

005716



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**APROXIMACIÓN EXPERIMENTAL Y TEÓRICA AL
ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS
CLOROFENOLES**

T E S I S

**PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS
(Fisicoquímica)**

**P R E S E N T A :
MIGUEL ÁNGEL MARTÍNEZ CARRILLO**

**Director de tesis: Dr. Thangarasu Pandiyan
Coasesor: Dr. Francisco Miguel Castro**

MÉXICO, D.F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

2002



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.


Jurado

Presidente: Dra. Guillermina Burillo Amezcua
Vocal: Dr. José Manuel Martínez Magadán
Secretario: Dr. Simón González Martínez
Primer suplente: Dra. María del Carmen Durán Domínguez
Segundo suplente: Dr. Juan Antonio Cogordán Ramírez

Sustentante:


Miguel Ángel Martínez Carrillo

Asesor:


Dr. Thangarasu Pandiyan

La dedicatoria, como todos los actos, es una práctica mágica. También puede definirse como el modo más grato y emotivo de pronunciar un nombre. Yo pronuncio su nombre, Ana María Sosa

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

AGRADECIMIENTOS

Me complace agradecer la asesoría del Dr. Thangarasu Pandiyan; gracias a su apoyo pude abordar este trabajo con entera libertad. El Dr. Pandiyan posee una gran calidad humana.

Al Dr. Miguel Castro, quien me asesoró en el trabajo teórico y me proporcionó las facilidades necesarias para realizar los cálculos. Naturalmente, extendiendo mi agradecimiento al equipo del Dr. Castro: Inés, Leticia y en especial a Julián Cruz por la ayuda con los cálculos, manejo de datos e imágenes. Son a todo dar.

A los miembros del jurado por sus comentarios y recomendaciones; en particular agradezco al Dr. Juan Antonio Cogordán, porque gracias a su crítica certera, pude abandonar el camino de las especulaciones y darle sentido a mi interpretación de resultados.

A Pablo y Santiago por soportar la parte difícil.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM y CONACyT por los apoyos otorgado a través de los proyectos IN205398 y 43845-E

Y nomás porque me caen bien a todos los compañeros del laboratorio 201, Hilda, Norma, José y la Dra. Patricia García.

Hay un solo soñador y ese soñador es cada uno de nosotros; ese soñador sueña todo el proceso cósmico, sueña toda la historia universal anterior, sueña incluso su niñez, su mocedad. Todo esto puede no haber ocurrido: en ese momento empieza a existir, empieza a soñar y es cada uno de nosotros, no *nosotros*, es *cada uno*.

J. L. Borges: Siete Noches

Alicia preguntó: —¿Quieres decirme, por favor, qué camino debo tomar?
Eso depende mucho de a dónde quieres ir —respondió el Gato.

L. Carrol: Alicia en el país de las maravillas

APROXIMACIÓN EXPERIMENTAL Y TEÓRICA AL
ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS
CLOROFENOLES

CONTENIDO

Resumen/Abstract

1. Antecedentes

1.1	Introducción	1
1.2	Fenol y clorofenoles	4
1.2.1	Comportamiento de los clorofenoles en el ambiente	5
1.2.2	Efectos del fenol y los clorofenoles sobre la salud	7
1.3	Métodos de tratamiento y eliminación de clorofenoles	8
1.3.1	Descomposición electroquímica	9
1.3.2	Procesos avanzados de oxidación	11
1.3.2.1	Fotólisis heterogénea	14
1.3.2.2	Fotólisis homogénea	16

2. Objetivos y descripción metodológica

2.1	Introducción	22
2.2	Objetivos	24
2.3	Alcances	24
2.4	Descripción de técnicas y equipos utilizados	26
2.4.1	Determinaciones electroquímicas	26
2.4.2	Fotooxidación en fase heterogénea	27
2.4.3	Fotooxidación en fase homogénea	27
2.4.4	Estudio teórico	28
2.4.5	Reactivos y materiales	28
2.4.6	Equipos	29
2.5	Descripción metodológica	29

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.	Oxidación electroquímica de los clorofenoles	
3.1	Introducción	32
3.2	Métodos electroquímicos	32
3.3	Trabajo experimental	36
3.4	Resultados y discusión	38
3.5	Conclusiones	48
4.	Oxidación fotoquímica de clorofenoles	
4.1	Introducción	50
4.2	Trabajo experimental	
	4.2.1 Oxidación fotoquímica en fase heterogénea	51
	4.2.2 Resultados y discusión	52
	4.2.3 Oxidación fotoquímica en fase homogénea	58
	4.2.4 Resultados y discusión	59
4.3	Conclusiones	61
5	Estudio teórico de los clorofenoles	
5.1	Introducción	65
5.2	Estudio Teórico	66
	5.2.1 Programas Unichem y DGauss	67
	5.2.2 Resultados y discusión	71
	5.4.3 Programa Gaussian 98	77
	5.4.4 Resultados y discusión	78
5.5	Conclusiones	84
6.	Conclusiones globales y perspectivas	
6.1	Conclusiones	86
6.2	Perspectivas	89
	Referencias	91
	Índice de tablas	99
	Índice de figuras	101
	Glosario	102

RESUMEN

Los clorofenoles son contaminantes de alta toxicidad y gran persistencia en el ambiente, resistentes incluso a los procesos convencionales de eliminación. Ambas características se han relacionado directamente con el incremento en el número de sustituyentes cloro sobre el anillo fenólico. En esta investigación, se aplican y estudia tres métodos para iniciar el análisis de la reactividad de los clorofenoles. El primero, la electrooxidación, involucra la medición de potenciales de oxidación, que contrario a lo que pudiera esperarse, son cada vez menores conforme aumenta el número de sustituyentes cloro. En el segundo método, se recurre al uso de dos procesos avanzados de oxidación usando TiO_2/UV y O_3/UV . No se observó semejanza entre los resultados de ambos procesos. Este comportamiento, se atribuye a las interferencias causadas por el O_3 y la radiación UV. Sin embargo, si es posible establecer un vínculo entre resultados de electrooxidación y los reportados para la fotooxidación de clorofenoles usando CdS/UV . En el tercer procedimiento, a través del estudio teórico realizado con el programa Gaussian 98, se obtienen los potenciales de ionización y las afinidades electrónicas de los clorofenoles. Al comparar estos parámetros con los potenciales redox, se encuentra una buena correlación cuando se utilizan electrodos que no presentan fenómenos de adsorción y/o catálisis; por ejemplo, electrodos de oro; No se observa la misma correlación cuando se utilizan electrodos de otros materiales que si presentan esos fenómenos. Este hecho explica tanto el comportamiento anómalo observado en la electrooxidación como en la fotocatalisis con CdS .

ABSTRACT

Chlorophenols are highly toxic pollutants with a grate persistence in the environment, resistant even to the conventional elimination processes. Both characteristics have directly been related to the increase in the chlorine substituents in the phenolic ring. This investigation applies and studies three methods to initiate the clorofenoles reactivity analysis. The first, electrooxidation, involves oxidation potentials measurement, that in opposition to which could be expected, diminish as the number of chlorine substituents increases. The second method make use of two advanced oxidation processes with TiO_2/UV and O_3/UV . Similarity between both processes results was not observed. This behavior is attributed to the O_3 interferences and UV radiation. Nevertheless, it is possible to establish a connection between electrooxidation results and the ones already reported for the chlorophenols fotooxidation using CdS/UV . In the third procedure, the chlorophenols ionization potentials and electronic affinities were obtained with the theoretical studies made through the Gaussian 98 program. In comparing these parameters with the redox potentials, obtained with electrodes that do not present adsorption and/or catalysis phenomena like the gold ones, good correlations are found. This correlation dissapears when electrodes of other materials, that do present these phenomena, are employed. The anomalous behavior observed in the electrooxidation and in the photocatalysis with CdS are explained therefore.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1

ANTECEDENTES

1.1 Introducción

El progreso de la humanidad se ha visto impulsado gracias a su creciente capacidad para la manipulación de los materiales. Esta habilidad de manipulación está íntimamente ligada al desarrollo de la química, la cual ha permitido explotar los recursos naturales con el objeto de disponer de más y mejores materiales que permitan satisfacer las necesidades reales o creadas de la población, particularmente en los países más industrializados. En los últimos años, la humanidad se ha percatado del hecho de que los subproductos de la creciente actividad industrial pueden tener efectos negativos no sólo a nivel local, sino más bien global. Esto es, a escala mundial, se han comenzado a percibir los efectos de la acumulación de los residuos industriales en el ambiente. El estudio de los efectos de los residuos industriales en el ambiente es necesariamente multidisciplinario y ha conducido al desarrollo de nuevas áreas de estudio como la química ambiental.

La química ambiental, surgida por la necesidad de determinar contaminantes en concentraciones muy pequeñas, por ejemplo, los compuestos orgánicos clorados en matrices complejas como suelos, aguas y tejidos animales, ha tratado de responder a las exigencias de la sociedad, cuyo interés hacia los casos de exposición a sustancias tóxicas fuera del ámbito laboral es cada vez mayor. Aunque los primeros casos de accidentes con sustancias tóxicas en el ambiente estuvieron relacionados con la presencia de sustancias inorgánicas como el plomo y el mercurio, no es sino hasta que la química ambiental puso al descubierto el papel de algunos compuestos orgánicos, particularmente los que involucraron compuestos orgánicos clorados como el dicloro difenil tricloroetano (DDT), los bifenilos policlorados y las *dioxinas*¹ que la población ha tomado mayor conciencia sobre los efectos de los contaminantes en el ambiente. Esto, a su vez, ha impulsado a los investigadores al estudio de las características, reactividad, estabilidad, toxicidad y vías de transporte de los contaminantes y residuos industriales.

Las investigaciones realizadas sobre los compuestos aromáticos clorados coinciden en que tales sustancias representan un grave riesgo para el ambiente por su gran persistencia y elevada toxicidad por lo que su eliminación es ya una necesidad. Dentro del conjunto de los compuestos aromáticos clorados, los clorofenoles constituyen uno de los grupos más simples integrado por diecinueve compuestos diferentes. Todos ellos se

¹ Bajo el nombre genérico de *dioxinas* se hace referencia a los compuestos dibenzo-*p*-dioxinas policloradas y dibenzofuranos policlorados.

encuentran disponibles comercialmente, pero destacan por sus volúmenes de producción el 2,4-diclorofenol y el pentaclorofenol².

A pesar de que se conocen de manera general las características y las propiedades químicas, físicas y toxicológicas de los clorofenoles, continúan apareciendo reportes y estudios sobre características de ellos que no se sospechaban³, así como métodos mejorados para su eliminación lo que significa que el nivel de conocimientos sobre ellos no es suficiente. De esta forma, la investigación sobre los derivados clorados del fenol no puede limitarse a la disminución de su producción, a la reducción en las descargas al ambiente y/o la remediación de los sitios contaminados. El estudio de las reacciones químicas de los clorofenoles es importante porque ayudaría a mejorar la interpretación de sus efectos en los organismos, a diseñar mejores estrategias para su tratamiento y eliminación de sitios contaminados, a trazar sus vías de transporte y a entender las reacciones químicas que sufren bajo distintas condiciones ambientales. Los clorofenoles también han sido identificados como precursores de las dioxinas y, aunque su contribución a la formación de esos compuestos sea pequeña, el estudio de las reacciones de los clorofenoles en el ambiente pueden ser utilizada como un primer paso en el estudio del comportamiento de las dioxinas en el ambiente. Dicho análisis podría ayudar a esclarecer, por ejemplo, los resultados del balance de materia a nivel mundial de las dioxinas ya que,

² Freiter (1976)

³ En 1998 un trabajador de The Dow Chemical Co. murió por envenenamiento causado por la absorción de 2,4-diclorofenol líquido. Las investigaciones señalaron que se desconocía que el 2,4-diclorofenol en forma líquida se absorbe a través de la piel de forma tan rápida que incluso una porción del cuerpo tan pequeña como una mano puede absorber cantidades letales de dicho compuesto. Véase Hogue (2000)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

de acuerdo con los análisis realizados por Brzuzy y Hites⁴⁵, la deposición de dioxinas provenientes de la atmósfera a nivel mundial es de alrededor de 12,500 kilogramos por año. Por otra parte, las estimaciones sobre las emisiones de dichas sustancias ubican su producción en alrededor de 3,000 kg/año lo que significaría, de acuerdo con dicho investigador, que o no han sido bien estimadas las cantidades depositadas o se ha subestimado su volumen de generación.

1.2 Fenol y clorofenoles

Aunque el fenol se encuentra en la naturaleza en las agujas de pino, la madera, en la orina de los herbívoros (como fenolsulfato) y en el alquitrán de hulla; la totalidad del fenol utilizado industrialmente se obtiene mediante síntesis química. El fenol es una materia prima muy importante desde el punto de vista económico ya que es punto de partida de numerosos productos como resinas fenólicas, caprolactama y bisfenol A, materiales utilizados en la manufactura de adhesivos y múltiples plásticos. Por otra parte, sus derivados clorados no se producen de manera espontánea en la naturaleza por lo que su existencia y su presencia en el ambiente es cien por ciento resultado de la actividad humana. Los clorofenoles se obtienen por cloración directa del fenol y sus usos van desde la elaboración de plaguicidas y preservadores de pieles y maderas hasta recubrimientos aislantes e intermediarios en la producción de fármacos. Los clorofenoles grado técnico obtenidos a través de dicho método, pueden estar contaminados con policlorofenoles,

⁴ Brzuzy y Hites (1996)

policlorofenoxifenoles, dibenzo-*p*-dioxinas policloradas y dibenzofuranos policlorados.

1.2.1 Comportamiento de los clorofenoles en el ambiente

La presencia del fenol y los clorofenoles en el ambiente tiene su origen, en el caso del fenol, en las descargas de agua residual de coquerías, como metabolitos de la fotólisis del benceno y clorobenceno o mediante la combustión incompleta de la gasolina y del alquitrán de hulla. Para los clorofenoles, la actividad industrial, la degradación de plaguicidas y la cloración de aguas naturales son los orígenes más comunes. Es importante señalar que la potabilización de aguas de ríos y lagos mediante cloración puede dar lugar a la formación de clorofenoles por la oxidación parcial de las macromoléculas orgánicas que forman parte de la materia orgánica presente en dichas aguas. El fenol y sus derivados se pueden incorporar fácilmente a los sistemas acuosos debido a que son solubles en diversos grados, especialmente en su forma aprótica ya que sus valores de pK_a se encuentran dentro del intervalo de valores de pH de las aguas naturales. Una vez disueltos en agua, estos compuestos químicos forman, incluso en dilución, soluciones tóxicas. La descomposición del fenol en los cuerpos de agua superficiales puede llevarse a cabo en algunos días, sin mayor problema. Los clorofenoles disueltos en agua pueden ser degradados o volatilizados al quedar expuestos a la luz solar; sin embargo algunos subproductos de la fotodegradación, las dioxinas y los dibenzofuranos, son más tóxicos que los propios clorofenoles⁵; además, su degradación en este medio también

⁵ Ho y Bolton (1998)

depende del pH y de la temperatura. Es muy importante señalar que la presencia de partículas suspendidas en medio acuoso influye notablemente en la cantidad y tipo de clorofenoles presentes en dicho medio, los clorofenoles con pocos substituyentes cloro difícilmente se fijan a las partículas, en tanto que los derivados más clorados se fijan fuertemente. Este fenómeno contribuye a elevar la concentración de clorofenoles en sistemas acuosos y aumenta la persistencia de dichos compuestos en este medio ya que se dificulta su degradación.

En el suelo, el período de descomposición del fenol es similar al del agua, aunque varía de acuerdo a la constitución de la microflora y la concentración de fenol. Las suspensiones de lodo contaminadas con fenol requieren de más tiempo porque el compuesto se adhiere con mayor fuerza en ciertos tipos de arcillas. Los clorofenoles en suelos se degradan con mucha menor facilidad porque son tóxicos para la mayoría de los microorganismos; además, la presencia de fenómenos de adsorción-desorción aumenta la persistencia de los clorofenoles en el suelo debido al fenómeno de adsorción ya descrito el cual dificulta el que sean arrastrados por el agua.

El fenol y los clorofenoles ingresan fácilmente a la atmósfera gracias a su volatilidad, la cual se incrementa con el aumento de la temperatura. En este medio también se produce la fotooxidación, la cual puede ser acelerada por las impurezas suspendidas que actúan como catalizadores. Aunque los clorofenoles ingresan fácilmente a la atmósfera, el mayor riesgo a este medio lo representa la disposición inadecuada de materiales contaminados o tratados con pentaclorofenol, pues existe el riesgo de

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

que el pentaclorofenol sea liberado, reaccione y conduzca a la generación de dioxinas.

La biodegradación del fenol es, en general, eficiente y se lleva a cabo hasta la descomposición total del fenol en dióxido de carbono, por lo que casi no existe bioacumulación de este compuesto. Sin embargo, no ocurre lo mismo con los clorofenoles. Como se ha mencionado, estas sustancias presentan una mayor toxicidad que el fenol, que se ha correlacionado inequívocamente con el incremento en el número de átomos de cloro. Aunque pueden ser degradados por ciertos microorganismos, en general, se clasifican como escasamente biodegradables por lo que pueden incorporarse a la cadena alimenticia y llegar hasta el hombre. Solamente para fines de comparación, la ATSDR⁶ en su registro de 1994 señala que el factor de bioacumulación del 2,4-diclorofenol en peces dorados es de 1.53 y en el mismo organismo, el pentaclorofenol registra un valor de 1000.

1.2.2 Efectos del fenol y los clorofenoles sobre la salud

En bajas concentraciones los clorofenoles irritan los ojos y las vías respiratorias, son fácilmente absorbidos por los pulmones, el tracto gastrointestinal y la piel. Alrededor del 80% de los clorofenoles absorbidos en bajas cantidades son expulsados por los riñones sin haber sufrido ninguna transformación. Después de que el organismo es expuesto en repetidas ocasiones a los clorofenoles se pueden alcanzar

⁶ Dirección para el Registro de Sustancias Tóxicas y Enfermedades (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR), institución perteneciente al Servicio Público de Salud de los Estados Unidos de América

dosis tóxicas cuyos efectos pueden ir desde daños a los órganos internos (en primer lugar el hígado), hasta dosis letales. Por otra parte, se sospecha que el pentaclorofenol grado técnico es carcinógeno, entre otras cosas debido a las impurezas que contiene y no se ha descartado su potencial mutágeno.

1.3 Métodos de tratamiento y eliminación de clorofenoles

Entre los procesos de tratamiento más comunes utilizados para la eliminación de contaminantes orgánicos se cuentan la incineración y la pirólisis, los tratamientos biológicos, los tratamientos químicos y los fisicoquímicos. No obstante, no todos ellos son adecuados para el tratamiento de los compuestos aromáticos clorados.

La incineración u oxidación térmica de residuos sólidos o semisólidos es una técnica efectiva para reducir la masa y el volumen de sustancias peligrosas y puede aportar el beneficio adicional de que parte del calor de combustión resultante puede ser recuperado. Sin embargo, se corre el riesgo de generar contaminantes atmosféricos entre los que destacan las dioxinas ya sea como compuestos volátiles o adsorbidas en las cenizas resultantes de la combustión. Este riesgo aumenta considerablemente al procesar compuestos aromáticos clorados.

La presencia de clorofenoles en aguas residuales presenta obstáculos a los procesos biológicos convencionales a causa de su elevada toxicidad, que afecta el desempeño de los microorganismos utilizados en dichas tecnologías. En estos casos suele recurrirse a tratamientos químicos o fisicoquímicos previos, tal como la introducción de un agente oxidante

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

que inicie la degradación del contaminante o bien su eliminación por adsorción con carbón activado. Este último es muy conocido por ser el método más difundido. El problema de estos procedimientos es que, en el primer caso, los costos del tratamiento se elevan por el gasto que implica el uso de compuestos químicos, su baja eficiencia y la generación de subproductos indeseables. En el segundo caso se tiene el problema de generación de carbón activado contaminado el cual debe recibir un tratamiento posterior.

Entre los métodos fisicoquímicos utilizados para el tratamiento de contaminantes aromáticos clorados, la descomposición electroquímica y los procesos avanzados de oxidación se perfilan como las mejores opciones de tratamiento de compuestos orgánicos clorados, debido a que, en el primer caso, se pueden degradar las moléculas hasta especies químicas de fácil tratamiento a través de método más comunes como los biológicos mientras que, en el segundo caso, se llega hasta la completa transformación de los compuestos en dióxido de carbono, iones en solución, etc.

