



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**Síntesis de compuestos de coordinación de
hierro para el estudio de la degradación del
fenol mediante el sistema Fenton
modificado**

TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

Perla Nayuri Rojas Peláez



México, D.F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

2005

m. 343207



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 asignado:

Presidente Profa. Martha Rodríguez Pérez
Vocal Profa. Mercedes Meijueiro Morosini
Secretario Prof. Pandiyan Thangarasu
1^{er}. Suplente Profa. María Isabel Gracia Mora
2^o. Suplente Prof. Marcos Flores Álamo

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de tecnologías limpias, 201. Edificio B de la Facultad de
Química, Ciudad Universitaria.

Asesor del tema: Dr. Pandiyan Thangarasu



Sustentante: Perla Nayuri Rojas Peláez



Autotizo a la Dirección General de Bibliotecas de la
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el
contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Perla Nayuri

FECHA: 18 Abril 05

FIRMA: 

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Thangarasu Pandiyan por sus enseñanzas, tanto como tutor como persona, que estoy segura me servirán el resto de mi vida.

Al Maestro José Guadalupe Hernández Hernández y Maestro Jacinto Morales Roque por su apoyo y amistad incondicional durante el proceso de esta tesis.

A Conacyt por el financiamiento otorgado para la realización de los estudios en el proyecto IN208102-3.

A la Facultad de Química (UNAM) por haber sido la cuna de una de mis mayores metas.

DEDICATORIAS

**A mis padres, por haberme dado la vida e impulsado a
lograr mis metas.**

**A mis seres queridos y amigos que estuvieron conmigo
compartiendo los buenos y malos momentos.**

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| Abreviaturas | 1 |
| Resumen | 2 |
| 1.0 Introducción | 3 |
| 2.0 Antecedentes | 6 |
| 2.1 Contaminación por fenol | 6 |
| 2.2 Técnicas para la degradación de compuestos fenólicos. | 8 |
| 2.2.1 Tratamientos biológicos | 8 |
| 2.2.2 Tratamientos físicos | 9 |
| 2.2.3 Tratamientos avanzados de oxidación para la degradación de fenoles (TAO) | 9 |
| 3.0 Objetivos | 17 |
| 4.0 Desarrollo experimental | 18 |
| 4.1 Material y reactivos | 18 |
| 4.2 Métodos analíticos | 18 |
| 4.3 Síntesis de ligantes | 19 |
| 4.4 Preparación de los complejos | 22 |
| 4.5 Técnicas electroquímicas para el estudio de los compuestos de coordinación. | 24 |
| 4.6 Determinación de la constante de formación de los complejos de hierro | 25 |
| 4.7 Degradación del fenol por los complejos de hierro/H ₂ O ₂ a diferentes valores de pH | 25 |

| | |
|--|----|
| 5.0 Resultados y discusión | 26 |
| 5.1 Espectroscopía electrónica de los complejos de hierro | 26 |
| 5.2 Electroquímica de los compuestos de coordinación | 30 |
| 5.3 Degradación del fenol a distintos valores de pH | 33 |
| 5.4 Degradación del fenol por los complejos de hierro/ H₂O₂ | 35 |
| 6.0 Conclusiones | 41 |
| Referencias | |
| Lista de figuras | |
| Abreviaturas | |
| Anexo | |

RESUMEN

Los compuestos fenólicos son tóxicos a los sistemas biológicos y además no son fácilmente degradables mediante métodos convencionales, por lo que es necesario desarrollar nuevas técnicas que puedan transformar estos compuestos a otros menos dañinos. Se ha demostrado que utilizando mezclas de peróxido de hidrógeno con sales de hierro, se producen radicales $\cdot\text{OH}$, los cuales reaccionan eficientemente con la mayoría de los compuestos orgánicos de una manera rápida y no-selectiva, mediante la sustracción de un hidrógeno y la adición del radical a los enlaces insaturados de carbono (C-C). A pesar de los estudios realizados y el conocimiento que se tiene en este tema, la reactividad de los complejos de hierro con los compuestos fenólicos es una nueva propuesta de experimentación, en donde el análisis de los productos de la degradación no ha sido estudiado suficientemente. Por lo que en este trabajo de tesis se propone el empleo de compuestos de coordinación de hierro (III) usando los ligantes: *N,N'*-bis(bencimidazol-2-ilet)etilendiamina (L^1) y 1,4,8,11-tetraazatetraciclodecano (L^2); los cuales fueron preparados y caracterizados por técnicas espectroscópicas para ser utilizados en el estudio de la degradación del fenol, en presencia de peróxido de hidrógeno, en un intervalo de pH de 1 a 5. Este estudio revela que la concentración inicial del fenol disminuye rápidamente debido a la actividad de los radicales libres $\cdot\text{OH}$, mostrando que la velocidad de reacción se rige por la desaparición del fenol, siendo así adecuada para determinarla como reacción de primer orden. Finalmente, se sugiere que las quinonas son los compuestos intermediarios principales de la degradación del fenol.

1.0 INTRODUCCIÓN

Los efluentes de refinería contienen gran cantidad de compuestos fenólicos que son originados por la sosa gastada proveniente de las plantas petroleras mexicanas. Estos compuestos son tóxicos y causan serios problemas ambientales ya que no son fácilmente degradables, son muy estables (poco biodegradables) y demandantes de mucho oxígeno¹, por lo que se depositan en el suelo, afectando a los sistemas biológicos y a la agricultura. Por ejemplo; el pentaclorofenol es muy tóxico a las plantas, animales y a los humanos. Otros compuestos como el *meta*, *orto* y *para*- cresol, así como el trimetilfenol, son no degradables por métodos convencionales, por lo tanto es necesario desarrollar técnicas que puedan mineralizarlos hasta dióxido de carbono u otros elementos menos tóxicos.

Dado que la contaminación ambiental es un problema muy serio en la actualidad, las normas ambientales han sido más estrictas y aunque la incineración es un proceso eficiente, no siempre resulta económicamente factible; además por la generación de sustancias altamente dañinas, siendo esto un impedimento para su uso. Por lo que los métodos alternativos son necesarios para tratar los efluentes que contienen compuestos altamente tóxico como los fenoles³.

