seawater". *Geochim Cosmochim. Acta*, **51** (1987) 793
4. W. Sung, J.J. Morgan. "Kinetics and products of ferrous iron oxygenation in aqueous solutions". *Environ. Sci. Technol.*, **14** (1980) 561