1.3.1 Descomposición electroquímica

Los procesos de tratamiento electroquímico constituyen las técnicas fisicoquímicas más ampliamente usadas para el tratamiento de contaminantes inorgánicos, aunque también son empleados para el tratamiento de compuestos orgánicos, principalmente aquellos que son resistentes a los métodos convencionales de remediación. El uso de corriente eléctrica cuyo resultado principal sea inducir reacciones de oxidación o reducción en contaminantes orgánicos es aplicado junto con

las técnicas tradicionales porque permite transformar compuestos de elevada toxicidad en otros que pueden ser eliminados mediante tecnologías convencionales. A la transformación de compuestos de elevada toxicidad en compuestos más simples mediante corriente eléctrica se le denomina descomposición electroquímica y su uso es atractivo, no solamente por la simplicidad de los equipos utilizados sino por la alta eficiencia energética que puede significar el transformar a un contaminante orgánico cuyo tratamiento posterior sea más simple⁷.

Durante la oxidación de un compuesto orgánico, un electrón removido del último orbital molecular (OM) ocupado con electrones de la molécula tenderá a formar radicales catiónicos, los cuales son susceptibles de reaccionar y dar lugar a dímeros, ruptura de enlaces, ataques nucleofílicos o rearrreglos. De manera similar, un electrón adicionado en el transcurso de una reducción se adicionará al primer OM vacío de electrones (orbital usualmente de antienlace) y la especie aniónica resultante puede dar lugar a una gran variedad de reacciones, incluyendo el rearrreglo conformacional. En general, la oxidación electroquímica de las sustancias orgánicas conduce a la formación de intermediarios altamente reactivos los cuales producen reacciones de sustitución, adición, acoplamiento con eliminación, acoplamiento con adición o transferencias electrónicas posteriores⁸.

El tratamiento electroquímico de los clorofenoles se ha limitado a la oxidación anódica, lo que podría atribuirse al hecho de que los reportes

⁷ Savall (1995)

⁸ Rajeshwar e Ibanez (1999)

sobre la reducción electroquímica de estos compuestos no han sido satisfactorios. Por ejemplo, al introducir un cátodo de fibra de carbono en una solución de pentaclorofenol (50 ppm), los resultados indican que la reacción ocurre vía una deshalogenación secuencial con bajas eficiencias de corriente⁹. Por otra parte, en el caso de la oxidación anódica, la posible formación del radical catiónico permitiría una fácil desprotonación; las reacciones subsecuentes conducirían a la oxidación a los derivados benzoquinona y la apertura del anillo para producir ácidos tales como el ácido mucónico, el maleico y el oxálico hasta finalizar en dióxido de carbono. Este conjunto de reacciones es conocido como "mineralización". En estas reacciones el ánodo podría comportarse bien como fuente de electrones para el sustrato o electrocatalíticamente a través de la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) en su superficie¹⁰.

1.3.2 Procesos avanzados de oxidación

A finales del siglo XIX Fenton describió las propiedades oxidantes de una mezcla de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas. Posteriormente, Haber y Weiss¹¹ señalaron que la especie oxidante descubierta por Fenton era el radical hidroxilo $\cdot\text{OH}$ hasta que, finalmente, se pudo corroborar su presencia mediante espectroscopía de resonancia de espín electrónico¹². Aunque se conoce una gran cantidad de agentes oxidantes, por ejemplo, el cloro, el permanganato, el oxígeno, el ozono, etcétera; solamente el ozono y el radical hidroxilo poseen características que los convierten en candidatos para el tratamiento de contaminantes en

⁹ Schmal, van Erkel y Van Duin (1986)

¹⁰ Rajeshwar e Ibanez (1999)

¹¹ Haber y Weiss (1934)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

medio acuoso¹³. Además, su empleo no implica los riesgos asociados al uso de otros oxidantes como el flúor o el cloro. Entre estos dos agentes oxidantes, el radical hidroxilo constituye una de las mejores elecciones¹⁴, los productos de descomposición del radical hidroxilo son inocuos y, sobre todo, su capacidad oxidante es superada únicamente por la del flúor (Tabla 1.1), por lo que en años recientes se ha trabajado intensamente en el desarrollo de técnicas que permiten generar dicha especie¹⁵.

Tabla 1.1 Potenciales de oxidación de algunos de los oxidantes más comunes. Tomada de Ledon (1992)

Oxidante	Fórmula	Potencial de oxidación (voltios/ENH)
Flúor	F ₂	3.06
Radical hidroxilo	•OH	2.80
Ozono	O ₃	2.07
Persulfato	S ₂ O ₈ ²⁻	2.0
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	1.78
Radical hidroperoxilo	HO ₂ •	1.70
Permanganato	MnO ₄	1.68
Ácido hipocloroso	HClO	1.49
Cloro	Cl ₂	1.36
Dióxido de cloro	ClO ₂	1.27
Oxígeno	O ₂	1.23

ENH= Electrodo normal de hidrógeno

Los procesos avanzados de oxidación constituyen un grupo de métodos de tratamiento desarrollados para aprovechar las excelentes propiedades

¹² Lai y Piette (1979)

¹³ Peleg (1976)

¹⁴ Hoigné y Bader (1976)

¹⁵ Ollis (1993)

oxidantes del radical hidroxilo. De acuerdo con Rajeshwar e Ibanez¹⁶, dichos procesos pueden agruparse como:

1. Procesos de fotólisis en fase heterogénea. Utilizan semiconductores-catalizadores y una fuente de luz para inducir reacciones fotoquímicas en la superficie de las partículas de un catalizador.
2. Procesos de fotólisis en fase homogénea (UV/ H₂O₂, UV/ O₃, UV/ H₂O₂ O₃). Emplean luz ultravioleta y peróxido de hidrógeno, ozono o una combinación de ambos en disolución (en su mayoría acuosa), para generar el radical hidroxilo así como otros radicales.
3. Procesos de radiólisis. En este caso se utiliza una fuente de radiación (por ejemplo, rayos gamma) para producir los radicales libres.
4. Procesos de oxidación sin luz. En ellos, el radical [•]OH es generado a través de reacciones químicas, como la reacción de Fenton, ozono a pH alto o la mezcla de ozono y peróxido de hidrógeno.

Los procesos avanzados de oxidación son de interés no solamente por su aplicación al tratamiento de contaminantes, el radical [•]OH participa en los sistemas de depuración natural de contaminantes en la atmósfera por lo que su estudio es una herramienta de gran ayuda en el estudio de la química de las gotas de agua en la atmósfera y de algunos sistemas de

¹⁶ Rajeshwar e Ibanez (1999)

eliminación de contaminantes del ambiente¹⁷. En esta investigación se trabajará con los dos primeros procesos, por lo que a continuación se presenta una breve descripción de ellos.

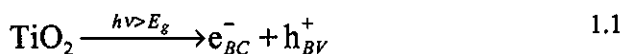
1.3.2.1 Fotólisis heterogénea.- Los procesos de oxidación avanzados en fase heterogénea utilizan un semiconductor como elemento catalítico generalmente en forma de partículas. En estas partículas tiene lugar la formación de un par electrón-hueco ($e^-—h^+$) en la interfase catalizador-solución, gracias a la interacción de fotones con los electrones de la banda de valencia del semiconductor. Este par $e^-—h^+$ es utilizado para transformar a los contaminantes reducibles u oxidables en compuestos menos tóxicos o inmovilizarlos en la superficie catalítica. Es importante señalar que los sistemas fotocatalíticos forman parte de los fenómenos fotoelectroquímicos en los que los procesos electroquímicos son inducidos por irradiación de un electrodo semiconductor.

Desde los años ochenta, se han llevado a cabo muchos estudios en torno a la capacidad de los semiconductores de oxidar compuestos orgánicos en disolución acuosa mediante el empleo de una fuente de irradiación adecuada¹⁸. La mayoría de las investigaciones han sido realizadas utilizando dióxido de titanio (TiO_2) como fotocatalizador debido al hecho de que bajo las condiciones experimentales usuales, esta sustancia es la más activa. En particular, las formas alotrópicas rutilo y anatasa del TiO_2 presentan una separación entre las bandas de valencia y conducción que requiere de tan solo 3.0 a 3.2 eV de energía lo que permite inducir

¹⁷ Atkinson (1989)

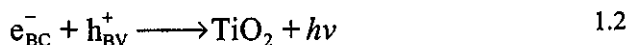
¹⁸ Barbeni *et al.* (1987) y Matthews (1987)

una transición electrónica capaz de generar el par e^-h^+ , que migra hacia la superficie del catalizador¹⁹. El proceso se puede representar mediante la siguiente ecuación:



donde E_g representa la energía de la separación entre las bandas del TiO_2 y los subíndices de las especies electrónicas fotogeneradas representan su localización ya sea en la banda de conducción o en la banda de valencia del semiconductor.

Ya en la superficie, las especies cargadas pueden recombinarse:



o inducir reacciones redox vía la transferencia de electrones hacia donadores (Red_2) y aceptores (Ox_1) de electrones. Mientras que los "agujeros" fotogenerados pueden oxidar el agua o iones OH^- adsorbidos en la superficie del semiconductor para producir radicales hidroxilo:



Los radicales hidroxilo así generados están disponibles para mineralizar o al menos iniciar la oxidación parcial de algunos de los contaminantes orgánicos presentes en solución²⁰. La descripción de los posibles mecanismos de reacción de los clorofenoles con el radical hidroxilo se describen con detalle en la siguiente sección.

¹⁹ Voinov y Augustynski (1997)

²⁰ Rajeshwar e Ibanez (1999)

1.3.2.2 Fotólisis homogénea.- Desde hace 60 años se demostró que en solución acuosa y medio básico, el ozono puede reaccionar con el ión hidróxido en un proceso en cadena que favorece la aparición del ión hidroxilo²¹. El equilibrio de la descomposición de ozono para producir radicales hidroxilo, se incrementa con el aumento de pH y, de acuerdo con Weiss²² y Tomiyasu y colaboradores²³, a ciertos valores críticos de pH, el radical hidroxilo parece ser la especie predominante. Este valor crítico depende en gran medida de la composición química de la mezcla acuosa. Sin embargo, se han encontrado otras opciones para generar el radical hidroxilo, a partir de ozono, como la combinación de ozono y luz ultravioleta a una longitud de onda, $\lambda = 254$ nm, en medio acuoso, que favorece la formación del radical hidroxilo²⁴. El ozono presenta una gran banda de absorción centrada en 260 nm con una E_{max} de $\sim 3000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. De acuerdo con la propuesta de Taube²⁵, la fotólisis del ozono da lugar a la formación de H_2O_2 según el siguiente mecanismo:



Los radicales hidroxilo serían formados a través de la reacción:



²¹ Taube y Bray (1940) y Taube (1941)

²² Weiss (1935)

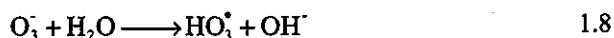
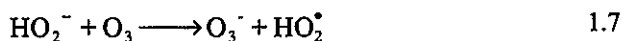
²³ Tomiyasu, Fukutomi y Gordon (1985)

²⁴ Gurol y Vatisistas (1987)

²⁵ Taube (1957)

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

o a través de la reacción del ozono con la base conjugada del peróxido de hidrógeno:



El resultado neto de la interacción del ozono con la radiación ultravioleta, según este mecanismo, es la conversión del ozono en peróxido de hidrógeno. Una forma esquemática para explicar la formación de radicales hidroxilo en solución acuosa, fue propuesta por Staehelin y Hoigné²⁶ y consiste en una secuencia de reacciones en la que los fotones UV descomponen el ozono en una molécula de oxígeno y en el radical oxígeno, a través de un mecanismo de reacción en cadena (Figura 1.1).

La oxidación de compuestos orgánicos en medio acuoso tratados con ozono y luz ultravioleta, ocurre a través de tres tipos de reacciones. La primera de ellas es la fotólisis directa, la segunda el ataque directo del ozono molecular y, finalmente, a través del ataque indirecto mediante radicales libres (principalmente el OH^\bullet). En el primer caso, se esperaría que los fotones UV provoquen la aparición de estados electrónicos excitados en las moléculas, las cuales tenderían a descomponerse en radicales o productos moleculares a través de transformaciones intramoleculares con la formación de estados intermedios con diferentes

²⁶ Staehelin y Hoigné (1985)

distribuciones electrónicas. En el segundo caso, si el ozono molecular reaccionara con alquenos, la reacción ocurriría vía una adición cíclica 1,3-dipolar a través del doble enlace C=C e involucraría la formación de un intermediario inestable conocido como “molozonido”²⁷. Esta ruta de reacción es conocida como mecanismo de Criegee.

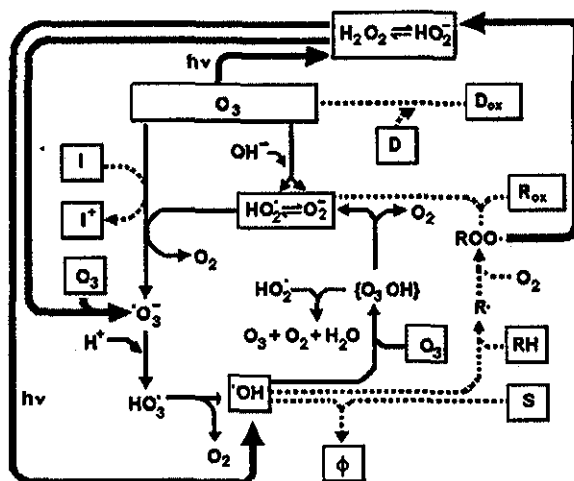


Figura 1.1 Esquema del mecanismo de descomposición del ozono en medio acuoso: las reacciones que ocurren sin irradiación en agua “pura” se muestran en línea oscura continua mientras que las reacciones adicionales que pueden ocurrir sin irradiación se muestran con una línea oscura discontinua. D es un compuesto que puede reaccionar directamente con el ozono; I es un compuesto que, cuando reacciona con el ozono vía la transferencia de electrones, produce un ion radical ozónido; RH es un promotor de la descomposición del ozono; S es un secuestrante del radical hidroxilo $^{\bullet}OH$. La propagación de la reacción en cadena puede ocurrir por la reacción del RH con el $^{\bullet}OH$ para formar el radical organoperóxido ROO^{\bullet} . La terminación de las reacciones en cadena pueden ocurrir a través de la reacción de S con $^{\bullet}OH$ para formar un radical secundario ϕ que no participa en las reacciones en cadena. El modelo de las reacciones que pueden ocurrir en sistemas O_3/UV se muestran con la línea gruesa de color claro. Tomada de Staehelin y Hoigné (1985)

²⁷ Wingrove y Caret (1984)

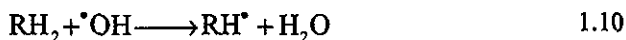
En medio acuoso (con el agua actuando como disolvente), esta ruta de reacción conduciría a la formación de aldehídos, ácidos carboxílicos, cetonas y/o dióxido de carbono. De acuerdo con la bibliografía, el carácter fuertemente electrofílico del ozono conduce el ataque del ozono molecular sobre los átomos que posean cargas negativas (N, P, O ó en los carbonos nucleofílicos).

En los compuestos aromáticos sustituidos con grupos donadores de electrones (-OH ó -NH₂), los carbonos en las posiciones *orto*- o *para*-con respecto a los grupos donadores, tendrían las densidades electrónicas más altas, por lo que el ozono tendería a atacar en estas posiciones²⁸. En la misma referencia, se indica que los compuestos aromáticos sustituidos con grupos que extraen carga (-NO₂, -Cl, -COOH), el ataque del ozono molecular ocurrirá en la posición *meta*- que se encuentra desactivada. Dejando aparte la primera vía de oxidación, si la reacción de los compuestos orgánicos en medio acuoso ocurriera únicamente a través de la segunda ruta, los compuestos alifáticos insaturados reaccionarían más rápidamente que los compuestos saturados²⁹, mientras que, en el caso de los compuestos aromáticos, los que posean grupos donadores de electrones reaccionarían más rápidamente que los que poseen grupos que extraen carga. En los compuestos aromáticos clorados, en general, se observaría que entre más clorado se encuentre el compuesto aromático, sería más difícil oxidarlo a través de esta vía³⁰. La segunda vía, la oxidación indirecta de compuestos orgánicos mediante el radical *OH, (técnica desarrollada por

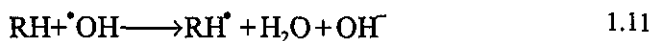
²⁸ Langalais; Reckhow y Brink (1991)

²⁹ Hoigné y Bader I (1983)

Prengle y colaboradores³¹), puede ocurrir a través de la abstracción de hidrógeno, la transferencia de electrones o la adición del radical. En la abstracción de hidrógeno, el ataque del radical hidroxilo sobre el sustrato ocurre de la siguiente forma:



Si el sustrato es un compuesto aromático, el ataque inicial del radical $\cdot\text{OH}$ tenderá a formar derivados mono-, luego di-, y finalmente trihidroxilo, o intermediarios de la quinona (ruta de adición electrofílica). Finalmente, el anillo aromático se abriría para dar lugar a aldehídos y ácidos de seis átomos de carbono, seguido de su fragmentación en derivados de tamaños más pequeños (ácido oxálico, ácido maleico, etc.). La oxidación subsecuente conducirá a la formación de ácido fórmico y dióxido de carbono. En el caso de que la reacción proceda a través de la transferencia electrónica, el mecanismo sería similar al siguiente:

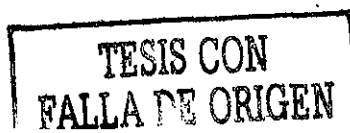


Esta ruta parece ser la vía que sigue la oxidación de compuestos en los que la abstracción de hidrógeno o la adición electrofílica puede estar inhibida por impedimento estérico o la presencia de múltiples substituyentes halógeno. Por otra parte, la adición electrofílica seguiría una ruta parecida a la descrita en la siguiente ecuación:



³⁰ Hoigné y Bader II (1983)

³¹ Garrison, Mauk y Prengle (1973)



De acuerdo con Anbar *et al*³², la reactividad de los compuestos aromáticos monosustituídos frente al radical hidroxilo muestran un comportamiento que indica que el radical reacciona con dichos compuestos electrofilicamente. En cualquier caso, los radicales secundarios formados durante el curso de las reacciones anteriores pueden reaccionar con el ozono o con otros solutos³³. También se pueden formar organoperóxidos por la reacción de los radicales orgánicos con el oxígeno.

Gracias a que el $\cdot\text{OH}$ reacciona muy rápidamente con los solutos en medio acuoso, a una velocidad cercana a sus límites de difusión y sin selectividad, el radical hidroxilo es capaz de oxidar compuestos orgánicos que difícilmente podrían tratarse por otros medios. Sin embargo, la poca selectividad hacia los solutos también implica una disminución en la eficiencia de eliminación de algún compuesto en particular. En estos casos, la cinética de cada reacción podría ser el factor dominante en la oxidación de compuestos orgánicos presentes en una mezcla de reacción. Se ha presentado un resumen con la información básica disponible en la bibliografía sobre las propiedades químicas generales del fenol y los clorofenoles, su actuación en el ambiente así como su comportamiento frente a algunos de los métodos de tratamiento que se han ensayado sobre ellos. En el siguiente capítulo se presentarán los objetivos de esta investigación, sus alcances y la descripción de los experimentos realizados sobre algunos clorofenoles elegidos como característicos de dicho conjunto de compuestos.

³² Anbar; Meyerstein y Neta (1966)

³³ Masten y Davies (1994)

2

OBJETIVOS Y DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

2.1 Introducción

El estudio de la reactividad de los compuestos aromáticos clorados es fundamental para el desarrollo de estrategias para su eliminación. Este trabajo inició con el objetivo de correlacionar las constantes de reacción de compuestos aromáticos clorados con otras constantes fisicoquímicas; la primera parte de la investigación inició con la fotólisis en fase heterogénea del 4-clorofenol, el 2,4-y el 4,4'-diclorobifenilo. El comportamiento de los compuestos analizados estuvo en concordancia con la teoría expuesta en el capítulo anterior¹. El derivado monoclorado del fenol se oxidó más rápidamente que el derivado diclorado y éste a su vez que el derivado triclorado. Sin embargo, al iniciar la segunda parte del trabajo y someter los mismos clorofenoles, más el pentaclorofenol, a la oxidación en fase homogénea con ozono y radiación ultravioleta en medio acuoso, los resultados mostraron un comportamiento diferente,

¹ Pandiyan y colaboradores (2001)

algunos de los derivados más clorados se oxidaron con mayor rapidez que los menos clorados, contradiciendo los resultados del primer experimento y en desacuerdo con el comportamiento esperado, tomando en cuenta la información bibliográfica disponible hasta ese momento. Al ser presentados en el XXXIV Congreso Mexicano de Química² fueron discutidos con la Dra. Leonor Blanco de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, quien realizó un trabajo relacionado con el tema³ y había observado un comportamiento similar en los clorofenoles mediante la técnica de oxidación electroquímica, donde los clorofenoles más sustituidos presentan potenciales de oxidación menores que los menos sustituidos.