Han transcurrido varias décadas desde que el químico H. J. H. Fenton descubriera la oxidación de moléculas orgánicas en solución acuosa por el agregado simultáneo de un catalizador de hierro soluble en agua y peróxido de hidrógeno⁴. La oxidación se lleva a cabo en intervalos de pH ácidos, utilizando un equipo convencional, sin la necesidad de emplear altas presiones o

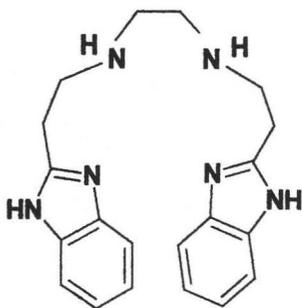
temperaturas. Por años, el descubrimiento de Fenton sólo atrajo el interés principal por descifrar el mecanismo detallado por el cual tiene lugar la oxidación. Aún cuando no ha sido posible desarrollar un modelo cinético específico, se sabe que la oxidación involucra un gran número de intermediarios y reacciones elementales. Estudios previos⁵ han permitido comprobar que el agente responsable de la oxidación es el radical hidroxilo $\cdot\text{OH}$. Este radical libre es en extremo reactivo y se forma por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en un medio ácido. El poder de oxidación de este radical es únicamente superado por el flúor pero debido a su peligrosidad de manejo no es factible utilizarlo. También se ha demostrado que este radical puede reaccionar rápidamente y no-selectivamente con la mayoría de los compuestos orgánicos por eliminación de los hidrógenos y su adición a los enlaces C-C insaturados, dando como resultado la oxidación de los compuestos fenólicos⁶.

Ha sido demostrado que los radicales libres producidos por el agente Fenton (sal ferrosa con peróxido de hidrógeno), pueden hidroxilar compuestos fenólicos aromáticos. Los estudios reportan que las condiciones del reactivo de Fenton son complejas, ya que el ión ferroso, que entra en el proceso de oxidación-reducción con los productos orgánicos, forma compuestos de coordinación con los fenoles. De esta forma algunos iones férricos se pueden reducir otra vez al estado ferroso; esto contribuye a la concentración estacionaria del ión ferroso en solución⁷.

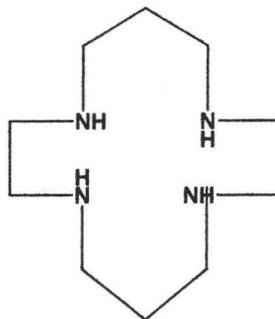
Investigaciones recientes⁸ reportan que los compuestos de hierro forman enlaces tipo $\text{Fe}=\text{O}$, mas no han sido estudiados ampliamente; a la fecha se sabe que son esenciales para producir radicales $\cdot\text{OH}$ y que la estabilización o desestabilización de la unión entre $\text{Fe}=\text{O}$ es crucial para determinar la velocidad

desestabilización de la unión entre Fe=O es crucial para determinar la velocidad de reacción de la oxidación fenólica. Esto sugiere que la geometría de los compuestos de hierro naturalmente juega un papel muy importante en la velocidad de degradación de los compuestos fenólicos y además, en el rol catalítico para producir radicales $\cdot\text{OH}$.

Debido a estos estudios preliminares, resulta un gran interés para investigar los factores que determinan la reacción tipo Fenton utilizando complejos de Fe (II) y Fe (III) con ligantes orgánicos, como se muestra en la Figura 1 para dar una solución efectiva a la degradación de compuestos orgánicos tóxicos, como los fenoles.



N,N'-bis(benzimidazol-2-iletíl)etilendiamina



1,4,8,11-tetraazatetradecano

Figura 1. Estructura de los ligantes

De tal manera que mediante el uso de esta técnica tipo Fenton y utilizando dos compuestos de coordinación de geometría diferente, se espera poder activar con mayor eficacia la producción de radicales libres $\cdot\text{OH}$ y lograr efectividad en la degradación del fenol.

2.0 ANTECEDENTES

2.1 Contaminación por fenol

Los químicos ambientales descubrieron que existe una gran cantidad de sustancias tóxicas orgánicas, en especial los compuestos aromáticos como bifenilos clorados, dibenzo-p-dioxinas policloradas, difenil tricloroetano (DDT), entre otros⁹. Estos compuestos tienen gran reactividad, estabilidad y toxicidad en el ambiente por lo que se requiere encontrar un procedimiento eficaz de degradación para éstos. El fenol (Figura 2) es uno de los compuestos químicos obtenidos por la oxidación y desdoblamiento de la molécula de Cumeno, que por ser un alcohol bencílico tiene propiedades ácidas con un pKa de 9.94, el cual va disminuyendo conforme se sustituye de acuerdo a la relación:

$pK_a = 9.94 - 2.26 * \sum \sigma$, en donde σ son las constantes de los sustituyentes¹⁰.

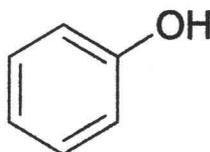


Figura 2. Estructura del fenol

Este compuesto aromático tiene un amplio uso como preservativo en la fabricación de cueros, textiles, poli-carbonatos, y además sirve como desinfectante en aplicaciones sanitarias, se usa como materia prima para la elaboración de medicamentos, saborizantes, productos derivados del petróleo, aditivos para aceites lubricantes, surfactantes, fungicidas, etc. También su aplicación se centra en la fabricación de resinas fenólicas, entre las que destacan:

resinas de fundición, resinas de moldeo, adhesivos, laminados decorativos, fibras de vidrio y laminados industriales. Otros usos son la obtención de caprolactama (nylon) y bisfenolA¹¹.

Por su naturaleza, el fenol es altamente tóxico por todas las rutas de exposición. Debido a que su valor de pKa (9.94) se encuentra dentro del intervalo de valores de pH de las aguas naturales, se puede incorporar fácilmente a los sistemas acuosos debido a que es parcialmente soluble; sin embargo sus derivados clorados pueden ser degradados o volatilizados al quedar expuestos a la luz solar, pero algunos subproductos de la fotodegradación, como las dioxinas y los dibenzofuranos, son más tóxicos que los propios clorofenoles¹². Además del uso del fenol, sus derivados (triclorofenol, pentaclorofenol entre otros) se emplean en la fabricación de plaguicidas tales como los insecticidas, fungicidas, herbicidas, rodenticidas, nematocidas y moluscidas (eliminan caracoles que causan enfermedades) los cuales interfieren con la producción agrícola y la propia vida humana. Se calcula que actualmente se usan más de 3,500 plaguicidas orgánicos que pueden contaminar el agua¹³.

La oxidación de los fenoles es un área de estudio complicada debido a que los primeros intermediarios de la descomposición son muy reactivos y llegan a formar subproductos de distintas naturalezas, de los que se desconoce la ruta mecanística de formación; como ejemplo; se puede mencionar la oxidación de los compuestos fenólicos por dicromato de sodio en la que se degeneran a las benzoquinonas correspondientes¹⁴.

2.2 Técnicas para la degradación de compuestos fenólicos

Desde el siglo XIX y hasta la actualidad se han realizado múltiples estudios sobre diversos métodos de degradación con el fin de minimizar la cantidad de compuestos tóxicos, tomando en cuenta los costos, la cantidad de compuesto que se va a tratar, así como las propiedades físicas y químicas de éstos y sus condiciones de reacción. Actualmente, las principales técnicas de tratamiento y detoxificación de los residuos fenólicos que se utilizan son los tratamientos biológicos, físicos, térmicos, y técnicas alternativas, como las “técnicas de degradación avanzadas (TAO’s)”, mismas que se mencionan a continuación.

2.2.1 Tratamientos biológicos

Estos métodos utilizan microorganismos capaces de degradar compuestos tóxicos específicos modificando sus condiciones de desarrollo para aumentar la biomasa y hacer más efectiva la degradación. El fenol exhibe propiedades recalcitrantes y efectos inhibitorios en muchos microorganismos; sin embargo, se han hecho modificaciones en las condiciones de tratamiento dentro de biorreactores que han logrado la adaptación progresiva de la biomasa para la degradación de fenoles y clorofenoles, dando como resultado una interacción entre los procesos de biodegradación, deshalogenación y actividades de mineralización. El criterio de efectividad para este tipo de tecnologías oscila entre el 70 y 90% tratando de disminuir la contaminación a niveles entre 1 y 10 ppm¹⁵; cabe señalar que, un problema que disminuye su eficiencia es que los microorganismos no son capaces de degradar todos los isómeros presentes en la mezcla de contaminantes. Esta técnica se utiliza cuando se le ha dado un

tratamiento anaerobio previo a los compuestos fenólicos para eliminar parcialmente el cloro de éstos y sufrir posteriormente una oxidación en ambiente aerobio.

2.2.2 Tratamientos físicos

Debido a que no se lleva a cabo una degradación total de fenoles, estos tratamientos, más bien son considerados como técnicas de separación ya que toman en cuenta las propiedades físicas del contaminante, como tamaño de partícula, peso específico, o viscosidad para aplicar fuerzas físicas y eliminarlos de los medios contaminados que se deseen tratar. Algunos de estos tratamientos pueden ser: *sedimentación, flotación, destilación, evaporación, filtración, absorción, centrifugación, electrodiálisis, cristalización, arrastre mediante vapor o aire, adsorción, ultrafiltración¹⁶, ósmosis inversa, encapsulamiento o el uso de varias de éstas¹⁷*. Sus ventajas son la simplicidad del método, costo relativamente bajo y amplio intervalo de aplicación sobre compuestos orgánicos. La mayor desventaja que tienen estos procesos es que los residuos obtenidos de las separaciones requieren de un tratamiento o disposición posterior conforme a las normas establecidas¹⁸.

2.2.4 Tratamientos avanzados de oxidación (TAO) para la degradación de fenoles

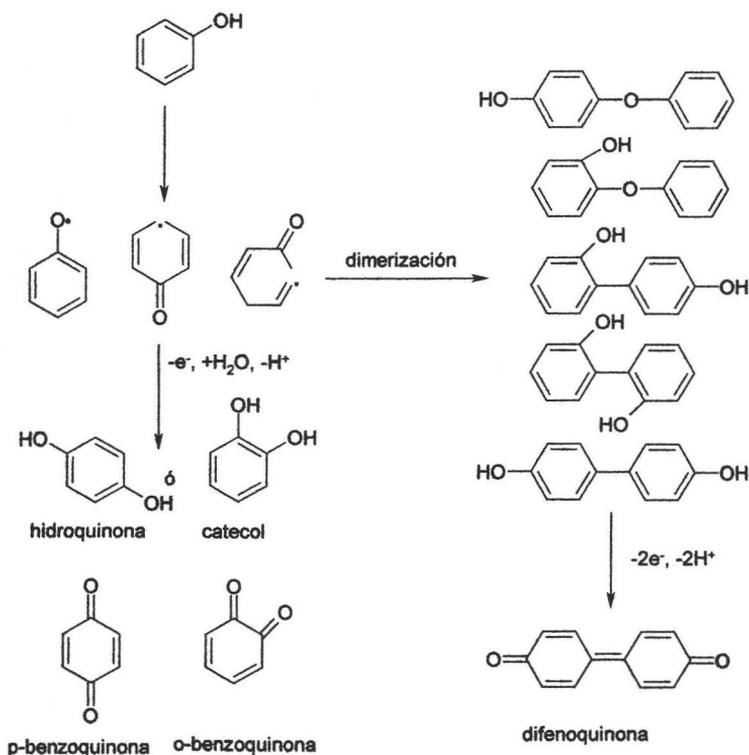
A partir de los años 50's, el uso de estas nuevas técnicas se da principalmente en algunos países industrializados y son aplicadas en la remediación de aguas contaminadas generalmente en pequeña escala. Estas

técnicas usan métodos sencillos como la electroquímica, neutralización y oxidación química. Entre las ventajas que conlleva la utilización de los TAO's podemos señalar que cambian de fase al contaminante y además lo transforman químicamente; generalmente se logra una mineralización completa o en altos porcentajes de destrucción, obteniendo así productos de menor grado de toxicidad y por lo tanto requiriendo de un tratamiento más sencillo, principalmente de tipo biológico¹⁹. Otra ventaja es el menor consumo de energía comparado con otros métodos como en la incineración.

Las principales tecnologías avanzadas de oxidación que se reportan con frecuencia son:

Dehidrocloración catalítica: Se usa 61% de níquel o 10% de paladio sobre carbono y tarda 5 horas aproximadamente, dentro de un intervalo de temperatura entre 100 y 200°C. El porcentaje de remoción de los halógenos presentes en los fenoles es del 90 %. El manejo de presiones altas de hidrógeno tiene un inconveniente en esta reacción, debido a que se necesita liberar el cloruro de hidrógeno producido para evitar problemas de corrosión⁴.

Oxidación electroquímica: Este tratamiento para aguas residuales es una tecnología basada en la degradación oxidativa de compuestos químicos a través de reacciones anódicas²⁰. En los últimos años, es un campo de la electroquímica que se está desarrollando con fuerza en el tratamiento de efluentes industriales; al tratarse de un procedimiento muy atractivo para dar solución a los problemas medioambientales de la industria²⁰, observando que durante la degradación electroquímica del fenol se forman varios intermediarios, como son las quinonas (Figura 3).



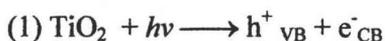
Nota: Las quinonas pueden todavía ser oxidadas a ácidos orgánicos por medio de una reacción posterior más lenta.

Figura 3. Oxidación electroquímica del fenol

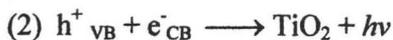
Ozonación: El ozono es un reactivo que se utiliza en la degradación de sustratos orgánicos debido a su selectividad y rapidez de reacción en medio alcalino²¹, es un bactericida eficiente y desinfectante en la potabilización de agua y su nivel de toxicidad es menor a la del cloro o ácido crómico; sin embargo, no permite trabajar a temperaturas elevadas y en la desinfección de aguas con trazas de contaminantes no es muy eficaz. En el caso del uso de la ozonólisis con luz ultravioleta, la oxidación de fenoles y clorofenoles oscila entre 90 y 95 % de degradación y cuando se utiliza esta técnica en presencia de peróxido de

hidrógeno, éste forma radicales libres que son oxidantes fuertes, por lo que se usa para tratar contaminantes orgánicos que se encuentran en concentraciones bajas a pH entre 7 y 8. Una desventaja de este método estriba en que no se puede evitar la formación de numerosos subproductos hidroxilados residuales ya que el H₂O₂ en presencia de UV, produce una mayor cantidad de radicales libres [•]OH que el peróxido de hidrógeno solo, indicando que la luz UV es generadora, también de estos radicales libres. Desafortunadamente, la baja eficiencia de absorción del H₂O₂ a 254 nm (longitud de onda máxima del fenol) requiere de altas concentraciones del oxidante para monitorearlo²².