¿Por qué una misma familia de compuestos parece exhibir dos comportamientos diferentes a la oxidación? La búsqueda de una respuesta y de la posible conexión entre los procesos de oxidación electroquímica y, avanzados de oxidación, llevó a replantear el tema de la reactividad de los clorofenoles ¿Por qué ambos procesos parecen como lo mismo y no lo mismo?⁴ Con los antecedentes expuestos en el capítulo anterior y en el contexto de los resultados obtenidos, una nueva revisión bibliográfica que incluyó a los métodos electroquímicos y la discusión presentada en torno a la reactividad de los clorofenoles, es conveniente definir cuales son los objetivos de esta investigación así como el camino que se siguió para alcanzarlos.

² Martínez-Carrillo; Pandiyan y Durán de Bazúa (1999)

³ Rodríguez-Alemán y Blanco-Jerez (1999)

⁴ Paráfrasis al título del libro de Hoffmann (1997)

2.2 Objetivos

- Analizar los resultados de la oxidación de clorofenoles tanto a través de la descomposición electroquímica como de los procesos avanzados de oxidación. Encontrar los puntos en común entre ambos tipos de métodos de oxidación. Iniciar el estudio de la reactividad de los clorofenoles.
- Obtener información sobre las distancias interatómicas y las cargas de los principales átomos constituyentes de los clorofenoles. Calcular las energías totales, en estado basal y en las formas aniónica y catiónica, de los clorofenoles a fin de estimar los potenciales de ionización y las afinidades electrónicas en estado gaseoso. Observar como se relacionan estos parámetros con los resultados experimentales.

2.3 Alcances

Para cumplir con el primer grupo de objetivos, se presentarán los resultados obtenidos mediante los procesos avanzados de oxidación, tanto en fase heterogénea (TiO_2/UV) como en fase homogénea (O_3/UV). Se recurrirá a la revisión de resultados de otros trabajos relacionados con el propósito de compararlos con los que se obtengan experimentalmente en esta investigación. A sugerencia de la Dra. Leonor Blanco⁵, de la UANL, se incluirán los resultados del estudio electroquímico de los clorofenoles con la intención, no sólo de observar el comportamiento de dichos compuestos con respecto de la oxidación electroquímica, sino

⁵Comunicación personal

también de buscar la posible conexión entre ambos procesos avanzados de oxidación. Es importante señalar que estos trabajos experimentales han sido llevados a cabo teniendo como meta la observación de la reactividad de los clorofenoles bajo tres procesos de oxidación aparentemente diferentes, por lo que se ha denominado a esta investigación “aproximación” y no “estudio”, nivel que corresponderá a las siguientes fases y donde se podrán ajustar las condiciones experimentales para eliminar las interferencias observadas en estos primeros trabajos.

El segundo conjunto de objetivos, se abordará utilizando cálculos teóricos basados en la teoría de funcionales de la densidad, concretamente mediante el uso de los programas UniChem con el método de cálculo DGauss y Gaussian 98 con el funcional B3LYP. A través de estas herramientas de la química teórica se espera contar con información importante acerca de la estructura de las moléculas, las cargas y las energías totales, la afinidad electrónica y el potencial de ionización. A través de DGauss se llevarán los cálculos hasta la optimización de estructuras con el fin de contar con resultados para el mayor número de moléculas de clorofenoles, posibilidad que no se tiene a través de los métodos experimentales; a través de Gaussian 98, se calcularán únicamente las moléculas de los clorofenoles usadas en los experimentos con el propósito de estimar las afinidades electrónicas y los potenciales de ionización en fase gaseosa. El estudio teórico también quedará a nivel de aproximación debido a que no se llevarán a cabo estudios sobre el comportamiento de las moléculas junto al radical hidroxilo. Tampoco se incluirá en esta parte del trabajo los efectos de

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

solvatación necesaria para hacer una estimación de los potenciales de oxidación electroquímicos en fase acuosa⁶.

En ambos casos, aún cuando las técnicas de trabajo son distintas, subyace el interés por comprender qué fenómenos ocurren en los procesos de oxidación de los clorofenoles y se espera que los resultados de ambos estudios permitan explicar, los comportamientos observados en los procesos de oxidación de los derivados clorados del fenol para después tratar de justificar las conclusiones derivadas de esta primera aproximación al estudio de la reactividad de los clorofenoles.

2.4 Descripción de técnicas y equipos utilizados

En las siguientes secciones se presenta un resumen sobre las técnicas y los equipos utilizados para el estudio de la reactividad de los clorofenoles, en el orden en que han sido organizados los resultados. La descripción metodológica de esta investigación se presenta en la última sección de este capítulo.

2.4.1 Determinaciones electroquímicas

Se preparó una celda electroquímica, la cual está constituida por dos electrodos de platino, el de trabajo y el auxiliar y un electrodo de referencia, en este caso de Ag/AgNO₃. Los reactivos fueron disueltos en metanol a una concentración 1.0 mM y como electrolito soporte se añadió perclorato de tetra-*N*-hexilamonio a una concentración 10.0 mM. La información sobre el comportamiento electroquímico de cada

⁶ Pross (1997)

substrato sobre el electrodo de trabajo es recogida y analizada a través del potencióstato-galvanostato EG&G modelo 263 A, mediante el *software* M 270/250 v. 4.40 residente en una computadora personal.

2.4.2 Fotooxidación en fase heterogénea

Se prepararon disoluciones 1.0 mM de cada reactivo en una mezcla de metanol-agua (40/60). A esta mezcla se añadieron 4 gL⁻¹ de dióxido de titanio en polvo. La suspensión formada fue irradiada con una lámpara de vapor de mercurio de presión media ($\lambda = 380$ nm); Se tomaron muestras a intervalos de una hora las cuales fueron analizadas mediante cromatografía de gases acoplada a espectrómetro de masas.

2.4.3 Fotooxidación en fase homogénea

Se prepararon disoluciones 5.0 mM de cada uno de los clorofenoles en agua a un valor de pH de 7 amortiguada con una mezcla de fosfatos de sodio y potasio en ácido fosfórico; las disoluciones fueron colocadas dentro de un reactor elaborado con suprasil y sometidas al burbujeo de 200 mLmin⁻¹ de una mezcla de oxígeno/ozono, este último generado a una velocidad de 0.2 g por hora. La temperatura de la reacción fue de 20°C y la mezcla fue agitada mediante una pastilla magnética recubierta de teflón; bajo estas condiciones se supone que la transferencia de masa del ozono a la fase líquida no es el factor limitante y que existe suficiente cantidad de las especies oxidantes en la fase líquida para completar las reacciones⁷. El reactor es irradiado con una lámpara de vapor de mercurio de baja presión ($\lambda = 254$ nm), la cual fue encendida

⁷ Prengle (1983)

previamente hasta que alcanzó su potencia máxima de radiación. Al tiempo cero se inició la irradiación de la mezcla de reacción. A intervalos de 5 minutos se tomaron muestras de la mezcla de reacción, las cuales fueron analizadas usando el espectrofotómetro UV-VIS para determinar la concentración de cada sustrato.

2.4.4 Estudio teórico

Las moléculas de los clorofenoles fueron construidas, editadas y modificadas a través de los programas UniChem y Gaussian 98; una vez establecidos los parámetros del cálculo se lanzaron las corridas para la optimización de geometría y cálculo de las propiedades electrónicas para cada molécula. En el caso de DGauss, el programa se encontraba instalado en la supercomputadora Cray YMP4/464 en tanto que los cálculos de Gaussian 98 fueron realizados en la supercomputadora Origin 2000. Los resultados y la visualización de los mismos fueron efectuados a través de los programas UniChem y Gaussian 98 en una estación de trabajo Silicon Graphics.

2.4.5 Reactivos y materiales

Los reactivos, empleados tal y como fueron adquiridos, son fenol; 4-clorofenol; 2,4-diclorofenol; 2,4,6-triclorofenol y pentaclorofenol de Aldrich; perclorato de tetra *N*-hexilamonio de GFS Chemicals; dióxido de titanio de Prolabo; oxígeno grado 99.999% de Praxair y metanol de Merck.

Los materiales usados son lámparas de mercurio de baja presión y de presión media con sus respectivas fuentes de poder de Ace Glass Inc.;

chaqueta de cuarzo de Servicios Especiales de Vidrio y reactor de 1.5 L elaborado en *Suprasil*; generador de ozono por descarga de corona marca Longmark LC50 con control ajustable de producción de ozono de 0.4 hasta 2 gramos por hora; electrodos de trabajo y contraelectrodo de platino y electrodo de referencia de Ag/AgNO₃ en metanol.

2.4.6 Equipos

Los equipos analíticos usados son cromatógrafo de gases GC-9000, Autosystem de Perkin Elmer con detector de ionización de flama y *software* Autosystem 2600; espectrómetro de masas GCQ Finnigan Mat con detector de impacto electrónico y analizador de trampa de iones; espectrómetro UV-VIS Lambda 2 serie 3742 de Perkin Elmer; potencióstato-galvanostato EG&G modelo 263 operado a través del *software* M 270/250 v. 4.40.

Los equipos de cómputo usados son una estación de trabajo Silicon Graphics con interfaz gráfica para UniChem y Gaussian 98 así como las supercomputadoras Cray YMP4/464 de Cray Research y Origin 2000 de Silicon Graphics con la aplicaciones de cálculo DGauss y Gaussian 98, método B3LYP.

2.5 Descripción metodológica

En el capítulo tres se presentan los resultados del estudio electroquímico de los clorofenoles; la razón de presentarlos antes que los datos de la oxidación mediante procesos avanzados de oxidación, a pesar de que cronológicamente fueron obtenidos después, es disponer de los potenciales de oxidación de los clorofenoles, así como información sobre

los posibles mecanismos de reacción que ocurren en la degradación de los compuestos.

En el capítulo cuatro, se presentan los resultados de la oxidación mediante los procesos basados en el uso de TiO_2/UV y O_3/UV . Ambos procesos son presentados en un mismo capítulo porque pertenecen a la familia de procesos avanzados de oxidación y, en principio, sus similitudes debían ser mayores. Como se mencionó anteriormente, ambos procesos arrojaron resultados opuestos; la búsqueda de puntos en común de los procesos avanzados de oxidación con la electro-oxidación permite plantear nuevas suposiciones sobre el comportamiento de los clorofenoles. Además, se tienen nuevos datos, como la identificación de subproductos de la oxidación mediante TiO_2/UV , que permiten señalar la posible ruta de reacción.

En el capítulo cinco se muestran los resultados de los cálculos teóricos de los clorofenoles, con datos sobre las distancias entre los átomos de carbono del anillo aromático, el orden de enlace y análisis de carga de Mulliken obtenidos a través de DGauss, es decir, un modelo sobre la estructura de los clorofenoles. También se presentan los resultados de los cálculos utilizando el programa Gaussian 98 para el 4-clorofenol; 2,4-diclorofenol; 2,4,6-triclorofenol y pentaclorofenol cada uno de ellos en sus formas neutras, aniónicas y catiónicas, para estimar parámetros íntimamente relacionados con la reactividad de dichas especies. Los parámetros a estimar son la afinidad electrónica y el potencial de ionización en fase gaseosa. Los resultados de los cálculos son tabulados contra los resultados experimentales y contra datos obtenidos de la

bibliografía con el propósito de ver en que casos existe correlación y en cuales no. El estudio teórico tiene como meta redondear la información sobre la reactividad de los derivados clorados del fenol y encontrar los factores que influyen en el comportamiento reactivo de los clorofenoles, bien sea a través de la fotooxidación o la oxidación anódica.

Finalmente, en el capítulo seis se presentan, la recopilación de las conclusiones generales de esta tesis y las sugerencias para trabajos posteriores.

3

OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS CLOROFENOLES

3.1 Introducción

El propósito del análisis electroquímico de los clorofenoles es conocer la respuesta de dichas sustancias a un potencial de oxidación eléctrica para tratar de establecer el nexo entre la estructura de dichos compuestos con su estabilidad y su reactividad. Antes de proceder a la descripción del trabajo experimental se hace una revisión breve de las técnicas de electroanálisis químico.

3.2 Métodos electroquímicos

La química electroanalítica puede dividirse en tres métodos analíticos cuantitativos¹, basados en las propiedades eléctricas de una disolución de un analito cuando forma parte de un sistema, en primer lugar, los métodos potenciométricos; los métodos coulombimétricos, en segundo

¹ Skoog y Leary (1994)

y, finalmente, los métodos voltamperométricos. Los métodos potenciométricos de análisis se basan en las medidas del potencial de la celda electroquímica en ausencia de corrientes apreciables. Estas técnicas se utilizan para la detección de puntos finales en métodos volumétricos de análisis. Sus técnicas más recientes son aquellas en las que las concentraciones de los iones se obtienen directamente del potencial de un electrodo de membrana selectiva de iones. El equipo requerido para los métodos potenciométricos es simple ya que consta de un electrodo de referencia, cuyo potencial es conocido, constante e insensible a la composición de la disolución a estudiar; un electrodo de trabajo, cuya respuesta depende de la concentración del analito y un dispositivo para medir el potencial.

Los métodos coulombimétricos se basan en la oxidación o reducción electródica de un analito durante un tiempo suficiente para asegurar su conversión cuantitativa a un nuevo estado de oxidación. Los métodos más utilizados son:

- 1) La coulombimetría a potencial constante.
- 2) La coulombimetría a intensidad constante.
- 3) La electrogravimetría.

En los dos primeros métodos, la cantidad de electricidad necesaria para completar la electrólisis sirve como medida de la cantidad de analito presente en la disolución, mientras que en el tercero la materia depositada sobre un electrodo es la cantidad de analito de la disolución.

Los métodos voltamperométricos engloban un grupo de métodos electroanalíticos en los que la información sobre el analito se obtiene a partir de la respuesta química de un sistema a un estímulo eléctrico proporcionado a través de un electrodo de trabajo en condiciones que favorecen la polarización de dicho electrodo². En un experimento electroquímico se pueden medir uno o más de los siguientes parámetros: potencial (E), corriente (i), carga (Q) y tiempo. La respuesta del sistema depende de cuáles parámetros son utilizados como señal de excitación.

Las técnicas voltamperométricas utilizan tres electrodos, el de trabajo, electrodo sobre el que ocurre la oxidación o reducción del compuesto a analizar y cuyo potencial se varía con el tiempo; el contraelectrodo (o electrodo auxiliar) que sirve para conducir la electricidad desde la fuente a través de la disolución al microelectrodo y el electrodo de referencia. Los tres electrodos se encuentran conectados a un potencióstato, que es la fuente de la señal que controla el potencial del electrodo de trabajo y que a su vez cuantifica la corriente resultante. Una de las ventajas de la voltamperometría es que se permite conocer la pérdida (oxidación) o ganancia (reducción) de electrones que sufre un material durante una estimulación eléctrica. Las reacciones de pérdida o ganancia de electrones mejor conocidas como reacciones redox, permiten obtener información acerca del comportamiento de las especies en disolución, tales como la concentración, la cinética, los mecanismos de reacción, en diversos medios, procesos de adsorción sobre superficies y mecanismos de transferencia de electrones en superficies de electrodos químicamente modificados. La respuesta del sistema está subordinada a los parámetros

² Bard y Faulkner (2000)

utilizados como señal de excitación. Dependiendo del método y de la forma en que se obtienen las variables experimentalmente, será la información que permita caracterizar a un proceso electroquímico en su conjunto (número de electrones involucrados, adsorciones posibles, rapidez de electrólisis, reacciones químicas acopladas, etcétera).

Una de las técnicas de electroanálisis más comunes es la voltamperometría de barrido triangular o voltamperometría cíclica (VC), que permite determinar la variación de intensidad en un electrodo provocada por una señal de potencial de forma triangular. Primero, el potencial se varía desde un valor inicial hasta un potencial final, que puede ser más positivo o más negativo que el inicial, dependiendo si el barrido que se efectúa es catódico o anódico. Al llegar al valor de potencial final, en lugar de detener el registro, se cambia el sentido del potencial hasta regresar al potencial de inicio, de tal manera que se completa un ciclo que puede ser repetido varias veces.

La cronoamperometría es otra técnica electroquímica común muy utilizada para la determinación de coeficientes de difusión o estudios cinéticos o de mecanismos de reacción. A diferencia de la voltamperometría cíclica, la cronoamperometría proporciona este tipo de información en un solo experimento. Se basa en el estudio de la corriente de respuesta con respecto al tiempo cuando se aplica un potencial suficientemente grande a un electrodo como para provocar una reacción electroquímica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la cronocoulometría la carga utilizada en una oxidación o reducción es medida y graficada con respecto al tiempo. La señal de excitación es la misma que la utilizada en la cronoamperometría, pero la curva resultante muestra el incremento en la carga con respecto al tiempo.

Finalmente, la voltamperometría de barrido lineal (VBL), es la técnica voltamperométrica más simple; en ella, el potencial del electrodo de trabajo (E) se aumenta o disminuye a velocidad constante y se registra la intensidad de la corriente (i) mediante una gráfica de intensidad de la corriente en función del potencial aplicado al electrodo de trabajo. Este tipo de información permite hacer una aproximación al análisis de la reactividad de los clorofenoles frente a una señal eléctrica, por lo que será el primer método utilizado en este trabajo.

3.3 Trabajo experimental

En esta aproximación al análisis de la reactividad de los clorofenoles se exploró la relación entre la estructura y la reactividad de dichos compuestos a través de la técnica de voltamperometría de barrido lineal. Se utilizaron los siguientes compuestos como representativos de los clorofenoles: 4-clorofenol (4MCF), 2,4-diclorofenol (2,4-DCF), 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCF) y pentaclorofenol (PCF). Para evitar los problemas asociados a la baja solubilidad de los clorofenoles en agua, se utilizó como solvente el metanol para preparar soluciones 1.0 mM. El metanol tiene la ventaja de permitir la completa disolución de los compuestos en tanto que la baja concentración de los clorofenoles ayuda a evitar la formación de películas que inactiven al electrodo. Para asegurar el adecuado transporte de la corriente en el seno de la

disolución se utilizó perclorato de *N*-hexilamonio a una concentración 10.0 mM.

Para realizar las funciones de electrodo de trabajo y contraelectrodo se utilizaron dos electrodos de platino, uno de bulbo y el otro de espiral, en tanto que el electrodo de referencia fue un electrodo de Ag/AgNO₃, todos ellos conectados a un potenciostato-galvanostato marca EG&G de Princeton Applied Research, modelo 263, operado a través del *software* M 270/250 v. 4.40. La velocidad de barrido (*v*) más adecuada para el análisis se obtuvo a través de los voltamperogramas del pentaclorofenol 1.0 mM a velocidades de 20, 50 y 100 mV/s. En la Figura 3.1 se observa que el pico del potencial de oxidación se desplaza hacia potenciales más grandes y adquiere mayor definición conforme se aumenta *v*.

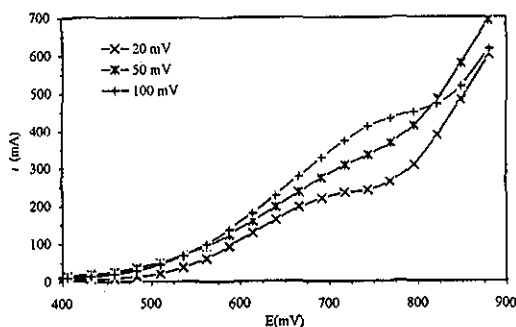


Figura 3.1 Voltamperograma de barrido lineal, potencial (*E*) contra corriente por unidad de área (*i*), para la oxidación de pentaclorofenol (1.0 mM en metanol) a velocidades de barrido de 20, 50 y 100 mVs⁻¹ sobre ánodo de platino

El comportamiento observado en la Figura 3.1 es característico de reacciones electroquímicas irreversibles. Una vez determinados los parámetros principales de la reacción se procedió con la voltamperometría de barrido lineal de los cuatro clorofenoles disponibles.