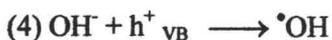
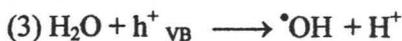
Fotólisis heterogénea: Estos procesos fotoquímicos de oxidación avanzada utilizan un fotoconductor como elemento catalítico en donde la interacción de fotones de la luz visible o ultravioleta con los electrones del sólido catalizador, como el dióxido de titanio, hacen posible la transformación de fenoles en compuestos menos tóxicos o la inmovilización de ellos en las superficies catalíticas, ya que los potenciales del par electrón-hueco que se detectan al irradiarlo, son de suficiente energía para oxidar o reducir muchas moléculas orgánicas²³. Como se presenta en la Figura 4 en la catálisis del fenol por dióxido de titanio, entre las bandas de valencia de este metal y de conducción solo presentan una diferencia en su valor de E_g de 0.2 eV de energía, lo cual da la posibilidad de generar el par electrón-hueco representado por la siguiente serie de ecuaciones²⁴:



VB : Banda de valencia



CB : Banda de conducción



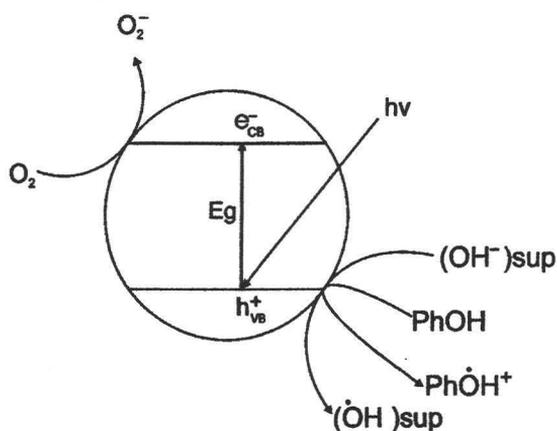


Figura 4. Ciclo catalítico de la degradación con TiO_2

Reactivo de Fenton: Este reactivo fue inventado por H. J. H. Fenton que a través de sales de hierro en presencia de H_2O_2 , se generan radicales libres²⁵. El reactivo de Fenton se usa para tratar una gran variedad de residuos industriales que contienen compuestos orgánicos tóxicos²⁶. Los compuestos del reactivo de Fenton son fáciles de manejar y benéficos al ambiente, haciendo a este sistema atractivo para el tratamiento de contaminantes en aguas y suelos. Los radicales de carbono generados por el ataque del radical hidroxil ($\dot{\text{O}}\text{H}$) pueden reaccionar con O_2 para producir radicales organoperoxidados (ROO^*), que se pueden descomponer para formar HO_2^* o productos oxigenados no radicales. En algunos casos los radicales orgánicos pueden ser reducidos por Fe(II) u oxidados por Fe(III) ²⁷.

La aplicación del reactivo de Fenton dentro de la industria, se limita a la adición de oxígeno y eliminación de hidrógeno a los fenoles presentando valores

de constantes de velocidad de reacción, entre los radicales hidroxilo y la materia orgánica de estos procesos, entre $10^9 - 10^{10} [M^{-1} s^{-1}]^{28}$.

Existen factores que influyen en la efectividad de degradación; por ejemplo, la proporción ideal para cada parte de hierro sería de 10 a 50 partes de sustrato orgánico, lo que permite a la reacción proceder en un periodo de 24 horas²⁹. También se puede expresar la relación de hierro con H_2O_2 , utilizando de 5 a 25 partes del peróxido de hidrógeno por cada parte de hierro. Una alícuota suplementaria del ion hierro satura las propiedades quelantes en el medio fenólico, de ese modo se hace más viable que el hierro libre catalice la formación de radicales hidroxilo³⁰.

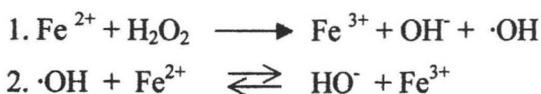
La reacción de Fenton sugiere que el $\bullet OH$, débilmente unido al enlace de $Fe(III)$, sufre un rearrreglo que es capaz de oxidar intramolecularmente un ligante orgánico. Estas reacciones son sensibles a los aniones tales como: $ClO_4^- \sim NO_3^- > Cl^- \sim SO_4^{2-}$ en solución, originando electrolitos e H^+ . Varios estudios han propuesto la formación de intermediarios oxo-ferrosos de alta valencia, como el FeO^{3+} (inicialmente $Fe(V)$), y complejos férricos $(L)Fe(IV)=O$ y $(L^+)Fe(IV)=O$, donde L es un ligante orgánico con un electrón oxidado. También los compuestos fenólicos y sus intermediarios pueden formar complejos con $Fe(III)$ ^{31,32}.

Estudios de Chen y Pignatello³³ revelan que las hidroquinonas son intermediarios relevantes en la oxidación de fenoles pues actúan como reductores eficientes para mantener la proporción constante entre Fe^{3+} y Fe^{2+} . La 1,2 y 1,4-hidroquinona son los intermediarios iniciales de la oxidación del fenol,

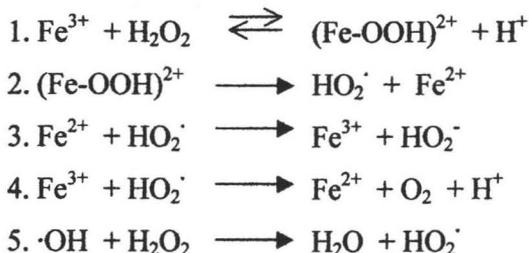
las cuales reducen mucho más rápido el Fe^{3+} a Fe^{2+} que el H_2O_2 y así continúan el proceso a mayor velocidad³⁴.

Para explicar el mecanismo que activa el peróxido de hidrógeno para formar los radicales $\cdot\text{OH}$ se presenta el siguiente cuadro de reacciones⁷:

Iniciación:



Terminación:



Complejos de hierro/ H_2O_2 : Los estudios de la química de coordinación se están enfocando a la formación de complejos de hierro para la remoción total de los fenoles con distintos ligantes sintéticos y su participación en la degradación como catalizadores en las reacciones de tipo Fenton sin producir compuestos tóxicos como las dioxinas³⁵. Por ejemplo, es importante considerar la cantidad de radicales $\cdot\text{OH}$ generados cuando el $\text{Fe}(\text{II})$ se oxida rápidamente a $\text{Fe}(\text{III})$ en presencia de H_2O_2 ; sin embargo, esto es una desventaja para la reacción de degradación de compuestos fenólicos, ya que estos radicales no aprovechados

desaparecen debido a su corto tiempo de vida³⁶. Por esto, se sugiere que las reacciones de oxidación se pueden controlar utilizando ligantes adecuados, que sean capaces de estabilizar al hierro y por lo tanto, incrementar la efectividad de la degradación de los compuestos fenólicos. Adicionalmente, la reducción del Fe(III) por los radicales o la oxidación del Fe(II) por carbocationes no han sido descartados totalmente. El entendimiento de estas reacciones es importante para la aplicación exitosa de la tecnología de remediación tipo Fenton modificado.

3.0 OBJETIVO

Sintetizar compuestos de coordinación de hierro (III) para emplearlos en la degradación de fenol, como generadores catalíticos de radicales hidroxilo, mediante la activación del peróxido de hidrógeno.

Para alcanzar el objetivo general se proponen realizar las siguientes actividades:

- Sintetizar el ligante *N,N'*-bis(bencimidazol-2-ilet)etilendiamina (L^1) y caracterizarlo por métodos espectroscópicos.
- Preparar los compuestos de coordinación de hierro (III) con *N,N'*-bis(bencimidazol-2-ilet)etilendiamina (L^1) y 1,4,8,11-tetraaza-tetraciclodecano (L^2) y caracterizarlos por métodos espectroscópicos.
- Determinar las constantes de formación de los compuestos sintetizados con hierro (III).
- Estudiar los espectros electrónicos de los compuestos de coordinación.
- Estudiar el comportamiento electroquímico de los complejos.
- Valorar la degradación del fenol con estos compuestos de coordinación en presencia de H_2O_2 mediante espectroscopia de UV-visible, a diferentes condiciones de pH.

4.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Materiales y reactivos

El 1,4,8,11-tetraazatetraciclodecano, la acrilamida, el 1,2-diaminobenceno, la etilendiamina, el fenol y las sales de hierro (nitrato, perclorato y cloruro) se adquirieron en Sigma-Aldrich. El metanol y el acetonitrilo se destilaron previamente.

4.2 Métodos analíticos

Los análisis elementales fueron obtenidos utilizando un analizador elemental FISON EA 1108, en la Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación dentro de la Facultad de Química, UNAM, México. Los espectros electrónicos se obtuvieron en un espectrómetro Perkin Elmer Lambda-900 double beam UV/VIS/NIR. Los análisis de resonancia magnética a temperatura ambiente se hicieron en un espectrómetro Varian (300 MHz) utilizando tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. Durante la degradación del fenol en la solución de H₂O₂/complejos de hierro, se utilizó un espectrómetro de UV/vis. Perkin Elmer, Lambda 2 para medir la absorbancia del fenol, en lugar de la técnica de cromatografía de gases debido al contenido de aniones de la solución y metales. Todos los experimentos voltamperométricos se llevaron a cabo en una celda unitaria con tres electrodos en un potenciostato/galvanostato EG & G Par 263 en interfase con el software EG & G M270 . Los electrodos que se utilizaron fueron: Ag(s)/(AgNO₃) en metanol como referencia, de platino como electrodo de trabajo y contador. Las soluciones fueron burbujeadas con nitrógeno.

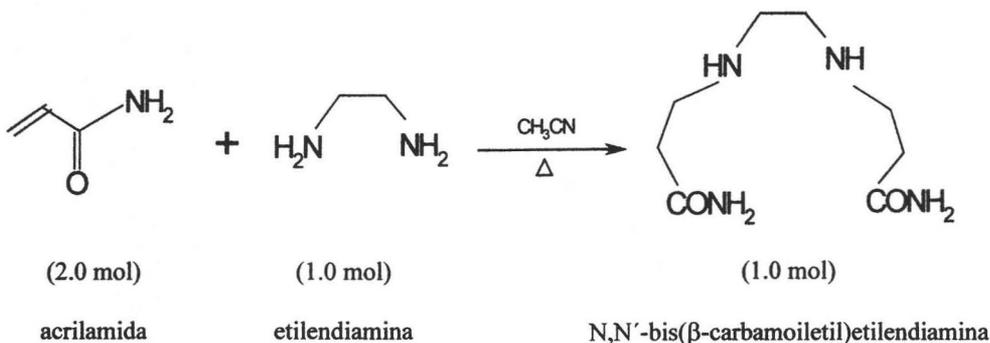
4.3 Síntesis de los ligantes

4.3.1 *N,N'*-bis(bencimidazol-2-iletíl)etilendiamina (L^1)

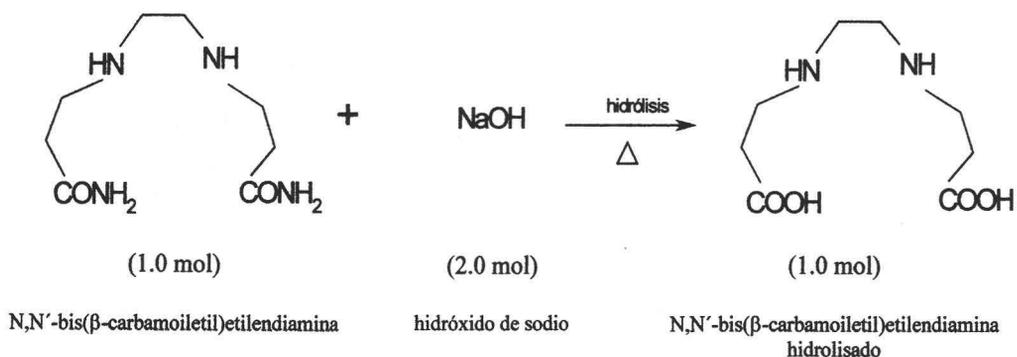
Este compuesto fue preparado conforme a lo reportado en la literatura³⁷. La acrilamida (7.1 g, 100 mM) fue disuelta en acetonitrilo (75 mL) y etilendiamina (3.0 g, 50 mM) fue añadida al matraz. La solución se calentó a reflujo en un baño maría dos horas y después se enfrió, se lavó con cloroformo frío y el producto obtenido se secó al vacío sobre cloruro de calcio; el rendimiento que se obtuvo es del 95%, su p.f. 141-142 °C y las señales de NMR (D_2O) indican: 2.37(t, 4H) $-CH_2-CO-N-$), 2.62(s, 4H, $-N-CH_2-CH_2-N-$), 2.76(t, $-N-CH_2-$). Las reacciones de formación del ligante se llevaron a cabo en las siguientes etapas (Figura 5):