3.4 Resultados y discusión

Como puede observarse en la Figura 3.2, el 4-MCF comienza a oxidarse a un potencial de alrededor de 0.7 V con un pico máximo en 0.900 V. Aunque el pico de oxidación es muy suave puede observarse que la caída de corriente como consecuencia de la formación de depósitos sobre el ánodo se inicia a densidades de corriente de 1100 mAs^{-1} .

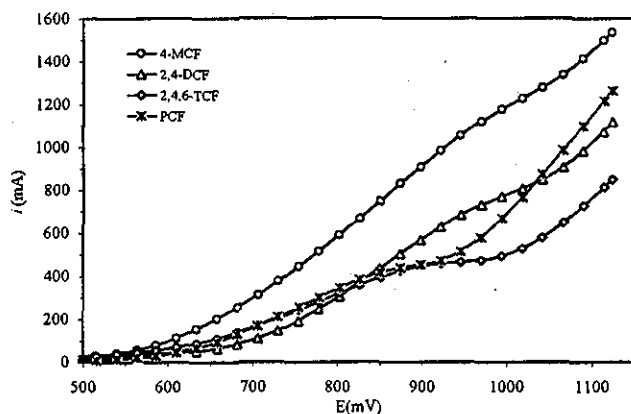


Figura 3.2 Voltamperograma de barrido lineal para la oxidación de clorofenoles (1.0 mM en metanol), $v = 2 \cdot 10^{-2}$, sobre ánodo de platino. 4-MCF=4-clorofenol; 2,4-DCF=2,4-diclorofenol; 2,4,6-TCF= 2,4,6-triclorofenol y PCF=pentaclorofenol

El 2,4-diclorofenol también inicia su oxidación a un potencial de alrededor de 0.70 V; sin embargo, su pico máximo de oxidación se encuentra en los 0.850 V y la caída en la corriente inicia a los 700 mAs^{-1} . En el caso del 2,4,6-triclorofenol la oxidación inicia, como en los casos anteriores, a un potencial de alrededor de 0.7 V alcanzando su pico máximo antes de los 0.850 V mientras que la caída de corriente ocurre a 450 mAs^{-1} . Finalmente en el pentaclorofenol la oxidación inicia también alrededor de los 0.7 V pero el pico máximo de la oxidación anódica ocurre a un potencial de 0.825 V y la caída en la corriente ocurre a los 410 mAs^{-1} .

Los voltamperogramas de barrido lineal de los cuatro clorofenoles obtenidos en las condiciones descritas resultan muy suaves como para determinar los potenciales a los cuales se encuentra el pico de corriente máxima de la oxidación. Dicho inconveniente fue previsto y resuelto recurriendo a la técnica de voltamperometría de pulsos diferenciales (VPD). Luego de obtener cada voltamperograma de barrido lineal se realizó un barrido de potencial a la misma velocidad pero con la técnica de pulsos diferenciales. Dicha técnica permite aprovechar la capacidad del equipo de analizar las señales de corriente entre dos puntos de la onda aplicada al electrodo. La diferencia entre estos dos valores de corriente es graficada como función del potencial aplicado, produciendo picos en lugar de las ondas voltamperométricas, los cuales corresponden a la electroactividad de los sustratos en el electrodo. El componente principal es la corriente faradaica debida a la oxidación o reducción que ocurre en el electrodo, por lo que la corriente capacitiva, debida a la carga eléctrica de la doble capa del electrodo, puede ser eliminada. Debido a esto, la técnica VPD da relaciones de transformación más altas que los métodos electroanalíticos de corriente continua. Como puede apreciarse en las Figuras 3.3 a 3.6, las curvas de corriente contra potencial en el caso de la voltamperometría de pulsos, son mucho más definidas y permiten determinar más fácilmente el potencial al cual se tiene la corriente máxima de oxidación de cada compuesto.

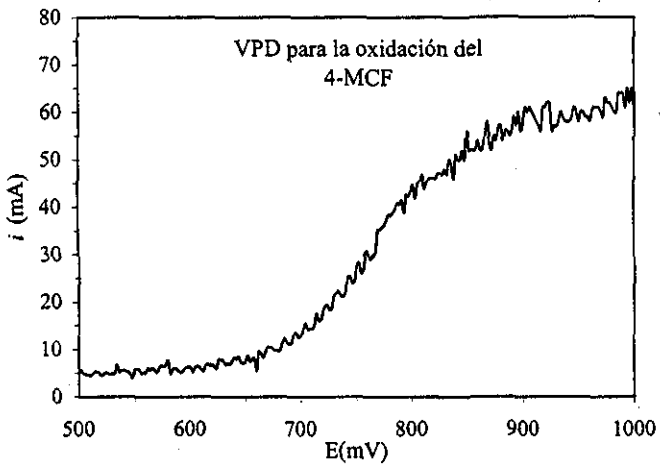
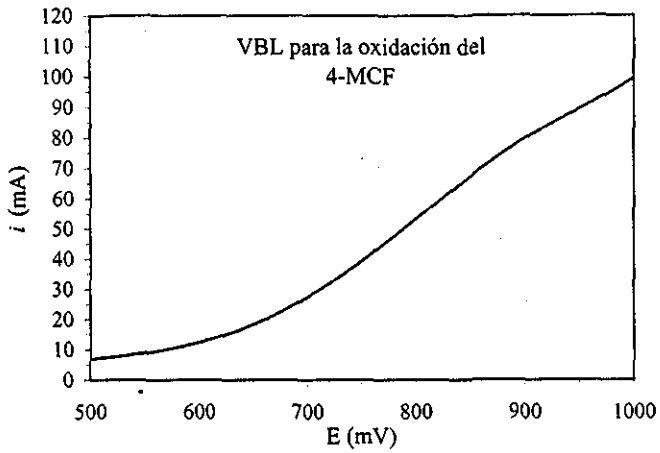


Figura 3.3 Voltamperogramas de barrido lineal (VBL) y de pulsos diferenciales (VPD) para las disoluciones 1.0 mM de 4-MCF

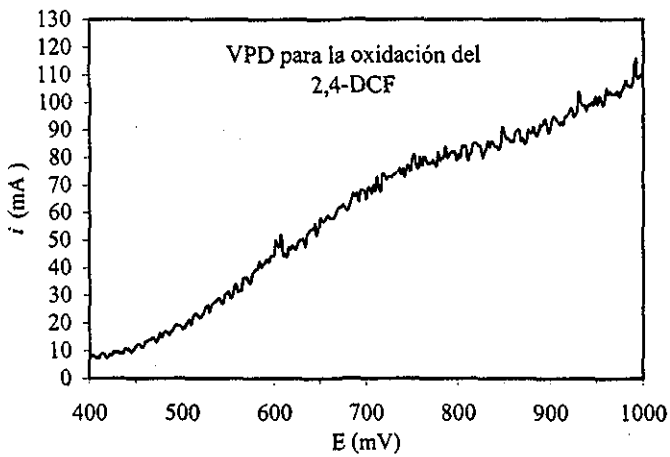
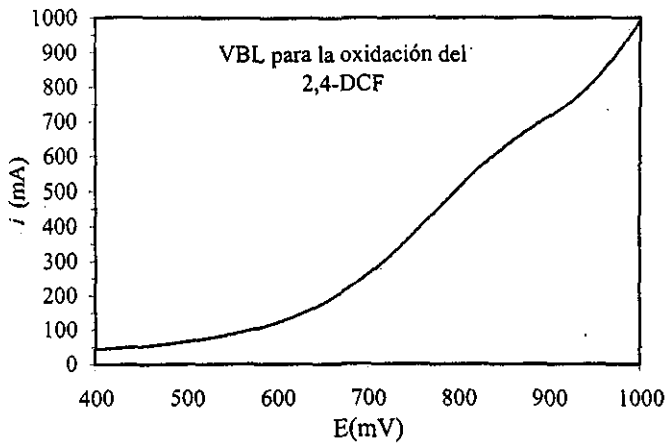


Figura 3.4 Voltamperogramas de barrido lineal (VBL) y de pulsos diferenciales (VPD) para las disoluciones 1.0 mM de 2,4-DCF

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

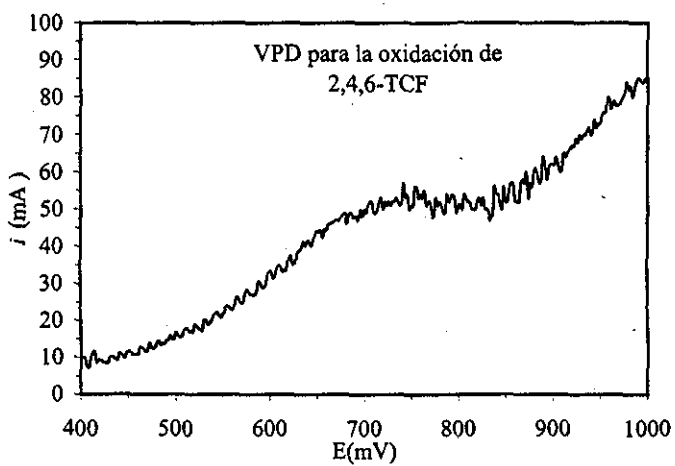
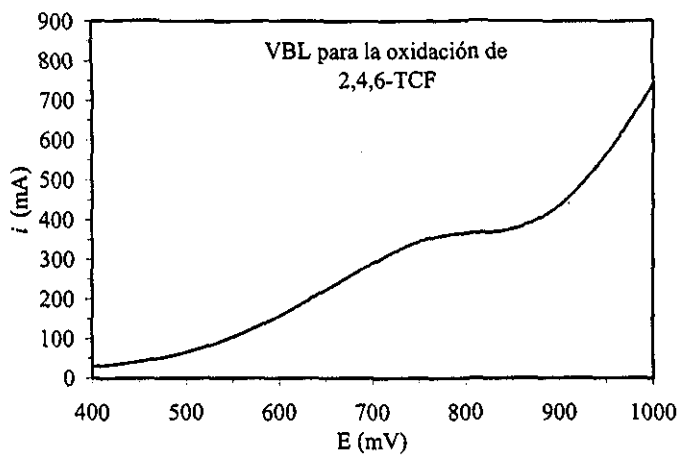


Figura 3.5 Voltamperogramas de barrido lineal (VBL) y de pulsos diferenciales (VPD) para las disoluciones 1.0 mM de 2,4,6-TCF

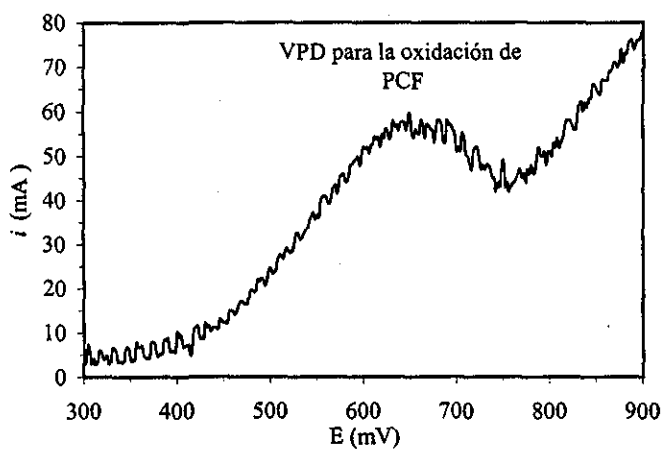
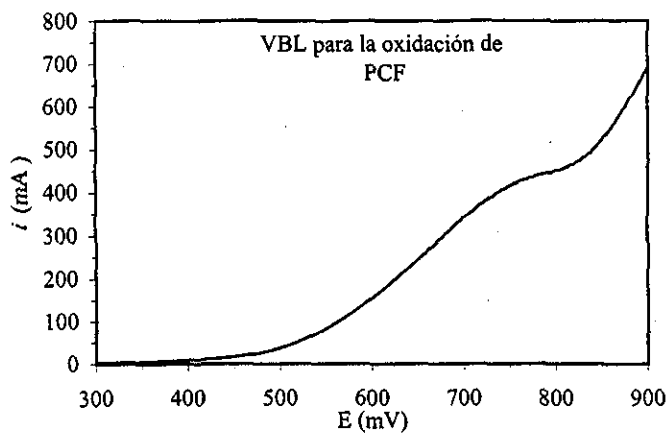


Figura 3.6 Voltamperogramas de barrido lineal (VBL) y de pulsos diferenciales (VPD) para las disoluciones 1.0 mM de pentaclorofenol en metanol

En la Figura 3.7 se puede observar la superposición de los voltamperogramas de pulsos diferenciales de la oxidación anódica de los clorofenoles.

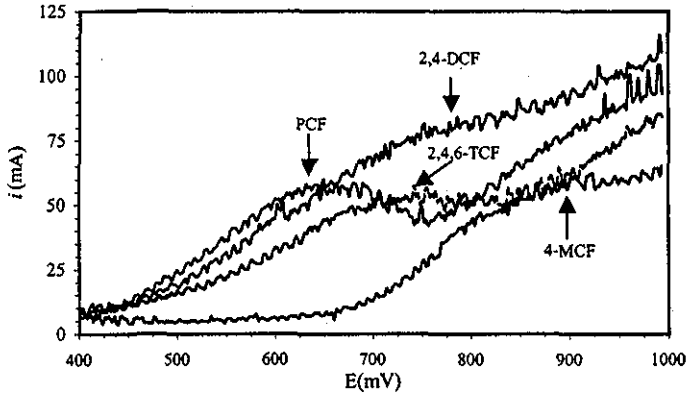


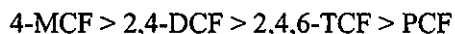
Figura 3.7 Voltamperogramas de pulsos diferenciales, VPD para las disoluciones 1.0 mM de 4-MCF, 2,4-DCF, 2,4,6-TCF y PCF en metanol

Los resultados de la voltamperometría lineal y de pulsos se resumen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Potenciales de oxidación de clorofenoles 1.0 mM en metanol

Compuesto	Técnica	
	VBL	VPD
4-MCF	0.870	0.850
2,4-DCF	0.820	0.745
2,4,6-TCF	0.750	0.700
Pentaclorofenol	0.740	0.650

Los resultados de la oxidación anódica de los clorofenoles obtenidos por ambas técnicas presentan el siguiente orden de oxidación:



Es decir, que los compuestos más clorados presentan los potenciales de oxidación más bajos. La caída de corriente a intensidades más bajas conforme se incrementa el número de átomos de cloro en el anillo fenólico, es un hecho notable que se puede explicar como consecuencia de la adsorción del analito sobre el ánodo provocando la caída de la corriente y, por tanto, la falla del electrodo.

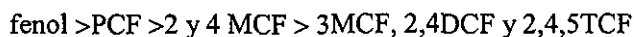
Durante el estudio de este mecanismo de formación de películas en el ánodo que se produce en el tratamiento electroquímico de los derivados clorados del fenol en medio acuoso realizado por Rodgers y colaboradores³ se obtienen los resultados similares a los experimentos realizados mediante voltamperometría de barrido lineal y voltamperometría de pulsos.

En el trabajo de Rodgers y colaboradores se reportan los resultados de la electrólisis del fenol y seis derivados clorados: 2-MCF; 3-MCF; 4-MCF; 2,4-DCF; 2,4,5-TCF y PCF en medio acuoso sobre ánodos de óxido de plomo (PbO_2), óxido de iridio (IrO_2) y óxido de estaño (SnO_2). También se reportan los resultados de la electrólisis de la misma serie de compuestos en los ánodos clasificados como del tipo "dimensionalmente estables" (ADE), los cuales son preparados mediante la deposición de

³ Rodgers, Jedral y Bunce (1999)

una delgada capa de un óxido metálico (usualmente SnO_2 , IrO_2 o RuO_2), sobre una base metálica tal como Ti, Zr, Ta, o Nb.

Aunque el empleo de diferentes tipos de ánodos permite extender el análisis sobre la reactividad de los clorofenoles, en las pruebas de electrooxidación, Rodgers y colaboradores no pueden establecer, a través de dichos resultados, una relación estructura-reactividad obvia. El orden de reactividad que obtienen en el caso del PbO_2 es:



En la bibliografía disponible sobre los compuestos aromáticos clorados⁴, se indica que el cloro como sustituyente no favorece la formación de cargas positivas en el anillo aromático, lo cual concordaría parcialmente con los potenciales de oxidación de los clorofenoles obtenidos por Rodgers y colaboradores, presentados en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Constantes de velocidad de pseudo primer orden para la electrólisis de clorofenoles en diferentes ánodos a 5 mAcm^{-2} . Tomado de Rodgers y colaboradores (1999)

Substrato	IrO_2	PbO_2	SnO_2
	k, h^{-1}	k, h^{-1}	k, h^{-1}
Fenol	0.971	4.16	0.717
4-Clorofenol	0.785	0.466	0.396
2,4-Diclorofenol	0.265	0.413	1.16
2,4,5-Triclorofenol	0.828	0.134	1.17
Pentaclorofenol	3.86	0.980	1.18

⁴ Carroll (1998)

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Por otra parte, en las pruebas con ánodos dimensionalmente estables, realizadas por estos investigadores, la facilidad de oxidación de los clorofenoles también parece incrementarse con el aumento de átomos de cloro. Para los monoclorofenoles el orden de reacción obtenido fue:



En tanto que los derivados más clorados presentaron el siguiente orden de reactividad:



Las variaciones en la reactividad de los sustratos con el material de los ánodos antes mencionadas sugieren, de acuerdo con dichos investigadores, que existen cambios en los mecanismos de reacción, los cuales podrían involucrar la oxidación electroquímica de la superficie de óxido metálico a estados de oxidación superiores $\{\text{MO}_x^{+1}\}$.

Rodgers y colaboradores hacen referencia a otros trabajos⁵ en los que se postula el que los ánodos dimensionalmente estables basados en el SnO_2 se comportarán de acuerdo con un mecanismo denominado (M1), mientras que los ánodos dimensionalmente estables, basados en IrO_2 se comportarán más de acuerdo con un mecanismo llamado (M2). En el primer caso (M1), se supone que el $\{\text{MO}_{x+1}\}$ reacciona con el agua para formar radicales hidroxilo, los cuales son adsorbidos, al menos inicialmente, por la superficie del electrodo $\{\text{MO}_{x+1}(\text{OH}_{\text{ads}})\}$ antes de oxidar al sustrato en competencia con la desprotonación a O_2 . El segundo mecanismo (M2), señala que $\{\text{MO}_{x+1}\}$ oxida directamente al

⁵ Comminellis y Vercesi (1991)

substrato para, posteriormente, retornar al estado de oxidación inferior del óxido metálico. En el trabajo mencionado se indica que el ánodo de PbO_2 exhibe un comportamiento en el que la velocidad de oxidación decrece conforme se incrementa el número de átomos de cloro. En las pruebas electroquímicas sobre ánodos ADE, los resultados de Rodgers y colaboradores también apuntan a que los derivados más clorados son los que exhiben la mayor reactividad y se hace hincapié de que dicho resultado es incompatible con los modelos de reacción que implican el ataque inicial del radical hidroxilo (el cual es altamente electrofílico) hacia substratos fenólicos. Una explicación que proponen dichos investigadores, es la posibilidad de que ocurra una reacción intermedia entre el radical y los substratos que permita que suceda más fácilmente la expulsión del Cl^{\cdot} del intermediario ciclohexadienilo cuando el OH^{\cdot} se adiciona al clorofenol.

3.5 Conclusiones

El análisis voltamperimétrico del comportamiento de los clorofenoles indica que la tendencia a oxidarse de los derivados clorados es más grande en los compuestos con un número cada vez mayor de átomos de cloro como sustituyentes. Esta tendencia ya ha sido observada por otros investigadores⁶, aunque no es acorde con las observaciones de que los clorofenoles más clorados son los más persistentes en el ambiente. Sin embargo, los resultados de esta investigación así como el trabajo experimental de Rodgers y colaboradores apoyan la suposición de que los derivados clorados con menor número de sustituyentes son los más

⁶ Rodríguez-Alemán y Blanco (1999)

difíciles de degradar a través de la oxidación anódica. En su análisis de resultados, los investigadores citados señalan la posibilidad de que en el proceso de electrooxidación intervengan radicales hidroxilo (OH^\bullet) generados por la oxidación del agua sobre la superficie del ánodo.