1. Síntesis del *N,N'*-bis (β -carbamoiletíl)etilendiamina
2. Hidrólisis del *N,N'*-bis (β -carbamoiletíl)- etilendiamina
3. Síntesis del *N,N'*-bis(bencimidazol-2-iletíl)etilendiamina

Etapa 1



Etapa 2



Etapa 3

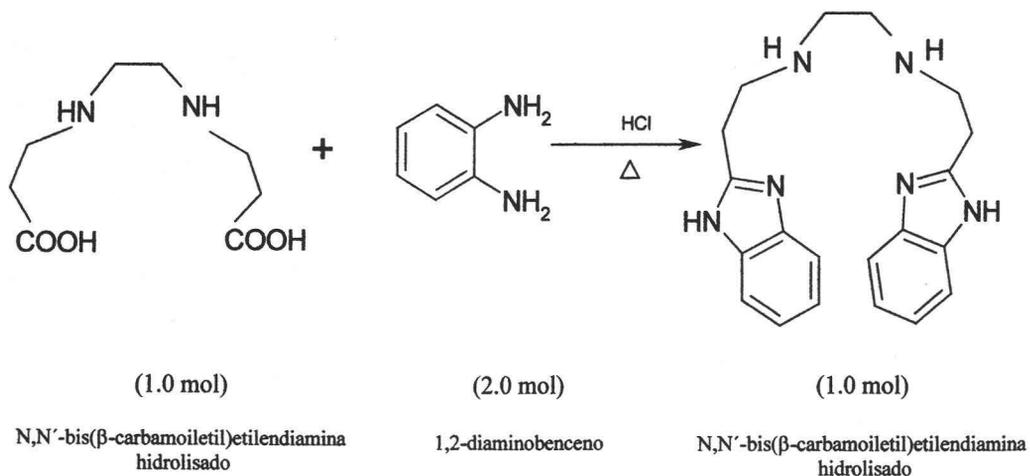


Figura 5. Etapas de la síntesis del *N,N'*-bis(bencimidazol-2-iletil)etilendiamina

El producto obtenido, *N,N'*-bis (β -carbamoiletil)- etilendiamina (10.1 g, 50 mM) fue hidrolizado con hidróxido de sodio (5.0 g, 125 mM) en 50 mL de agua a reflujo durante cuatro horas. El exceso de sosa fue neutralizada con ácido clorhídrico concentrado. La solución resultante se puso a reflujo con 1,2-diaminobenceno (10.8 g, 100 mM) en una solución 6N de ácido clorhídrico. El producto sólido de la reacción se separó y neutralizó con hidróxido de amonio frío al 20% , posteriormente fue recristalizado en etanol, obteniéndose un porcentaje de recuperación del 70%; p.f. 66-67 °C, la espectroscopia de masas tiene señales en: (m/s) 349(100%) 205(40%), 174(42%), 145(49%), 133(44%), 85(31%). NMR (DMSO-d₆): 2.84(s, 4H, -N-CH₂-CH₂-N-), 3.18(s, 8H, -CH₂-CH₂-Bcim), 7.12-7.22(m, 4H, J=3.1, Bcim-5,6), 7.49-7.60(m, 4H, J=3.1, Bcim-4,7). El análisis elemental para la molécula C₂₀H₂₄N₆ es de: C, 68.4%; H, 7.01%; N, 24.5%, teniendo un cálculo teórico de: C,68.2%; H, 7.36%; N, 24.2%.

4.3.2 1,4,8,11-tetraazatetraciclodecano (L²)

La siguiente Figura muestra la molécula del ligante L² también denominado ciclam.

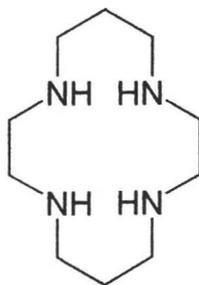


Figura. 6. 1,4,8,11-tetraazatetraciclodecano

4.4 Preparación de los complejos

4.4.1 Síntesis de $[\text{FeL}^1](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

A una solución del ligante L^1 (1.0 mmol) y trietilendiamina (2.0 mmol) en 20 mL de metanol se le añadió $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (1.0 mmol), previamente disuelto en 15 mL de metanol, todo en agitación. El disolvente de la solución resultante (Figura 7) fue evaporado en el rotavapor hasta sequedad, bajo presión reducida. El sólido naranja fue secado a vacío sobre P_4O_{10} . $[\text{FeL}^1](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. Análisis elemental teórico para $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{Cl}_3 \text{Fe}$: C, 33.54%; H, 4.02%; N, 11.18%. Análisis elemental experimental: C, 33.66%; H, 4.32%; N, 11.36%.

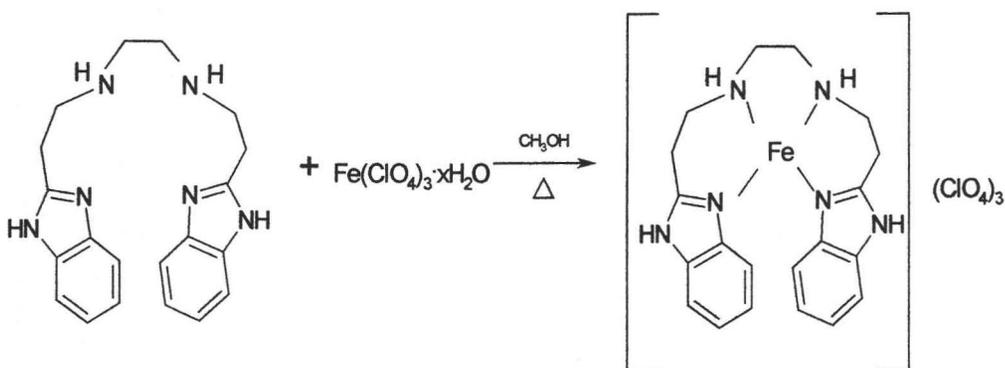


Figura 7. Preparación del complejo $[\text{FeL}^1](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

4.4.2 Síntesis de $[\text{FeL}^1]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

A 20 mL de una solución del ligante (L^1) (1.0 mmol) y trietilendiamina (2.0 mmol) en metanol, se le agregaron 15 mL de una solución de FeCl_3 anhidro (1.0 mmol) en metanol, agitando constantemente (Figura 8). El producto resultante de la evaporación del disolvente fue puesta a vacío para secarla. $[\text{FeL}^1]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: Análisis elemental teórico para $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_3\text{Cl}_3\text{Fe}$: C, 42.60% H, 5.36%; N, 14.90%. experimental: C, 42.75%; H, 5.24%; N, 14.86%.