Aunque los radicales hidroxilo son electrofílicos, se especula sobre la posibilidad de que, al adicionarse sobre el anillo aromático, el radical hidroxilo favorezca la expulsión de radicales Cl^\bullet . No se especifican las condiciones bajo las cuales ocurriría esta reacción, ni se aportan pruebas a su favor, sino que representa solamente una propuesta de una posible explicación. Es importante recalcar la información sobre la cual Rodgers y colaboradores apoyan su suposición. Bajo estos supuestos parece haber un vínculo entre los procesos de oxidación electroquímica y los procesos avanzados de oxidación en fase homogénea durante la degradación de los clorofenoles, el radical $^\bullet\text{OH}$.

4

OXIDACIÓN FOTOQUÍMICA DE CLOROFENOLES

4.1 Introducción

La oxidación electroquímica de los clorofenoles mediante voltamperometría de barrido lineal y voltamperometría de pulsos diferenciales permitió establecer el orden de estabilidad de dichos compuestos. Sin embargo, la revisión del trabajo de Rodgers y colaboradores¹, replantea el problema del orden que siguen los clorofenoles al oxidarse, introduciendo la electrólisis de los clorofenoles sobre ánodos de óxidos metálicos, que también parece seguir un orden inverso al esperado. Los clorofenoles más substituidos presentan potenciales de oxidación menores y se degradan a una velocidad mayor que la de los menos clorados. De acuerdo con estos investigadores, tal comportamiento podría deberse a la participación del radical hidroxilo que, a pesar de ser electrofílico, podría estar expulsando al cloro a través de un mecanismo intermedio, todavía no elucidado. A través de los

¹ Rodgers; Jedral y Bunce (1999)

procesos de fotooxidación de los clorofenoles se espera encontrar la respuesta a esta interrogante ya que dichas reacciones proceden vía el radical hidroxilo sin la participación de electrones o la posible participación de oxidación electroquímica de la superficie del óxido metálico. En el primer ensayo se probará la oxidación fotocatalítica utilizando dióxido de titanio y luz ultravioleta con longitud de onda de 380 nm y, en el segundo caso, la fotooxidación mediante ozono y luz ultravioleta de longitud de onda de 254 nm.

4.2 Trabajo experimental

4.2.1 Oxidación fotoquímica en fase heterogénea

Se prepararon disoluciones de 4-MCF, 2,4-DCF y 2,4,6-TCF 1.0 mM en 10 mL de una mezcla de metanol/agua (40:60) como estándares, los cuales fueron analizados mediante cromatografía de gases acoplada a masas utilizando una columna J&W Scientific DB-608, con una longitud de 30 m, un diámetro interno de 0.53 mm, película de 0.5 μm , *Megabore*; helio como gas de arrastre y un detector de ionización de flama. La duración de las corridas fue de 10 minutos, las disoluciones estándar también fueron corridas por cromatografía de gases acoplada a espectrometría (CG-EM). Los resultados fueron utilizados para la elaboración de la curva de calibración. Las condiciones de análisis por CG-EM para cada compuesto se muestran en la Tabla 4.1. En el proceso de fotooxidación catalítica se utilizaron 20 mL de una disolución 1.0 mM de 4-MCF, en metanol/agua a la cual se añadió dióxido de titanio en polvo como catalizador a una concentración de 4 gL^{-1} . La mezcla fue irradiada con luz ultravioleta con una longitud de onda de 380 nm por un

periodo de ocho horas. A intervalos de 30 minutos se tomaron muestras de la mezcla la cual fue filtrada utilizando filtros de nylon de 0.45 mm para eliminar el catalizador suspendido en la solución, se determinó el pH de la disolución antes y después de que fuera inyectada al CG-EM. El mismo procedimiento fue utilizado con el 2,4-DCF y 2,4,6-TCF.

Tabla 4.1 Condiciones de análisis de los estándares por cromatografía de gases

Condiciones	4-MCF	2,4-DCF	2,4,6-TCF
Temperatura del inyector, °C	250	250	250
Temperatura del detector, °C	270	270	270
Temperatura del horno, °C	85	85	115
Presión del gas de arrastre (kPa)	82.74	82.74	82.74
Tiempo de retención, min	8.9	6.26	5.85

4.2.2 Resultados y discusión

El proceso de degradación de los clorofenoles mediante la fotooxidación catalítica en presencia de TiO_2 con irradiación UV puede observarse en la Figura 4.1. La degradación del 4-MCF es la más rápida, a los 60 minutos, la concentración del compuesto ha caído a 1.3×10^{-4} M, a los 120 min a 2.0×10^{-5} y a los 180 minutos la concentración del compuesto está fuera de los límites de detección. En el caso del 2,4-DCF, la concentración cae en 60 min a 6.65×10^{-4} y, a los 240 min, la concentración es de 4.64×10^{-4} . La caída en la concentración del 2,4-DCF no es tan pronunciada como en el caso del 4-MCF, lo que indica una velocidad de degradación menor.

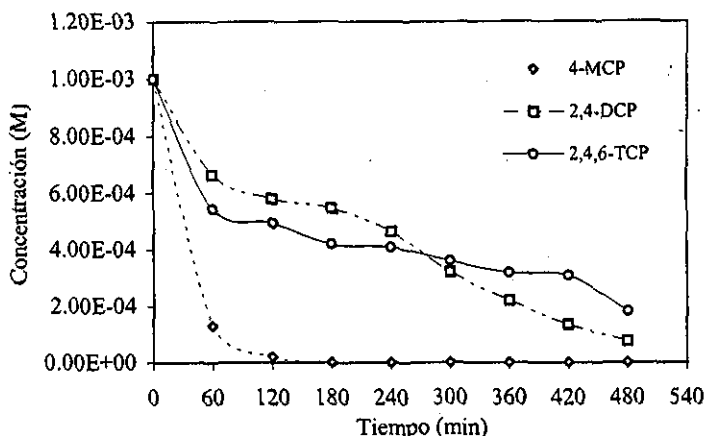


Figura 4.1 Fotooxidación catalítica de 4-MCF, 2,4-DCF y 2,4,6-TCF con TiO_2 irradiado con luz UV ($\lambda = 380 \text{ nm}$)

En la prueba con el 2,4,6-TCF a los tiempos de 60, 120 y 240 min, parece que su velocidad de degradación es más alta que en el caso del 2,4-DCF, pero a los 300 min ambas curvas se cruzan y se observa que la degradación del 2,4-DCF es más rápida que la del compuesto triclorado. La oxidación fotocatalítica de los clorofenoles con TiO_2 y radiación UV presentó el siguiente orden:



Los resultados de la degradación fotoasistida en fase heterogénea se resumen en la Tabla 4.2. Los resultados de la concentración de los substratos fueron evaluados a través de espectroscopía UV-Vis mientras que la desaparición de substratos y aparición de productos de reacción fue seguida mediante cromatografía de gases. Al revisar las señales del estándar se observa un pico a un tiempo de retención de aproximadamente 8.9 minutos, correspondiente al 4-MCF. Como puede

observarse en la Figura 4.2, la señal decrece conforme transcurre el tiempo de irradiación y se observa la aparición de una nueva señal a un tiempo de retención de 2.15 min, la cual fue identificada como fenol. La suposición fue corroborada mediante el empleo de un estándar de fenol.

Tabla 4.2 Fotooxidación catalítica de 4-MCF, 2,4-DCF y 2,4,6-TCF

Tiempo de irradiación (minutos)	Concentración		
	4-MCF	2,4-DCF	2,4,6-TCF
0	1.0×10^3	1.0×10^3	1.0×10^3
60	1.3×10^4	6.65×10^4	5.44×10^4
120	2.0×10^5	5.80×10^4	4.93×10^4
180	0.0	5.46×10^4	4.18×10^4
240	0.0	4.64×10^4	4.08×10^4
300	0.0	3.20×10^4	3.59×10^4
360	0.0	2.19×10^4	3.17×10^4
420	0.0	1.34×10^4	3.07×10^4
480	0.0	7.49×10^4	1.81×10^4

Concentración inicial 1.0 mM en metanol-agua (40:60), concentración de $\text{TiO}_2 = 4 \text{ gL}^{-1}$

En los cromatogramas de las muestras del 2,4-DCF (Figura 4.3), se puede observar un comportamiento similar al del caso del 4-MCF. El estándar produce la señal del 2,4-DCF a un tiempo de retención de 6.15 min. Los cromatogramas de las muestras a diferentes tiempos de irradiación muestran la aparición de dos señales; por un lado, la del 4-MCF a un tiempo de retención de 9.8 minutos y la del fenol a 2.15 minutos. El crecimiento del pico a 9.8 min no es proporcional a la desaparición del 2,4-DCF lo que parece indicar que una parte del diclorofenol es degradada a 2-MCF y, posteriormente, a fenol.

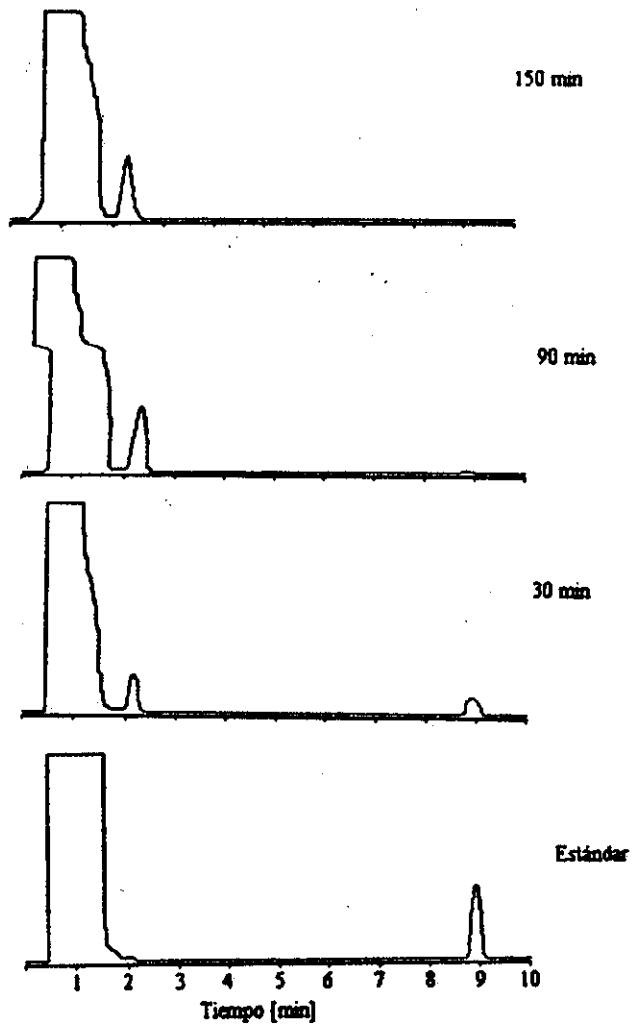


Figura 4.2 Cromatogramas de las muestras de la fotooxidación del 4-MCF con TiO_2 a diferentes tiempos de irradiación

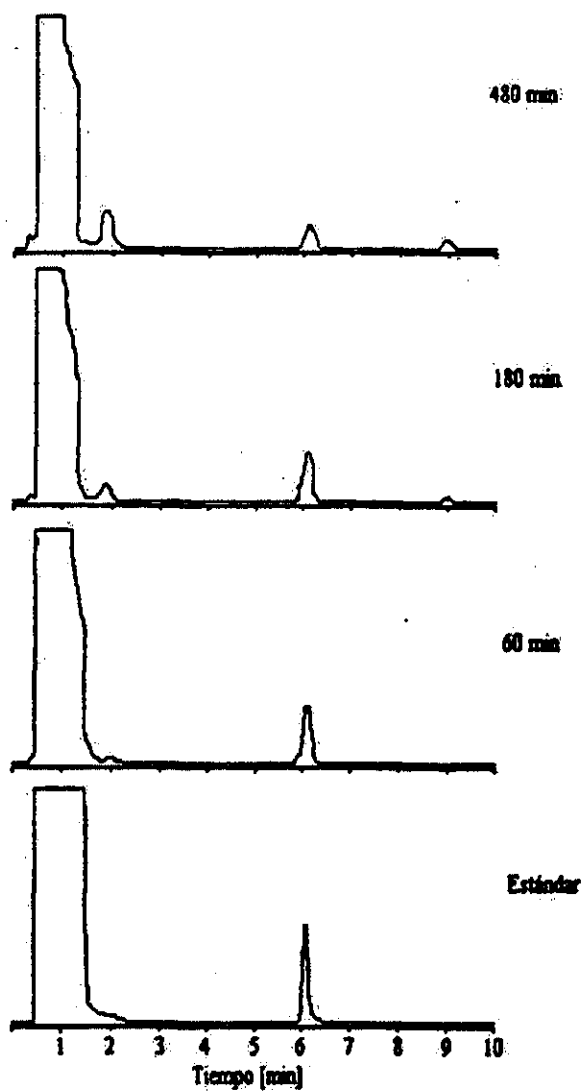


Figura 4.3 Cromatogramas de las muestras de la fotooxidación del 2,4-DCF con TiO_2 a diferentes tiempos de irradiación

Finalmente, en los cromatogramas del 2,4,6-TCF (Figura 4.4), se puede apreciar el mismo comportamiento que en el caso del monoclorofenol y el diclorofenol: la aparición de la señal del 2,4,6-TCF a un tiempo de retención de 5.85 min y la aparición de las señales del fenol, el diclorofenol y el monoclorofenol. Las señales de estos tres últimos compuestos aparecen a un diferente tiempo de retención debido a que el 2,4,6-TCF fue corrido a una temperatura mayor que en los casos anteriores.

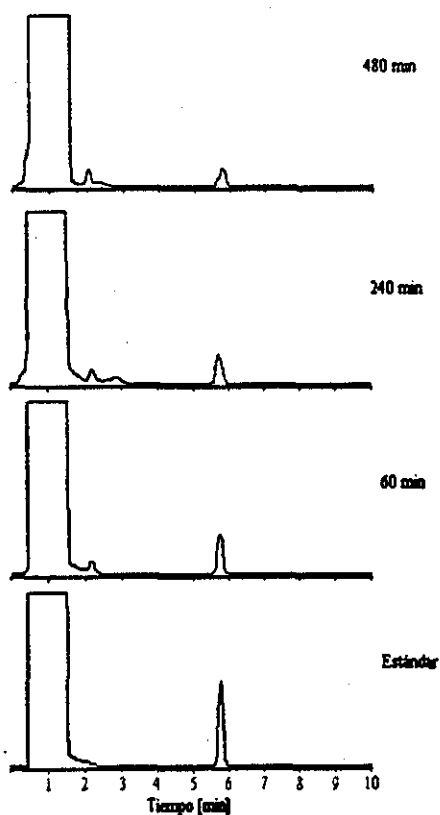


Figura 4.4 Cromatogramas de las muestras de la fotooxidación del 2,4,6-TCF con TiO_2 a diferentes tiempos de irradiación

4.2.3 Oxidación fotoquímica en fase homogénea

Se montó un reactor de *Suprasil* de 1.5 L de capacidad con una tapa con varios puertos para el ingreso de reactivos, muestreo y salida del exceso de gases. Fuera del reactor se colocó una lámpara de vapor de mercurio de baja presión marca ACE Glass de 14 W con emisión de radiación UV a una longitud de onda de 254 nm. El propósito de dicha lámpara es proporcionar los fotones que permiten descomponer las moléculas de ozono en medio acuoso y favorecer la aparición del radical hidroxilo. El ozono es producido mediante el paso de oxígeno con una pureza de 99.99% a través de un generador de ozono. El flujo de la mezcla de gases oxígeno/ozono es controlado mediante un flujómetro de precisión². Aunque el cambio de parámetros tales como la concentración de ozono en la mezcla gaseosa, el flujo de la misma y la intensidad de radiación UV, permitirían optimar el proceso de oxidación, de los clorofenoles en medio acuoso, dicho objetivo está fuera del alcance de este trabajo. Se preparó una disolución acuosa de 4-MCF 5.0 mM amortiguada con una mezcla de fosfato de sodio y potasio y ácido fosfórico para fijar el valor del pH en un valor aproximado a 7, y en cantidad suficiente para llenar el reactor. Una parte de la mezcla fue utilizada para preparar las curvas de calibración mediante espectrometría UV-Vis para medir la concentración del clorofenol a diferentes tiempos de irradiación. Las muestras de la mezcla de reacción fueron tomadas a intervalos de tiempo de 2.5 minutos y analizadas mediante espectrometría UV-Vis. El mismo procedimiento fue utilizado para el 2,4-DCF; el 2,4,6-TCF y el PCF.

² El modelo del reactor y el procedimiento de operación y análisis fueron tomados de Peyton; Huang; Burleson y Glaze (1982) y de Peyton y Glaze (1988).

4.2.4 Resultados y discusión

El proceso de degradación de los clorofenoles mediante la fotooxidación en fase homogénea (O_3/UV) puede observarse en la Figura 4.5.

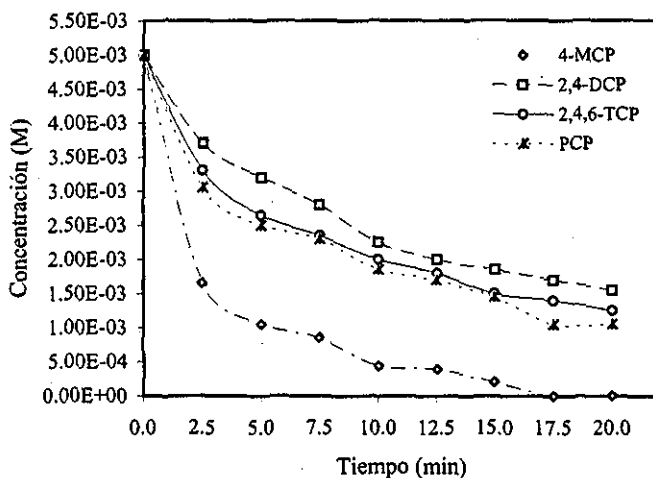


Figura 4.5 Oxidación de 4-MCF, 2,4-DCF, 2,4,6-TCF y PCF mediante ozono y radiación UV ($\lambda=254$ nm)

Se observa que la degradación del 4-MCF es mucho más rápida que en el caso de la fotooxidación catalítica y la más rápida en este ensayo; el compuesto se degrada en su totalidad aproximadamente a los 17 minutos y la caída en la concentración es muy pronunciada, comparada con el resto de los substratos ensayados. En el caso del 2,4-DCF se presenta un resultado peculiar, su degradación es la más lenta de entre los cuatro compuestos analizados, aún más que en el caso del pentaclorofenol. La degradación del 2,4,6-TCF ocurre a mayor velocidad que en el caso del

2,4-DCF pero menor a la observada en el pentaclorofenol (PCF). El orden de reacción observado en la fotooxidación en fase homogénea es:



Los resultados numéricos de la oxidación mediante ozono y radiación UV se pueden observar en la Tabla 4.3. La razón por la cual en este último ensayo se utilizó el PCF y en las pruebas en fase heterogénea no, es que el reactivo tuvo un atraso considerable en su entrega.

Tabla 4.3 Fotooxidación de 4-MCF, 2,4-DCF, 2,4,6-TCF y PCF con O₃/UV

Tiempo de irradiación (minutos)	Concentración			
	4-MCF	2,4-DCF	2,4,6-TCF	PCF
0.0	5.00E-03	5.00E-03	5.00E-03	5.00E-03
2.5	1.65E-03	3.70E-03	3.30E-03	3.05E-03
5.0	1.05E-03	3.20E-03	2.65E-03	2.50E-03
7.5	8.50E-04	2.80E-03	2.35E-03	2.30E-03
10.0	4.35E-04	2.25E-03	2.00E-03	1.85E-03
12.5	3.90E-04	2.00E-03	1.80E-03	1.70E-03
15.0	2.00E-04	1.85E-03	1.50E-03	1.45E-03
17.5	0.00E+00	1.70E-03	1.40E-03	1.05E-03
20.0	0.00E+00	1.55E-03	1.25E-03	1.05E-03

Concentración inicial 5.0 mM en agua pH =10, flujo de O₂/O₃= 200 mLs⁻¹, λ=254 nm

Debido a que el proceso de oxidación con ozono/UV fue llevado a cabo en medio acuoso y no se contaba con los recursos necesarios para utilizar la técnica de cromatografía de gases-espectrometría de masas, no fue posible determinar los productos de reacción. Este trabajo queda abierto a posteriores investigaciones con el propósito de rastrear la desaparición de los clorofenoles y la identificación de los productos de reacción.

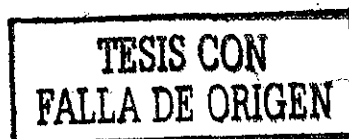
4.3 Conclusiones

Los resultados, en el caso de la fotooxidación catalítica utilizando TiO_2 , se ajustan al modelo, lo que indica que la adición del radical hidroxilo a los clorofenoles procede vía la eliminación del cloro, por lo que los clorofenoles más sustituidos se oxidan más lentamente. En los cromatogramas de la fotooxidación catalítica de los clorofenoles con dióxido de titanio se observa la aparición de fenol y los clorofenoles menos sustituidos de manera paralela a la desaparición del 2,4-DCF y 2,4,6-TCF. Estos resultados son inconsistentes con los resultados de la electrooxidación de los derivados clorados del fenol obtenidos por Rodgers y colaboradores³, en los que los clorofenoles con el mayor número de sustituyentes de cloro son los que se oxidan más rápidamente, aunque coincidan en la proposición de que la entrada del radical hidroxilo se adiciona al anillo fenólico y elimina los átomos de cloro.

Al comparar los resultados obtenidos en esta investigación de fotooxidación catalítica con TiO_2 con el trabajo de Davis y Huang⁴, en los que, utilizando la misma técnica, pero cambiando el TiO_2 por sulfuro de cadmio, como material catalítico, aparece la misma contradicción entre resultados. En los experimentos de Davis y Huang, el propósito era estudiar las variaciones en la cinética de oxidación de diferentes derivados clorados del fenol y el fenol frente al CdS con la intención de determinar si dicho mecanismo es similar al mecanismo de oxidación ya comprobado para el TiO_2 . El uso de CdS como fotocatalizador se

³ Rodgers, Jedral y Bunce (1999)

⁴ Davies y Huang (1988) y Davis y Huang (1990)



justifica por el hecho de que dicho semiconductor presenta una distancia entre bandas que cae dentro del intervalo de la luz visible (2.4 eV). Las condiciones experimentales utilizadas fueron las siguientes: CdS (grado electrónico, 99.999% de pureza) a una concentración de 5 gL^{-1} en solución acuosa a pH alcalino con burbujeo de oxígeno para aumentar la eficiencia en el proceso de oxidación de los siguientes reactivos: 2-MCF, 2,4-DCF, 2,4,6-TCF y PCF. Davis y Huang señalan el hecho de que, suponiendo que el sulfuro de cadmio bajo la irradiación adecuada puede producir radicales hidroxilo, siguiendo un mecanismo similar al del dióxido de titanio (ecuaciones 1.1 a 1.3), la velocidad de oxidación de los clorofenoles debe disminuir conforme aumenta el número de sustituyentes cloro. Sin embargo, ellos observaron el comportamiento opuesto; esto es, que los clorofenoles más sustituidos presentan las velocidades de oxidación más altas (Figura 4.6).

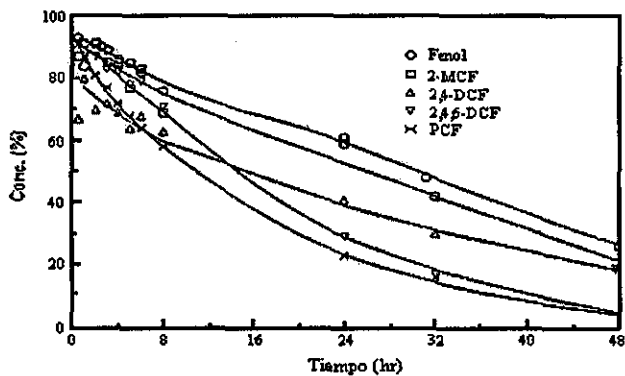


Figura 4.6 Oxidación fotocatalítica de fenol y clorofenoles utilizando CdS. Tomada de Davies y Huang (1988)

Este comportamiento es explicado proponiendo que los “agujeros” (h^+) creados por la radiación en la banda de valencia del CdS en la superficie del catalizador en lugar de reaccionar con el agua para producir al radical hidroxilo, reaccionan con los clorofenoles adsorbidos en la superficie del catalizador, produciendo un radical orgánico, el cual a su vez reacciona con el agua para generar el radical dihidroxiclorofenólico. A partir de este momento, el proceso de degradación puede continuar a través de la eliminación del radical Cl^{\bullet} y la mineralización del compuesto dihidroxilado generado siguiendo una ruta similar a la de la oxidación vía el radical hidroxilo. El mecanismo propuesto por Davis y Huang para la fotooxidación catalítica de los clorofenoles sobre CdS, para explicar el comportamiento observado en la electro oxidación de los clorofenoles (resultados presentados en el capítulo anterior), se puede suponer que los ánodos pueden estar operando como una superficie de reacción sobre la cual los compuestos adsorbidos pierden electrones para, posteriormente, reaccionar con el medio acuoso. Esta propuesta permite además, establecer una conexión clara entre el proceso de electrooxidación y el de fotooxidación en fase heterogénea con sulfuro de cadmio como catalizador. Hay un punto más en común, conforme aumenta el número de sustituyentes cloro en los clorofenoles, aumenta la adsorción de dichos compuestos sobre el sulfuro de cadmio⁵, este fenómeno fue observado también durante el proceso de oxidación anódica (Capítulo 3, Figura 3.7). La razón por la cual en el caso del TiO_2 la degradación ocurre a través del radical $\bullet OH$ y en el caso del CdS no, residiría en el hecho de que el potencial de la banda de valencia del CdS es de solo 1.9 V (ENH), mientras que la formación del $\bullet OH$ requiere un potencial de

⁵ Davies y Huang (1990)

2.8 V (ENH). De esta forma, en el TiO_2 , los “agujeros” h^+ serían capaces de reaccionar con el agua del medio para producir los radicales $\cdot\text{OH}$ mientras que en el sulfuro de cadmio quedarían a nivel de la superficie del catalizador.

En el caso de la fotooxidación utilizando O_3/UV , no se tiene la posibilidad de que intervenga un mecanismo similar al mencionado anteriormente que permita explicar el comportamiento observado. Sin embargo, la velocidad de oxidación del 4-clorofenol es muy grande con respecto a la de los otros clorofenoles como para ser pasada por alto. El comportamiento observado en los otros clorofenoles no es suficientemente claro como para señalar, sin ambigüedad, que los derivados más clorados presentan las velocidades de oxidación más altas. Estas observaciones indican, que los resultados pueden estar siendo afectados por la oxidación directa por el ozono molecular, la fotólisis directa de los clorofenoles (las absorciones máximas de los clorofenoles utilizados se localizaron entre 240 nm y 290 nm), y la oxidación indirecta a través del $\cdot\text{OH}$. Bajo las condiciones experimentales utilizadas, no es posible dilucidar en qué casos domina cada uno de estos tres tipos de reacción, por lo que se concluye que este experimento debe ser repetido bajo condiciones que permitan eliminar estas interferencias.

En este escenario, el uso de cálculos teóricos que permitan obtener parámetros de reactividad que puedan ser comparados con los potenciales de oxidación, se presenta como una herramienta atractiva que permitirá disponer de información adicional y dar respuesta a algunas de estas interrogantes.

5

ESTUDIO TEÓRICO DE LOS CLOROFENOLES

5.1 Introducción

El desarrollo de sistemas de cómputo de gran capacidad y costos cada vez más accesibles, tales como las estaciones de trabajo y las supercomputadoras, ha permitido que su uso se extienda en las ciencias y la ingeniería, entre otros campos. En la química, el uso de computadoras de gran capacidad va, desde la representación gráfica de resultados y estructuras, hasta la predicción del comportamiento de grandes moléculas a través de la solución de la ecuación de Schrödinger. En la química ambiental, por ejemplo, el cálculo de la cinética de reacciones en la atmósfera¹ hubiese sido muy difícil sin la ayuda de tales computadoras, por la magnitud de los cálculos involucrados, a pesar de que los métodos teóricos fueron desarrollados desde los años 60.

¹ Luois; González; Huie y Kurylo (2000)

5.2 Estudio teórico

En este capítulo se presenta una introducción al método de cálculo, DGauss, basado en la teoría de funcionales de la densidad. DGauss fue desarrollado en los años ochenta y aunque existen métodos de cálculo mucho más precisos, se utiliza como punto de partida en este estudio teórico de los clorofenoles porque su uso es relativamente simple y no consume grandes cantidades de tiempo de proceso. Los resultados de los cálculos con DGauss son analizados con el propósito de relacionar el comportamiento reactivo de los clorofenoles observado experimentalmente con datos sobre la estructura molecular calculados.

En la segunda parte del estudio teórico, se recurre al uso del método de cálculo híbrido basado en funcionales de la densidad y Hartree-Fock con el funcional B3LYP utilizando el programa *ab initio* Gaussian 98. El uso de Gaussian 98 es más amplio entre la comunidad científica, mientras que DGauss ha sido prácticamente abandonado. En esta aproximación teórica, el uso de Gaussian 98 se limitó al estudio de unos cuantos clorofenoles, mismos que fueron utilizados en los estudios experimentales. Los cálculos realizados con cada uno de estos clorofenoles, fueron realizados en estado neutro y con cargas +1 y -1 con la finalidad de hacer una estimación de sus afinidades electrónicas y potenciales de ionización. Aunque los potenciales de ionización estimados corresponde a las moléculas en estado gaseoso, el objetivo es observar como se comporta con respecto a los potenciales de oxidación obtenidos experimentalmente.

5.2.1 Programas UniChem y DGauss

El programa de cálculo para átomos, moléculas y cúmulos de átomos DGauss ha sido programado utilizando la teoría de funcionales de la densidad. Antes de exponer el programa DGauss, se describirá brevemente el paquete de cómputo que permite ejecutarlo, UniChem, programa constituido por las siguientes partes:

- La interfaz gráfica del usuario, componente que corre en una estación de trabajo y permite construir, editar y modificar las moléculas a estudiar. También proporciona la capacidad de realizar el análisis de los resultados de forma gráfica y numérica.
- Los códigos de aplicación, parte consistente en los programas ejecutables en una supercomputadora, que son los encargados de realizar los cálculos intensivos. En este caso se utilizó la Cray YMP4/460 de la UNAM.

Ambos componentes están conectados a través de un paquete de integración cliente-servidor Figura 5.1. El programa UniChem permite acceder a los métodos de cálculo tales como MNDO; CADPAC y DGauss. En esta parte del trabajo se utilizó solamente el método DGauss.

Gracias a que DGauss en su aproximación local, está programado con base en la teoría de funcionales de la densidad e incorpora la correlación electrónica sin que los cálculos se vuelvan muy complejos, es posible realizar el cálculo de propiedades: i) electrónicas, ii) estructurales, iii) vibracionales y iv) densidades electrónica para una amplia variedad de

sistemas, desde moléculas orgánicas a complejos organometálicos y cúmulos metálicos.

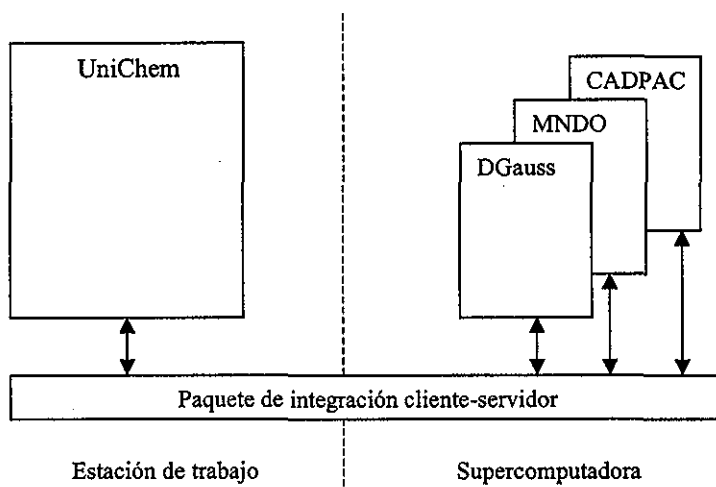


Figura 5.1 Arquitectura del programa UniChem. Tomada de Dixon y colaboradores (1996)

Después de la formulación de la mecánica cuántica, a finales de los años 20 del siglo pasado, Thomas² y Fermi³ plantearon de forma independiente, la posibilidad de expresar la energía total de un sistema como un funcional de la densidad electrónica total. Sin embargo, debido a que el término de la energía cinética había sido expresado de manera elemental, la exactitud de estos primeros intentos estuvieron lejos de ser satisfactorios. Fue hasta mediados de los años sesenta cuando Hohenberg y Kohn⁴ y Kohn y Sham⁵ formularon la estructura básica de la teoría de funcionales de la densidad, la cual dio las bases para cálculos más

² Thomas (1927)

³ Fermi (1928)

⁴ Hohenberg y Kohn (1964)

⁵ Kohn y Sham (1965)

exactos. Hohenberg y Kohn probaron que para moléculas con un estado base no degenerado, la energía molecular del estado base, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas, están determinadas unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica del estado base $\rho_0(x,y,z)$, una función de solamente tres variables. El teorema presentado por Hohenberg y Kohn permite escribir la energía electrónica total como un funcional de la densidad electrónica ρ :

$$E = E_{KE}(\rho) + E_c(\rho) + E_H(\rho) + E_{XC}(\rho) \quad 5.1$$

donde E_{KE} es la energía cinética, $E_c(\rho)$ es el término de interacción electrón-núcleo, $E_H(\rho)$ es la energía Coulómbica electrón-electrón y E_{XC} incluye todas las otras contribuciones a la energía. Para sistemas moleculares, los términos más importantes en $E_{XC}(\rho)$ son las energías de intercambio y correlación. De esta forma, todas las interacciones electrón-electrón están contenidas en los términos E_H y E_{XC} . Para llevar a cabo un cálculo que utilice la teoría de funcionales de la densidad es necesario escribir cada parte de la ecuación 5.1 en término de la densidad y optimar la energía con respecto a la densidad, además de las restricciones propias de cada sistema. El teorema de Hohenberg y Kohn señala que es posible, en principio, calcular todas las propiedades moleculares del estado fundamental a partir de la densidad ρ , sin embargo, no indica *cómo* calcular la energía total a partir de dicha densidad ni como obtener ρ sin obtener primero la función de onda. Kohn y Sham⁶ idearon un método para obtener ρ y para obtener la energía a partir de la densidad.

⁶ Kohn y Sham (1965)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para expresar el término de intercambio y correlación de la ecuación 5.1 como un funcional de la densidad $E_{XC}(\rho)$, es necesario realizar algunas aproximaciones. Una forma de obtener esta contribución, la denominada aproximación de densidad local, está basada en un modelo conocido como “gas de electrones homogéneo”, sin embargo, aunque esta aproximación es relativamente simple, produce malos resultados para la energía total⁷. La aproximación de densidad local supone que la densidad de carga varía lentamente a lo largo de una molécula de forma tal que una región localizada de la molécula se comporta como un gas uniforme de electrones. Si ϵ_{XC} es la energía de intercambio y correlación por partícula en un gas de electrones homogéneo, entonces la energía de intercambio y correlación total, E_{XC} para el sistema puede obtenerse integrando sobre todo el espacio⁸:

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \cong \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad 5.2$$

Existen diferentes expresiones para ϵ_{XC} . En DGauss se emplea la expresión de Vosko, Wilk y Nusair⁹ (VWN) para la correlación con expresiones de Slater para el intercambio. El potencial de intercambio VWN provee una aproximación precisa para el gas electrónico homogéneo sobre el intervalo de densidades apropiado para átomos, moléculas y metales. Para el cálculo de E en la ecuación 5.1, DGauss utiliza el procedimiento de campo autoconsistente para el cálculo de las energías, las cuales son calculadas en función de la geometría molecular.

⁷ Levine (2001)

⁸ Parr y Yang (1989)

⁹ Vosko, Wilk y Nusair (1980)

procedimiento conduce a un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas que pueden ser resueltas iterativamente hasta que la densidad y la energía convergen.

El enfoque utilizado en DGauss se apoya en el ajuste de la densidad a través de la minimización del término coulombico de energía de segundo orden que se origina de la diferencia entre la densidad exacta y la ajustada, que conduce a expresiones analíticas para los coeficientes de ajuste que involucran integrales de tipo coulombico de tres índices y dos electrones. Esto tiene como resultado una reducción en el uso de los recursos de cálculo para los términos de repulsión coulombica, de N^4 a N^3 electrones manteniendo las expresiones analíticas para la energía y las fuerzas coulombicas. La energía de intercambio y correlación restante es una función “suave” de la densidad y, por lo tanto, puede ajustarse sobre una malla pequeña de puntos. Para ajustar la densidad electrónica a la expansión de una sola partícula, DGauss utiliza conjuntos de base denominados DZVP2. Estos conjuntos se expanden en grupos de funciones de base tipo gaussiano centrados en un átomo con carácter s , p y d^p .

5.2.2 Resultados y discusión

Los cálculos teóricos del fenol y los clorofenoles fueron realizados sin recurrir a datos experimentales de estructura, por lo que fue necesario que DGauss realizara la optimización de la geometría para cada estructura.

⁸ Vosko, Wilk y Nusair (1980)

⁹ Una descripción más detallada sobre los métodos, los conceptos, los modelos mecánico-cuánticos y los métodos de cálculo usados en simulación molecular puede encontrarse en el libro de Leach (2000)

que DGauss realizara la optimación de la geometría para cada estructura. Los cálculos se realizaron a nivel local con los compuestos presentados en la Tabla 5.1

Tabla 5.1 Abreviaturas

Nombre	Abreviatura utilizada
Fenol	Fenol
2-Clorofenol	2- MCF
3-Clorofenol	3- MCF
4-Clorofenol	4-MCF
2,4-Diclorofenol	2,4-DCF
2,3-Diclorofenol	2,3-DCF
3,4,5-Triclorofenol	3,4,5-TCF
2,4,6-Triclorofenol	2,4,6-TCF
2,4,5-Triclorofenol	2,4,5-TCF
2,3,5,6-Tetraclorofenol	2,3,5,6-TCF
Pentaclorofenol	PCF
3-Metilfenol	3-MetilF
Nitrofenol	3-NOF

Distancias interatómicas carbono-carbono en el anillo fenólico

En la Figura 5.2 se presenta el sistema de numeración utilizado para identificar las posiciones de los átomos de carbono en el anillo fenólico.

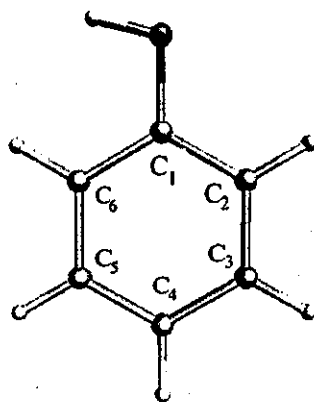


Figura 5.2 Numeración utilizada para identificar las posiciones en el anillo aromático del fenol

Los resultados de los cálculos de los clorofenoles indican que, en general, las distancias carbono—carbono en el anillo fenólico aumentan conforme aumenta el número de átomos de cloro sustituyentes. Este comportamiento es consistente con la suposición de que el incremento en el número de sustituyentes que sustraen carga del anillo aromático tiende a debilitar los enlaces C—C. Los resultados de las distancias entre cada par de átomos de carbono se resumen en la Tabla 5.2, en la que se han incluido los cálculos de las distancias entre los carbonos del anillo fenólico de los compuestos 3-bromofenol, 3-nitrofenol y 3-metilfenol con el objeto de disponer de compuestos de referencia.

El 3-bromofenol y 3-nitrofenol poseen sustituyentes, que, de acuerdo con la teoría, sustraen carga, mientras que 3-metilfenol es considerado un donador de carga. El aumento observado en las distancias

carbono—carbono en los derivados más clorados debe tener como consecuencia la pérdida del carácter aromático del anillo fenólico.