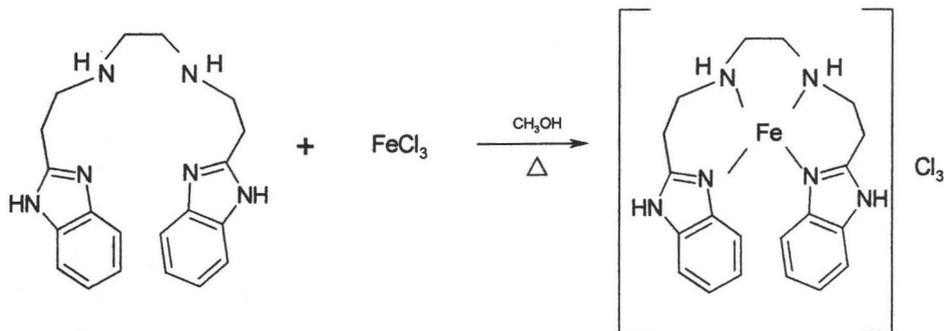


Figura 8. Preparación del complejo $[\text{FeL}^1]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Los procedimientos previos fueron llevados a cabo para sintetizar el resto de los compuestos de hierro(III) utilizando los ligantes L^1 y L^2 con sus respectivas sales de hierro: $[\text{FeL}^1](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{FeL}^2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{FeL}^2]\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, $[\text{FeL}^2](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. El resultado de los análisis elementales de los complejos se presentan en la Tabla 1.

Se tuvo precaución con los complejos de perclorato durante el trabajo experimental, ya que los percloratos son potencialmente explosivos.

Tabla 1. Análisis elemental de los complejos de hierro (III).

| <i>Compuestos</i> | <i>C%</i> | <i>H%</i> | <i>N%</i> |
|---|------------------|----------------|------------------|
| [FeL ¹](ClO ₄) ₃ .H ₂ O. MeOH | 33.66 (33.54) | 4.32 (4.02) | 11.36 (11.18) |
| [FeL ¹]Cl ₃ .3H ₂ O | 42.75 (42.60) | 5.24 (5.36) | 14.86 (14.90) |
| [FeL ¹](NO ₃) ₃ .H ₂ O | 39.54 (39.46) | 4.21 (4.30) | 20.65 (20.71) |
| [FeL ²](ClO ₄) ₃ .2H ₂ O | 20.54 (20.36) | 4.68 (4.79) | 9.39 (9.50) |
| [FeL ²]Cl ₃ .MeOH | 33.49 (33.55) | 7.24 (7.17) | 14.20 (14.23) |
| [FeL ²](NO ₃) ₃ .2H ₂ O | 25.38 (25.09) | 5.81 (5.90) | 20.32 (20.48) |

Los valores teóricos se presentan entre paréntesis.

4.5 Técnicas electroquímicas para el estudio de los compuestos de coordinación de hierro

Se prepararon en una celda electroquímica de 100 mL soluciones (1.0 mM) de cada complejo, tanto en metanol como acetonitrilo, para someterlos al análisis voltamperométrico cíclico.

4.6 Determinación de la constante de formación de los complejos de hierro

Se realizó el estudio espectroscópico de UV-vis. de los compuestos de hierro para determinar la constante de formación mediante la utilización de la ley de Lambert y Beer $A = Cl\varepsilon$; en donde A = absorbancia, C = concentración [M], l = tamaño de la celda [cm] y ε = constante de absortividad molar $[M]^{-1}[cm]^{-1}$, para determinar la concentración del producto formado, y posteriormente utilizar la ecuación de la constante de formación:

$$K_f = \frac{[ML]}{[L][Fe^{3+}]}$$

Donde

K_f = constante de formación

ML = concentración del compuesto coordinación

L = concentración del ligante

Fe^{3+} = concentración de la sal de hierro

4.7 Degradación del fenol por los complejos de hierro/H₂O₂ a diferentes valores de pH

Las soluciones acuosas de fenol (1.0 mM) a diferentes pH's (1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0) fueron tratados con $[(FeL^1)^{3+}/H_2O_2](1:9 \text{ mM})$ para determinar el intervalo de pH más conveniente para utilizar este sistema y de ahí monitorear el desempeño de este reactivo con el fenol mediante la determinación de la concentración de fenol por espectroscopía de UV-Visible a 269 nm.

5.0 Resultados y discusión

5.1 Espectroscopía electrónica de los complejos de hierro

El espectro electrónico del complejo $[\text{FeL}^1]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en metanol presenta dos bandas intensas dentro de la longitud de onda del UV cercano y en la región del visible (Figura 9). Las longitudes de onda máximas se encuentran alrededor de 357 nm causadas por las transiciones $\pi-\pi^*$ del bencimidazol³⁸. Mientras que una banda de gran energía en 297 nm se le asigna a la transición de la transferencia de carga entre el bencimidazol y el orbital semi-lleño dx^2-y^2/dz^2 del hierro(III). El resto de los valores de absorbancia de los demás complejos se muestran en la Tabla 2.

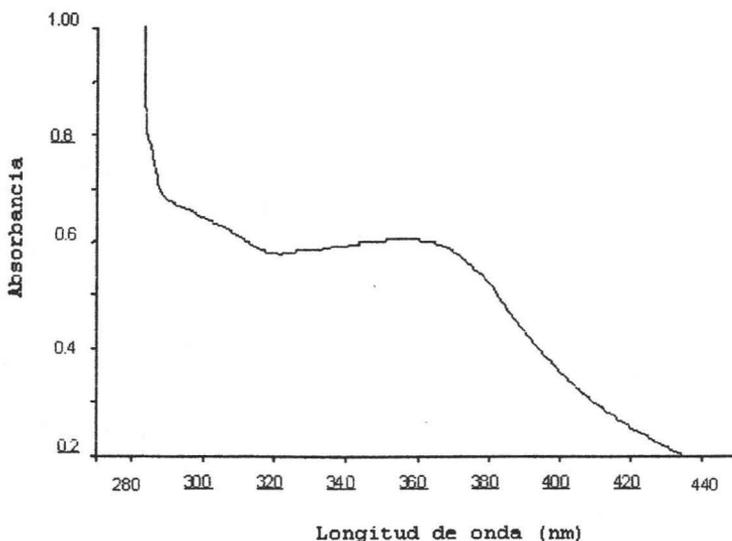


Figura 9. Espectro electrónico de $[\text{FeL}^1]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [5×10^{-1} mM]

Para el espectro electrónico del complejo $[\text{FeL}^2]\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ en metanol se exhibe una banda en 344 nm que se debe a la energía del enlace σ entre los nitrógenos del macrociclo al orbital semilleno del ión de hierro³⁹ (Figura 10).