Tabla 5.2 Distancias carbono—carbono

Compuesto	Unión (ángstroms)					
	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C1
PCF	1.40077	1.39891	1.40394	1.40177	1.39646	1.40074
2,4,6-TCF	1.40256	1.38920	1.39232	1.39114	1.38852	1.40222
2,4-DCF	1.40331	1.38975	1.39251	1.39272	1.39229	1.39652
4-MCF	1.39803	1.39002	1.39417	1.39222	1.39306	1.39789
Fenol	1.39825	1.39323	1.39777	1.39516	1.39415	1.39761
3-BrF	1.39813	1.38612	1.39210	1.39293	1.39097	1.39810
3-NOF	1.39666	1.38913	1.39323	1.39234	1.39370	1.40142
3-MetilF	1.39739	1.39598	1.40226	1.39400	1.39350	1.39798

Análisis de carga de Mulliken

La posición de cada átomo de carbono ha sido elegida siguiendo el mismo sistema de numeración utilizado en la Figura 5.1. El análisis de carga de Mulliken para cada átomo de carbono en el anillo de fenol, así como el oxígeno y el hidrógeno del grupo funcional $-OH$ se muestran en la Tabla 5.3 la cual también ha sido acomodada en orden inverso, desde el compuesto más clorado, el PCF hasta el fenol. Puede observarse cómo la carga sobre el átomo de carbono unido al grupo funcional $-OH$ (el carbono etiquetado C_1), posee una carga positiva en todos los casos, carga que aumenta conforme se aumentan los sustituyentes cloro hasta alcanzar su valor máximo en el PCF, esta característica nos permite descartar que se presente un ataque de especies electrofílicas en los

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

derivados más clorados del fenol, más no así el de especies que sean capaces de donar electrones. Sobre el resto de los átomos de carbono se observa consistentemente la presencia de una carga negativa. La carga negativa sobre los átomos de carbono restantes exhiben un comportamiento irregular.

Tabla 5.3 Análisis de carga de Mulliken

Compuesto	C1	C2	C3	C4	C5	C6	O	H-O
PCF	0.529	-0.267	-0.040	-0.111	-0.047	-0.336	-0.316	0.284
2,3,5,6-TCF	0.485	-0.228	-0.033	-0.301	-0.034	-0.284	-0.440	0.432
2,4,5-TCF	0.416	-0.218	-0.218	-0.092	-0.054	-0.402	-0.459	0.445
2,4,6-TCF	0.384	-0.154	-0.260	-0.060	-0.262	-0.196	-0.439	0.432
3,4,5-TCF	0.396	-0.395	0.005	-0.140	0.001	-0.450	-0.468	0.443
2,3-DCF	0.398	-0.196	-0.025	-0.292	-0.225	-0.430	-0.459	0.442
2,4-DCF	0.271	-0.061	-0.251	-0.009	-0.240	-0.224	-0.324	0.307
4-MCF	0.272	-0.231	-0.182	-0.040	-0.196	-0.274	-0.334	0.303
3-MCF	0.342	-0.361	-0.012	-0.295	-0.205	-0.428	-0.471	0.437
2-MCF	0.365	-0.186	-0.233	-0.266	-0.239	-0.398	-0.461	0.438
Fenol	0.288	-0.285	-0.146	-0.247	-0.162	-0.332	-0.349	0.308
3-MetilF	0.311	-0.451	0.453	-0.400	-0.175	-0.365	-0.355	0.309
3-NOF	0.350	-0.371	0.242	-0.306	-0.135	-0.341	-0.337	0.316

Este comportamiento queda ejemplificado claramente por el C6 que exhibe un valor de -0.332 para el fenol y de -0.336 en el pentaclorofenol. También puede apreciarse como la posición de los átomos de cloro en el anillo fenólico provoca redistribuciones de carga

dejando algunos átomos de carbono menos cargados aún en el caso de los derivados menos clorados. En efecto, al revisar las cargas sobre los átomos de carbono adyacentes al C1 (C6 y C2), puede apreciarse cómo en algunos casos la carga sobre estos dos átomos aumenta a valores incluso superiores a las del fenol, como en el caso del 3-MCF y 3,4,5-TCF. También es notable el aumento de carga sobre el átomo C6 (descartando los ejemplos anteriores) en 2,4,5-TCF y PCF. Es importante señalar que los carbonos C3, C4 y C5 son siempre los más afectados por la eliminación de carga por el incremento en el número de sustituyentes cloro, lo cual disminuye las posibilidades de que el ataque de especies oxidantes ocurra en estos sitios. Al parecer, el C6 sería el sitio más favorable para un ataque electrofílico mientras que el C1 lo sería para un ataque nucleofílico.

Orden de enlace de Mayer

En el análisis del orden de enlace de Mayer presentado en la Tabla 5.4 se puede apreciar cómo el incremento en el número de átomos de cloro provoca la pérdida del carácter de aromaticidad en el anillo fenólico. En el caso del fenol y del 3-metilfenol se observa cómo el carácter aromático es más fuerte que el observado en el caso de los derivados más clorados; este comportamiento también es influido por la posición de los átomos de cloro. Sin embargo, la pérdida del carácter aromático del anillo fenólico con el incremento en el número de átomos de cloro observado no puede relacionarse con una mayor reactividad de los compuestos más clorados, sólo nos permite predecir en que puntos puede ocurrir más fácilmente el rompimiento de las moléculas.

Tabla 5.4 Orden de enlace de Mayer

Compuesto	Unión							
	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C1	O-C1	H-O
PCF	1.3234	1.2837	1.3943	1.3694	1.3441	1.3252	1.0402	0.8620
2,3,5,6-TCF	1.2517	1.3156	1.4186	1.4285	1.3107	1.2732	1.2804	0.7084
2,4,5-TCF	1.2398	1.4495	1.4025	1.3089	1.4356	1.3795	1.2152	0.7476
2,4,6-TCF	1.2541	1.4458	1.4011	1.4144	1.4316	1.2851	1.3032	0.7115
3,4,5-TCF	1.3730	1.4402	1.2940	1.3130	1.4516	1.3553	1.1699	0.7507
2,3-DCF	1.2762	1.3380	1.4119	1.4790	1.4903	1.3781	1.2134	0.7490
2,4-DCF	1.3766	1.4193	1.4610	1.4100	1.4814	1.3704	1.1348	0.8995
3,5- DCF	1.3828	1.4310	1.3973	1.4295	1.4338	1.3787	1.1790	0.7510
4-MCF	1.3889	1.4745	1.4244	1.4350	1.4856	1.3963	1.1318	0.9013
3- MCF	1.3934	1.4347	1.4059	1.4775	1.4940	1.3849	1.1815	0.7534
2- MCF	1.2803	1.4441	1.4680	1.4678	1.4962	1.3893	1.2201	0.7507
Fenol	1.4097	1.4658	1.4412	1.4615	1.4757	1.4163	1.1257	0.8968
3-MetF	1.4427	1.4165	1.3618	1.5147	1.4729	1.3884	1.1092	0.8963
3-NOF	1.4034	1.4150	1.3723	1.4515	1.4878	1.3531	1.1166	0.8924

5.2.3 Programa Gaussian 98

El programa Gaussian 98¹⁰ es un paquete de programas ampliamente usado en química teórica, que incluye todos los métodos *ab initio* comunes como Hartree-Fock, Configuración de Interacciones, funcionales de la densidad, entre otros además de métodos semiempíricos. Gracias al uso de estos métodos, Gaussian 98 es capaz de predecir energías, estructuras moleculares, frecuencias de vibración así como otras propiedades moleculares para sistemas en fase gaseosa y

moleculares para sistemas en fase gaseosa y en solución, y puede modelarlos tanto en estado basal como en sus estados excitados.

Mientras que con DGauss se utilizó la expresión de Vosko, Wilk y Nusair¹¹ (VWN) para la correlación y expresiones de Slater para el intercambio en el método de funcionales de la densidad, con Gaussian 98 se emplea el funcional de la densidad B3LYP del método híbrido Hartree-Fock/teoría de funcionales de la densidad. El funcional B3LYP recurre a las expresiones de Slater y Hartree-Fock para el intercambio, el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr (LYP)¹² y el funcional de correlación VWN. En este trabajo se utilizó funcional B3LYP/6-31 ** lo que significa que son cálculos basados en la teoría de funcionales de la densidad con la función de intercambio de Becke¹³ (Becke3) y la función de correlación LYP, con los orbitales expandidos en la base 6-31 **. Este funcional híbrido no solo da buenos resultados de la geometría de equilibrio como en el caso de DGauss, sino que también permite obtener energías generalmente más precisas¹⁴ que con DGauss.

5.2.4 Resultados y discusión

Al igual que en el caso de los cálculos con DGauss, con Gaussian 98 se realizó la optimación de geometría con el propósito de tener la conformación molecular de mínima energía para cada molécula. Aunque la geometría de las moléculas de los clorofenoles son relativamente simples, ya que tanto el anillo aromático como los átomos de cloro se

¹⁰ Frisch y colaboradores (1998)

¹¹ Vosko, Wilk y Nusair (1980)

¹² Lee, Yang y Parr (1988)

¹³ Becke (1988)

encuentran en un solo plano, el grupo —OH, que otorga las características ácidas a estas moléculas, tiene una conformación tal (Figura 5.2), que el hidrógeno unido al oxígeno puede acomodarse tanto en el plano del anillo como fuera de él. Como el enlace del oxígeno puede rotar libremente, el hidrógeno puede adquirir un gran número de conformaciones, las cuales tienen diferentes energías debido a la interacción del hidrógeno con el anillo o con los sustituyentes adyacentes. Para determinar la configuración de mínima energía para cada molécula, se calculó la energía total de cada molécula fijando el átomo de hidrógeno en ángulos de 15, 30, 45, 60 y 90 grados con respecto al plano del anillo. Previsiblemente, la configuración de mínima energía corresponde a la del átomo de hidrógeno sobre el plano del anillo, ya sea a 0 o 180 grados en tanto que las posiciones a 90 o 270 grados son las de máxima energía Tabla 5.5 y Figura 5.2

Tabla 5.5 Resultado del cálculo de geometría de mínima energía para el fenol utilizando Gaussian 98

Grados	Energía (eV)
0	-8363.41
15	-8363.40
30	-8363.37
45	-8363.33
60	-8363.28
90	-8363.24

¹⁵ Levine (2001)

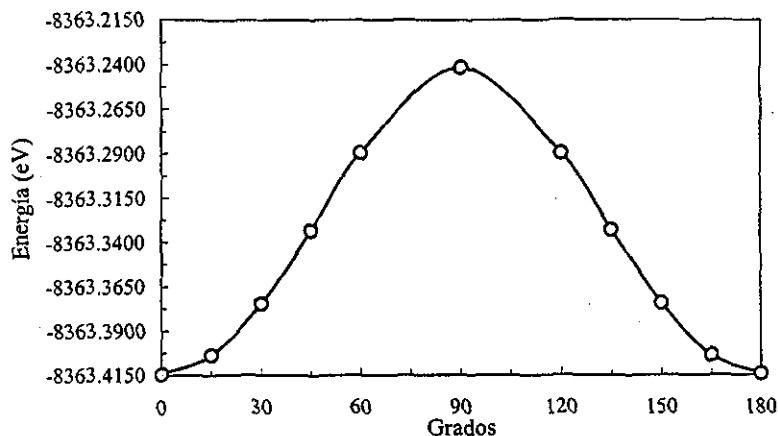


Figura 5.2 Cálculo de geometría de mínima energía para el fenol utilizando Gaussian 98. Los grados corresponden al ángulo de rotación del enlace entre el hidrógeno y el oxígeno del grupo —OH con respecto al plano del anillo.

Una vez determinada la geometría de mínima energía, se procedió a asentar los resultados de los cálculos de energía total mediante el programa Gaussian 98 utilizando el método B3LYP/6-31 ** en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6 Resultados de cálculos realizados con Gaussian 98

Compuesto	Energía Total (eV)			Afinidad Electrónica (eV)	Potencial de ionización (eV)
	Neutra	Anión	Catión		
Fenol	-8363.4152	-8361.2283	-8355.2090	2.1869	8.2062
4-MCF	-20864.3666	-20862.6938	-20856.1848	1.6728	8.1818
2,4-DCF	-33365.3424	-33364.1021	-33356.9893	1.2403	8.3531
2,4,6-TCF	-45866.1360	-45865.2955	-45857.6714	0.8405	8.4646
PCF	-70867.4458	-70867.1901	-70858.8506	0.2557	8.5952

En la tabla anterior se observa la estimación tanto del potencial de ionización como de la afinidad electrónica de los clorofenoles y el fenol en fase gaseosa. Ambos parámetros gobiernan la reactividad de las especies químicas y por lo tanto, son gran ayuda para el estudio de la reactividad de los clorofenoles. Si se considera que las reacciones de los clorofenoles estudiados experimentalmente ocurren en solución, el potencial de ionización en solución y la afinidad electrónica en solución deben ser el objetivo de este cálculo. En la práctica ambos parámetros pueden ser estimados a partir de los parámetros en fase gaseosa y las energías de solvatación. Experimentalmente, tenemos la opción de utilizar los potenciales redox electroquímicos, los cuales pueden proveer una excelente medida de la capacidad de una especie para aceptar o expulsar un electrón en solución.

En la Tabla 5.7 se presenta una comparación entre los resultados teóricos y los potenciales de oxidación anódica obtenidos experimentalmente y los reportados por Rodgers y colaboradores¹⁵. Es importante señalar que tanto nuestros resultados como los procedentes de la bibliografía, fueron obtenidos utilizando electrodos de platino. La comparación entre los resultados experimentales y teóricos permite observar que no se encuentra la correlación esperada: mientras que en los resultados experimentales el potencial de oxidación disminuye conforme aumenta el número de substituyentes cloro en el anillo fenólico, en los resultados teóricos se advierte que el potencial de ionización (esto es, qué tan fácilmente se elimina un electrón de la molécula), aumenta conforme se incrementa el número de átomos de cloro en el anillo.

¹⁵ Rodgers y colaboradores (1999)

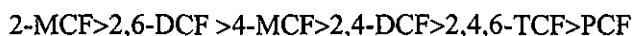


Tabla 5.7 Correlación entre resultados de Gaussian 98 y potenciales de oxidación electroquímicos experimentales

Compuesto	Afinidad Electrónica (eV)	Potencial de ionización (eV)	Potencial de oxidación (ánodos de Pt)	
			VPD (éste trabajo)	VBL (Rodgers <i>et al</i>)
Fenol	2.1869	8.2062	-	1.200
4-MCF	1.6728	8.1818	0.850	1.200
2,4-DCF	1.2403	8.3531	0.745	1.080
2,4,6-TCF	0.8405	8.4646	0.700	1.080
PCF	0.2557	8.5952	0.650	1.000

Aunque se ha propuesto que las reacciones electroquímicas sobre ánodo de platino y las reacciones de oxidación sobre CdS reportadas en la literatura pueden ocurrir a través de otra vía, persiste la duda sobre el porque ambas reacciones se comportan en forma inversa a la reacción de oxidación sobre TiO_2 , la cual procede vía el radical hidroxilo. En este trabajo se propone que las reacciones de los clorofenoles sobre electrodos de platino o cualquier otro material (como óxidos metálicos) de metales de transición son alterados por fenómenos de adsorción, catálisis o ambas operando simultáneamente. Éste fenómeno provoca que la oxidación anódica de los clorofenoles más clorados aparezcan a potenciales de oxidación más bajos, porque la velocidad de reacción se incrementa gracias a este factor. En el caso del sulfuro de cadmio, debe estar ocurriendo el mismo fenómeno de adsorción y/o catálisis aunado al hecho de que no se tiene el suficiente potencial como para promover la formación del radical hidroxilo y que la reacción proceda como en el caso del TiO_2 .

Una forma de comprobar estas suposiciones es revisar los resultados de la oxidación de las moléculas estudiadas reportados en la literatura en los que se haya utilizando electrodos que no sean de metales de transición o de carbono (podría haber fenómenos de adsorción, aunque quizá no de catálisis). La búsqueda permitió localizar el estudio electroquímico de clorofenoles realizado por Ureta-Zañartu y colaboradores en el que se hizo uso de electrodos de oro¹⁶. En dicho estudio, los autores justifican el uso de oro por ser un mal adsorbente y porque sus características catalíticas son muy pobres, debido a que sus orbitales *d* se encuentran prácticamente llenos. Ureta-Zañartu y colaboradores realizaron estudios de voltamperometría cíclica (técnica que permite obtener tanto el potencial de oxidación como el potencial de reducción), de los clorfenoles 2-MCF, 4-MCF; 2,4-DCF; 2,6-DCF; 2,4,6-TCF y PCF. Los investigadores señalan que el orden de reactividad de los clorofenoles que obtienen es el siguiente:



Aunque no reportan datos numéricos, de los voltamperogramas presentados por estos investigadores pueden estimarse los valores de los potenciales de oxidación y reducción, tal y como hicimos en nuestros experimentos electroquímicos. Dicha información es presentada en la Tabla 5.8 junto con los potenciales de reducción sobre cátodo de zinc obtenida por Lin y Tseng¹⁷.

¹⁶ Ureta-Zañartu et al (2001)

¹⁷ Lin y Tseng (2000)

Tabla 5.8 Correlación entre resultados de Gaussian 98 y potenciales de oxidación y reducción reportados en la bibliografía

Compuesto	Afinidad Electrónica (eV)	Potencial de ionización (eV)	Electrodo de Au		Electrodo de Zn
			Potencial de oxidación	Potencial de reducción	Potencial de reducción
Fenol	2.1869	8.2062	0.8	-0.25	
<i>2-MCF</i>					-2.5
4-MCF	1.6728	8.1818	0.85	-0.4	
2,4-DCF	1.2403	8.3531	1.00	-0.6	-2.35
<i>2,4,5-TCP</i>					-2.2
2,4,6-TCF	0.8405	8.4646	1.00	-0.5	
<i>2,3,4,6-TCF</i>					-1.95
PCF	0.2557	8.5952	1.00	-0.5	-1.7

Al comparar los resultados de Ureta-Zañartu y colaboradores con los resultados teóricos obtenidos con el programa Gaussian 98 a través del método B3LYP, se observa que tanto el potencial de ionización como la afinidad electrónica en fase gaseosa concuerdan con los potenciales de oxidación y reducción sobre electrodo de oro. En el caso de los potenciales de reducción obtenidos por Lin sobre cátodo de zinc se advierte nuevamente que no hay correlación, debido tal vez al fenómeno de adsorción y/o catálisis antes descrito.

Conclusiones

Existe un vínculo entre el proceso de oxidación electroquímica y el proceso de oxidación en fase heterogénea: reacciones en la superficie del catalizador y del ánodo que provocan el comportamiento observado en

ánodos de Pt y en el catalizador de CdS. Ambas parecen ser iniciadas por la especie h^+ .

Los cálculos de estructura, realizados con DGauss, concuerdan con los datos reportados en la literatura sobre el efecto de sustracción de carga: conforme aumenta el número de átomos de cloro en los derivados del fenol, el anillo pierde su carácter aromático debilitando los enlaces C—C y aumenta sus distancias interatómicas.

El estudio teórico realizado con Gaussian 98 permite estimar el potencial de ionización y de afinidad electrónica en fase gaseosa. Sin embargo, dichos resultados no correlacionan con los resultados experimentales debido a la interacción entre el Pt y el CdS con los clorofenoles.

Gracias a resultados ya publicados¹⁸ sobre el comportamiento electroquímico de los clorofenoles sobre electrodos de oro, es posible comparar exitosamente los parámetros de reactividad teóricos con los potenciales redox. En ausencia de interacciones de adsorción o catálisis entre los electrodos (o el catalizador en el caso del CdS), existe una correlación clara entre los potenciales redox y el potencial de oxidación y la afinidad electrónica.

¹⁸ Ureta-Zañartu et al (2001)

6

CONCLUSIONES GLOBALES Y PERSPECTIVAS

6.1 Conclusiones

Con este trabajo se inició el estudio de la reactividad de los clorofenoles. Se realizaron experimentos sobre la reactividad de dichos compuestos utilizando tres técnicas: la fotooxidación en fase heterogénea, (O_3/UV); la fotooxidación en fase heterogénea (TiO_2/UV) y la electrooxidación anódica; también se realizó un estudio teórico de esta familia de compuestos aromáticos clorados, las conclusiones se presentan a continuación:

- Los resultados de los análisis electroquímicos de los clorofenoles seleccionados utilizando las técnicas de voltamperometría de barrido lineal y voltamperometría de pulsos diferenciales, indican que los potenciales de oxidación aumentan conforme disminuye el número de sustituyentes cloro en los derivados del fenol.

- Las caídas de corriente observadas mediante ambas técnicas electroanalíticas señalan que los clorofenoles más clorados se depositan más fuertemente sobre el ánodo. Este resultado es interesante porque apoya la consideración de que el mecanismo inicial de degradación de los clorofenoles en la electrooxidación y la oxidación fotolítica utilizando CdS como catalizador reportada en la literatura, inicia a través de la reacción de los substratos adsorbidos en las superficies ya sea con el ánodo, en el caso de la electrooxidación o con los “agujeros” (h^+) de carga del catalizador.
- Las reacciones de los derivados clorados del fenol con el TiO_2 como catalizador, a pesar de que inicialmente se observa la adsorción de los substratos sobre la superficie catalítica, están de acuerdo con el comportamiento esperado para una reacción de tipo electrofílico. El potencial de la banda de valencia de las especies h^+ es suficientemente alto para reaccionar con el agua y generar al radical hidroxilo; en este proceso el radical hidroxilo es la especie que inicia la degradación de los clorofenoles con expulsión de cloro.
- Uno de los resultados de este trabajo es el apoyo adicional que otorga a la propuesta de que hay un vínculo entre el proceso de oxidación electroquímica y el proceso de oxidación en fase heterogénea. Cuando se utiliza CdS, existe un fenómeno adicional, las reacciones sobre las superficie, en un caso del catalizador y en otro del ánodo.
- La fotooxidación de los clorofenoles mediante ozono y radiación ultravioleta sufre el efecto de tres reacciones: la oxidación directa del

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ozono molecular, la fotooxidación inducida por la radiación UV y la oxidación indirecta del radical $\cdot\text{OH}$ generado por la fotodescomposición del ozono en medio acuoso. Bajo las condiciones experimentales utilizadas no pudo dilucidarse la contribución de cada tipo de reacción y por tanto no es posible saber la influencia del radical hidroxilo en ellas.

- Los cálculos de estructura, realizados con DGAUSS, concuerdan con los datos reportados en la literatura sobre el efecto de sustracción de carga: conforme aumenta el número de átomos de cloro en los derivados del fenol, el anillo aromático pierde su carácter aromático debilitando los enlaces C—C y aumentan sus distancias interatómicas.
- El estudio teórico realizado con Gaussian 98 permite estimar el potencial de ionización y de la afinidad electrónica en fase gaseosa. Sin embargo, dichos resultados no correlacionaron con los resultados experimentales debido a la interacción entre el Pt y el CdS con los clorofenoles.
- Gracias a resultados ya publicados sobre el comportamiento electroquímico de los clorofenoles sobre electrodos de oro, en los cuales se elimina la posible interferencia de fenómenos de adsorción y/o catálisis, es posible comparar exitosamente los parámetros de reactividad teóricos con los potenciales redox. Al comparar los potenciales de oxidación y reducción electroquímicos sobre electrodos de oro se observa una relación clara con el potencial de

oxidación y la afinidad electrónica. Al revisar un estudio de reducción sobre cátodo de zinc, desaparece nuevamente esta correlación.

6.2 Perspectivas

Con base en los resultados obtenidos, se tienen las siguientes sugerencias para la continuación del trabajo y el desarrollo de otros trabajos paralelos:

- Realizar el estudio detallado sobre la capacidad de adsorción de los clorofenoles. Dicho estudio debe tomar en cuenta no solo a los catalizadores y ánodos utilizados en este trabajo. Esta información, apoyada con análisis tales como el coeficiente de partición agua-octanol deben ayudar a comprender la importancia de la adsorción en la reactividad de los clorofenoles tanto en el laboratorio como en el ambiente.
- Realizar el estudio de fotooxidación de los clorofenoles llevando a cabo la fotooxidación de los compuestos bajo radiación ultravioleta; ozono y finalmente la combinación de los tres. Este estudio deberá ser capaz de observar si existe un efecto sinérgico que provoque que algún o algunos compuestos se degraden a velocidades más altas de lo esperado.
- En el estudio de la fotooxidación de clorofenoles mediante O_3/UV deberá llevarse a cabo el análisis de los productos de reacción.

Disponer de información sobre los principales compuestos generados en la reacción ayudaría a proponer los mecanismos de reacción modelen el proceso de reacción. Este análisis puede extenderse a los tres procesos usados en este trabajo.

- Es recomendable realizar los estudios de energía de solvatación a fin de disponer de resultados teóricos de los potenciales de ionización y la afinidad electrónica en fase acuosa. De esta manera se dispondría de parámetros de reactividad teóricos mucho más aproximados a un experimento electroquímico ideal, que pueden ser comparados con resultados experimentales en los que se eliminen interacciones entre los electrodos y las especies reactivas.
- También es conveniente continuar los estudios teóricos como punto de partida para el análisis de las posibles especies reactivas, como el radical hidroxilo o la eliminación de un electrón para simular las condiciones de reacción y observar los cambios que ocurren en la molécula estudiada. Disponer de información sobre los productos de reacción permitirá proponer mecanismos de reacción que modelen las rutas que siguen estos procesos.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Referencias

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); USA Public Health Service, "*Toxicological Profile for Pentachlorophenol*", ATSDR, Atlanta Georgia, EUA, 1994.

Anbar, M.; Meyerstein, D. y Neta, P., "The Reactivity of Aromatic Compounds Toward Hydroxyl Radicals", *J. Phys. Chem.*, 1966, 70, 2660.

Atkinson, R., "Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds", *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 1*, 1989, 246 pp.

Barbeni, M.; Morello, M.; Parmauro, E.; Pelezzetti, E.; Vicenti, M.; Borgarello, E. y Serpone, N., "Sunlight Photodegradation of 2,4,5-Trichlorophenoxy-acetic Acid and 2,4,5-Trichlorophenol on Titanium Dioxide. Identification of Intermediates and Degradation Pathway", *Chemosphere*, 1987, 16, 1165.

Bard, A. J. y Faulkner, L. R., "*Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*", John Wiley & Sons, Nueva York, EUA, 2000, 940 pp.

Becke, A. D., "Density-functional Exchange-energy Approximation with Asymptotic Behaviour", *Phys. Rev. A*, 1988, 38, 3098.

Blanco-Jerez, L. M., Comunicación personal.

Brzuzny, L. P. y Hites, R. A., "Global Mass Balance for Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans," *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30, 1797.

Carroll, F. A., *Perspectives on Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Brooks/Cole, Pacific Grove, EUA, 1997, 907 pp.

Cominellis, Ch. y Vercesi, G. P., "Characterization of DSA-type Oxygen Evolving Electrodes: Choice of a Coating", *J. Appl. Electrochem.*, 1991, 21, 703.

Davies, A. P. y Huang, C. P., "The Removal of Substituted Phenols by a Photocatalytic Oxidation Process with Cadmium Sulfide", *Wat. Res.*, 1990, 24, 543.

Davies, A. P. y Huang, C. P., "The Photocatalytic Oxidation of Toxic Organic Compounds", *International Conference on Physicochemical and Biological Detoxification of Hazardous Wastes*, Wu, Y. C. (Ed.), Atlantic City, N. J., EUA, 1988, V. 1, p. 121.

Dixon, D. A.; Fitzgerald, G. y R auchle, T., "Visualization Approaches in Quantum Chemistry Using UniChem", en *Data Visualization in Molecular Science*, Bowie, J. E. y Olson, A.J., (Eds.), Addison-Wesley, Reading, EUA, 1996, 285 pp.

Fermi, E., "A statistical method for the determination of some atomic properties and the application of this method to the theory of the periodic system of elements", *Z Phys.*, 1928, 48, 73.

Freiter, E. R., "Chlorophenols", en *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3^a Ed., John Wiley & Sons, Nueva York, EUA, 1976, Vol. 5, p. 864.

Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.A.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J. Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C. y Pople, J. A. *Gaussian 98*, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, EUA, 1998.

Garrison, R. L.; Mauk, C. E. y Prengle, H. W. Jr., "Cyanide Disposal by Ozone Oxidation", U.S. Nat. Tech. Inform. Serv. AD Report No. 775152/2GA, 1974, 112 pp.

Gurol, M. D. y Vastistas, R., "Oxidation of Phenolic Compounds by Ozone and Ozone+u.v. Radiation: A Comparative Study", *Wat. Res.*, 1987, 21, 895.

Haber, F. y Weiss, J., "The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts", *Proc. R. Soc.* 1934, 15, 322.

Ho, T-F. L. y Bolton, J., "Toxicity Changes During the UV Treatment of Pentachlorophenol in Dilute Aqueous Solution", *Wat. Res.*, 1998, 32, 489.

Hoffmann, R., "*Lo Mismo y No lo Mismo*", Fondo de Cultura Económica, México, D.F., México, 1997, 285 pp.

Hogue, C., "Advisory Warns Of Little-Known Risk From Molten 2,4-Dichlorophenol", *Chem. & Eng. News*, 2000, 78, 49.

Hohenberg, P. y Kohn, W., "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev. B*, 1964, 136, 864.

Hoigné, J. y Bader, H., "Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water I Nondissociating Organic Compounds", *Wat. Res.*, **1983**, *17*, 173.

Hoigné, J. y Bader, H., "Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water II Dissociating Organic Compounds", *Wat. Res.*, **1983**, *17*, 185.

Kohn, W. y Sham, L. J., "Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects" *Phys. Rev. A*, **1965**, *140*, 1133.

Lai, C. S. y Piette, L. H., "Further Evidence for Hydroxy Radical Production in Fentons's Reagent", *Tetrahedron Lett.*, **1979**, *9*, 775.

Langalais, B.; Reckhow, D. A. y Brink, D. R. "Ozone in Water Treatment: Application and Engineering", Lewis, Miami, EUA, **1991**, 409 pp.

Leach, A. R., "Molecular Modeling. Principles and Applications", Prentice Hall, Harlow, Inglaterra, **2000**, 744 pp.

Ledon, H. J., "Ozone for Waste Remediation and Waste Water Treatment", en *Industrial Environmental Chemistry*, Sawyer, D. T. y Martell, A. E., (Eds.), Plenum Press, Nueva York, EUA, **1992**, 312 pp.

Lee, C.; Yang, W. y Parr, R. G., "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.

Levine, I. N. *Química Cuántica*, 5ª Ed., Prentice Hall, Madrid, España, **2001**, 714 pp.

Lin, C. H. y Tseng, S. K., "Electrochemically Reductive Dechlorination of Chlorophenol Using Nickel and Zinc Electrodes", *Wat. Sci. Tech.*, **2000**, *42*, 167.

Louis, F.; González, C.; Huie, R. E y Kurylo, M. J., "Ab Initio Study of the Kinetics of the Reactions of XO (X=F or Cl) with Methane Over the Temperature Range 250-2500 K", *Third Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics*, México, D. F., México, **1999**.

Martínez-Carrillo, M. A.; Pandiyan, T. y Durán de Bazúa, C., "Estudio del Mecanismo de la Degradación de Policlorofenoles Mediante Ozono y Radiación UV", *XXXIV Congreso Mexicano de Química*, Monterrey, N.L., México, **1999**.

Masten, S. J. y Davies, S. H. R., "The Use of Ozonation to Degrade Organic Contaminants in Wastewaters", *Environ. Sci. Technol.*, **1994**, *28*, 180A.

Matthews, R. W., "Photooxidation of Organic Impurities in Water Using Thin Films of Titanium Dioxide", *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 3328.

Ollis, D. F., "Comparative Aspects of Advanced Oxidation Processes", en *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III*, Tedder, W. y Pohland, F. (eds.), American Chemical Soc., **1993**. p. 18.

Pandiyan, T.; Martínez, O.; Orozco-Martínez, J.; Burillo-Amezcu, G. y Martínez-Carrillo, M. A., "Photochemical Comparative Studies of Mono/polychlorophenols", **2001**, Datos inéditos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Parr, R. G. y Yang, W., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Nueva York, EUA, 1989, 333 pp.

Peleg, M., "The Chemistry of Ozone in the Treatment of Water", *Wat. Res.*, 1976, 10, 361.

Peyton, G. R. y Glaze, W. H., "Destruction of Pollutants in Water With Ozone In Combination With Ultraviolet Radiation. 3. Photolysis of Aqueous Ozone", *Environ. Sci. Technol.*, 1988, 22, 761.

Peyton, G. R.; Huang, F. Y.; Burleson, J. L. y Glaze, W.H., "Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination With Ultraviolet Radiation. General Principles and Oxidation of Tetrachloroethylene". *Environ. Sci. Technol.*, 1982, 16, 448.

Prengle, H. W. Jr., "Experimental Rate Constants and Reactor Considerations for the Destruction of Micropollutants and Trihalomethane Precursors by Ozone with Ultraviolet Radiation", *Environ. Sci. Technol.*, 1983, 17, 743.

Pross, A., *Theoretical and Physical Principles of Organic Reactivity*, John Wiley & Sons, 1997, Nueva York, EUA, 294 pp.

Rajeshwar, K, e Ibanez, J. G. *Environmental Electrochemistry* Academic Press, 1997, San Diego, EUA, 776 pp.

Rodgers, J. D.; Jedral, W. y Bunce, N. J., "Electrochemical Oxidation of Chlorinated Phenols", *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33, 1453.

Rodríguez-Alemán, M.G. y Blanco-Jerez, L. M., "Tratamiento Electroquímico de un Derivado Aromático Clorado Presente en Aguas Residuales", *XXXIV Congreso Mexicano de Química*, Monterrey, N.L., México, 1999.

Savall, A., "Electrochemical Treatment of Industrial Organic Effluents", *Chimia*, **1995**, *49*, 23.

Schmal, D.; van Erkel, J. y van Duin, P. J., "Mass Transfer at Carbon Fiber Electrodes", *J. Appl. Electrochem.*, **1986**, *16*, 422.

Skoog, D. A. y Leary, J. J., *Análisis Instrumental*, 4ª Ed., Mc Graw-Hill, Madrid, España, **1994**, 932 pp.

Staelin, J. y Hoigné, J., "Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions", *Environ. Sci. Technol.*, **1985**, *19*, 1206.

Taube, H. y Bray, W. C., "Chain Reactions in Aqueous Solutions Containing Ozone, Hydrogen Peroxide and Acid", *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, *62*, 3357.

Taube, H., "II Chain Reactions of Ozone in Aqueous Solution. The Interaction of Ozone and Formic Acid in Aqueous Solution", *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, *63*, 2453.

Taube, H., "Photochemical reactions of ozone in solution", *Tran. Faraday Soc.*, **1957**, *53*, 656.

Thomas, L. H., "The calculation of atomic fields", *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **1927**, *23*, 542.

Tomiyasu, H.; Fukutomi, H. y Gordon, G., "Kinetics and Mechanism of Ozone Decomposition in Basic Aqueous Solution", *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 2962.

Tseng, J.M. y Huang, C.P., "Removal of Chlorophenols from Water by Photocatalytic Oxidation", *Wat. Sci. Tech.*, **1991**, *23*, 377.

Ureta-Zañartu, M. S.; Bustos, P.; Diez, M. C.; Mora, M. L. Y Gutiérrez, C., "Electro-oxidation of chlorophenols at gold electrode" *Electrochimica Acta*, **2001**, *46*, 2545.

Vořnov, M. y Augustynski, J., "Introduction to the Physics of Semiconductor Photocatalyst", en *Heterogeneous Photocatalysis* Schiavello, M. (Ed.), John Wiley & Sons, Chichester, Inglaterra **1997**, 197 pp.

Vosko, S. H.; Wilk, L. Y Nusair, M., "Accurate Spin-dependent Electron Liquid Correction Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis", *J. Phys.*, **1980**, *58*, 1200.

Weiss, J., "Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Different Metals", *Trans. Faraday Soc.*, **1935**, *31*, 668.

Wingrove, A. S. y Caret, R. L., *Química Orgánica*, Harla, Harper & Row Latinoamericana, México D.F., México, **1984**, 1568 pp.

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1 Mecanismo de descomposición de ozono en medio acuoso	18
3.1 Voltamperograma de barrido lineal para la oxidación del pentaclorofenol (1.0 mM en metanol) a velocidades de barrido de 20, 50 y 100 mVs ⁻¹	37
3.2 Voltamperograma de barrido lineal para la oxidación de clorofenoles (1.0 mM en metanol) $v=100$ mVs ⁻¹ sobre ánodo de platino	38
3.3 Voltamperogramas de barrido lineal y de pulsos diferenciales para el 4-MCF (1.0 mM)	40
3.4 Voltamperogramas de barrido lineal y de pulsos diferenciales para el 2,4-DCF (1.0 mM)	41
3.5 Voltamperogramas de barrido lineal y de pulsos diferenciales para el 2,4,6-TCF (1.0 mM)	42
3.6 Voltamperogramas de barrido lineal y de pulsos diferenciales para el PCF (1.0 mM)	43
3.7 Voltamperograma de pulsos diferenciales para la oxidación de clorofenoles (1.0 mM en metanol) sobre ánodo de platino	44
4.1 Fotooxidación catalítica de 4-MCF; 2,4-DCF y 2,4,6-TCF con TiO ₂ irradiado con luz UV $\lambda = 380$ nm	53
4.2 Cromatogramas de las muestras de la fotooxidación del 4-MCF con TiO ₂ a diferentes tiempos de irradiación	55
4.3 Cromatogramas de las muestras de la fotooxidación del 2,4-DCF con TiO ₂ a diferentes tiempos de irradiación	56

4.4	Cromatogramas de las muestras de la fotooxidación del 2,4, 6-TCF con TiO_2 a diferentes tiempos de irradiación	57
4.5	Fotooxidación de 4-MCF; 2,4-DCF y 2,4,6-TCF y PCF mediante ozono y luz UV $\lambda = 254 \text{ nm}$	59
4.6	Fotooxidación catalítica de fenol y clorofenoles con CdS y radiación UV $\lambda = 380 \text{ nm}$	62
5.1	Arquitectura del programa UniChem	68
5.2	Numeración utilizada para identificar las posiciones en el anillo aromático	73
5.3	Cálculos de geometría de mínima energía para el fenol utilizando Gaussian 98	80

ÍNDICE DE TABLAS

1.1	Potenciales de oxidación de algunos de los oxidantes más comunes	12
3.1	Potenciales de oxidación de clorofenoles 1.0 mM en metanol	44
3.2	Constantes de velocidad de pseudo primer orden para la electrólisis de clorofenoles sobre diferentes tipos de ánodos a 5 mAcm^{-2}	46
4.1	Condiciones de análisis de los estándares por cromatografía de gases	52
4.2	Fotooxidación catalítica de 4-MCF; 2,4-DCF y 2,4,6-TCF	54
4.3	Fotooxidación de 4-MCF; 2,4-DCF; 2,4,6-TCF y PCF con O_3/UV	60
5.1	Abreviaturas de los compuestos utilizados en los cálculos con DGauss	72
5.2	Distancias carbono—carbono obtenidas con DGauss	74
5.3	Análisis de carga de Mulliken obtenidas con DGauss	75
5.4	Orden de Enlace de Mayer obtenidas con DGauss	77
5.5	Cálculo de Geometría de mínima energía para el fenol obtenida mediante Gaussian 98	79
5.6	Resultados de cálculos realizados con Gaussian 98	80
5.7	Correlación entre resultados de Gaussian 98 y potenciales de oxidación electroquímicos experimentales	82
5.8	Correlación entre resultados de Gaussian 98 y potenciales de oxidación y reducción reportados en la bibliografía	84

GLOSARIO

ADE	Siglas en inglés de ánodos dimensionalmente estables
B3LYP	Funcional de la densidad que incorpora el funcional de intercambio de Becke (B3) y el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr (LYP)
CG-EM	Cromatografía de gases-espectrometría de masas
DCF	Diclorofenol
DGauss	Abreviación de <i>Density Gaussian</i> , programa de cómputo basado en la teoría de funcionales de la densidad
E	En electroquímica denota al potencial eléctrico cuyas unidades son voltios. En química teórica designa a la energía; los subíndices <i>KE</i> , <i>c</i> , <i>H</i> y <i>XC</i> indican energía cinética; de interacción electrón-núcleo; coulombica electrón-electrón y la energía de intercambio y correlación
eV	Electrón-voltio
Gaussian 98	Paquete de programas de cómputo que incluye los métodos ab initio más comunes así como muchos métodos semiempíricos y métodos de mecánica molecular.
<i>i</i>	Corriente
Interfaz	Zona de comunicación entre o acción de un sistema sobre otro; conexión e interacción entre <i>hardware</i> , <i>software</i> y un usuario
MCF	Monoclorofenol

Megabore	Marca registrada de productos para cromatografía
mM	Concentración milimolar
nm	Nanómetros
PCF	Pentaclorofenol
Q	Carga
Suprasil	Marca registrada de material de gran transparencia a la radiación ultravioleta
TCP	Designa al los triclorofenoles o los tetraclorofenoles, según el número de sustituyentes indicados con números
UV	Luz ultravioleta
VBL	Voltamperometría de barrido lineal
VPD	Voltamperometría de pulsos diferenciales
VWN	Funcional de correlación de Vosko, Wilk y Nusair
λ	Longitud de onda
ρ	Densidad de probabilidad electrónica