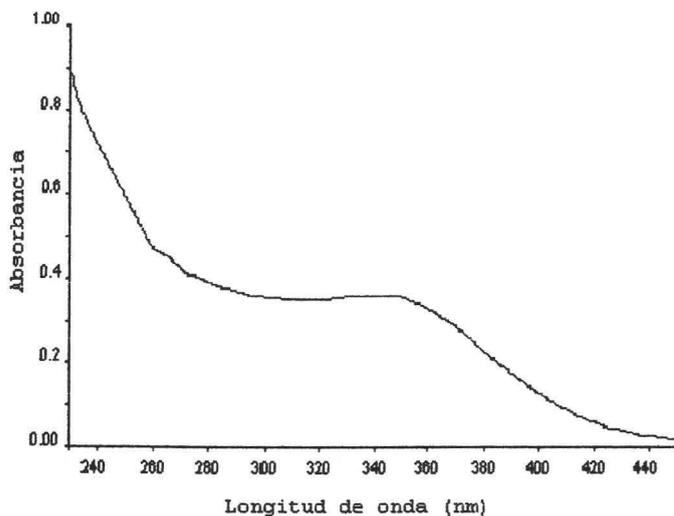


Figura 10. Espectro electrónico de $[\text{FeL}^2]\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ [2.9×10^{-1} mM]

Tabla 2. Datos de absorción electrónica (λ_{max}) para los complejos de hierro.

| <i>Compuestos</i> | <i>Longitudes de onda (nm)</i> |
|--|------------------------------------|
| $[\text{FeL}^1](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ | 362 , 312 |
| $[\text{FeL}^1]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 355 , 303 |
| $[\text{FeL}^1](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 347 , 295 |
| $[\text{FeL}^2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 356 |
| $[\text{FeL}^2]\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ | 344 |
| $[\text{FeL}^2](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 339 |

Para determinar las constantes de formación de los compuestos de coordinación $[\text{Fe}(\text{L}^1)]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Fe}(\text{L}^2)]\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ se prepararon soluciones en metanol de los ligantes L^1 y L^2 con concentraciones de $7.8 \times 10^{-1} \text{ mM}$ y $2.5 \times 10^{-1} \text{ mM}$ respectivamente, 2.5 mL de esas soluciones se midieron en el espectrómetro de UV-vis y se le adicionó paulatinamente, de 30 en 30 μL una solución de cloruro de hierro (III), $8.8 \times 10^{-1} \text{ mM}$. Para el primer caso a partir de la solución incolora se fue observando un cambio de color hacia el naranja, conforme la adición de hierro se incrementaba, la absorbancia de la banda monitoreada alrededor de 360 nm fue incrementando su intensidad (Figura 11).

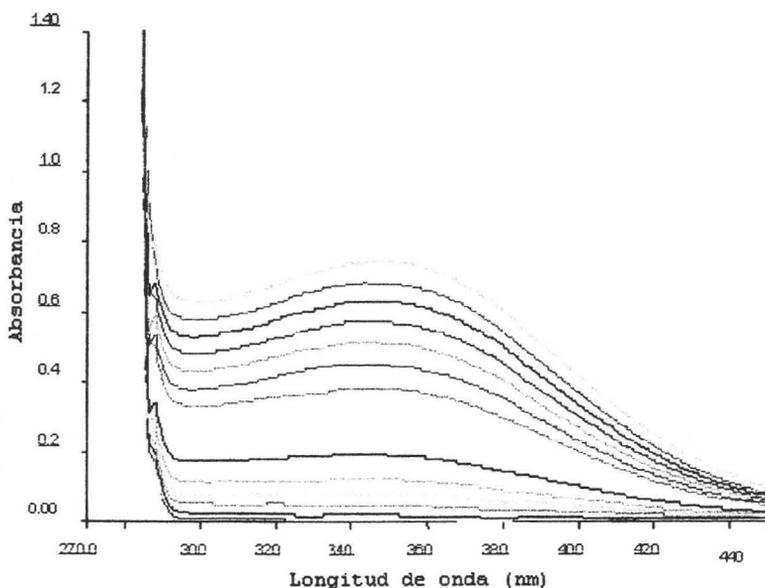


Figura 11. Espectro electrónico de la formación in-situ de $[\text{FeL}^1]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

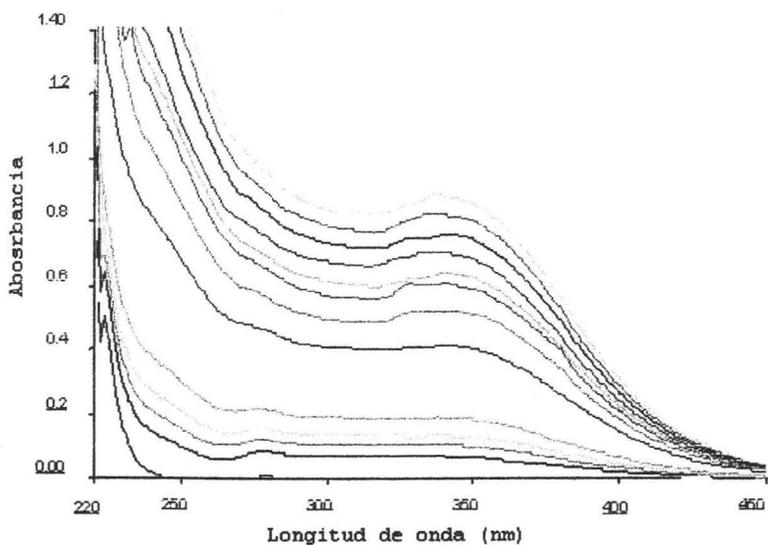


Figura 12. Espectro electrónico de la formación in-situ de $[\text{FeL}^2]\text{Cl}_3\cdot\text{CH}_3\text{OH}$

Para el complejo con el ligante L^2 , el color de la solución fue virando desde el amarillo hacia el verde olivo, presentando un incremento en la banda monitoreada en 345 nm (Figura 12).

Tanto para los compuestos de coordinación de hierro con el ligante L^1 , como para aquellos con el ligante L^2 se analizaron los valores de absorbancia obtenidos de las gráficas anteriores y utilizando la ley de Lambert y Beer, descrita en el capítulo anterior, se obtuvieron las concentraciones correspondientes a las usadas para obtener las constantes de formación de estos compuestos con valores de $\log K = 3.47$ para $[\text{FeL}^1]\text{Cl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\log K = 2.92$ para $[\text{FeL}^2]\text{Cl}_3\cdot\text{CH}_3\text{OH}$.

5.2 Electroquímica de los compuestos de coordinación

Se estudiaron los complejos de hierro con los ligantes L^1 y L^2 (6.43×10^{-3} g, 0.0024 mM) mediante la técnica de voltamperometría cíclica en metanol, registrando la estabilidad de los picos por el barrido, tanto positivo como negativo del potencial al obtener los voltamperogramas ($E_{+\lambda}$ o $E_{-\lambda}$). Todos los complejos revelan propiedades redox irreversibles, lo que termodinámicamente significa que no se pueden determinar los valores de $E_{1/2}$. Para los compuestos con L^1 , los voltamperogramas en el sentido positivo ($E_{+\lambda}$), exponen un solo pico catódico en -0.985 V para el proceso de reducción $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$; sin embargo, el pico anódico para el proceso redox no se nota en los voltamperogramas como se puede observar en la Figura 13.

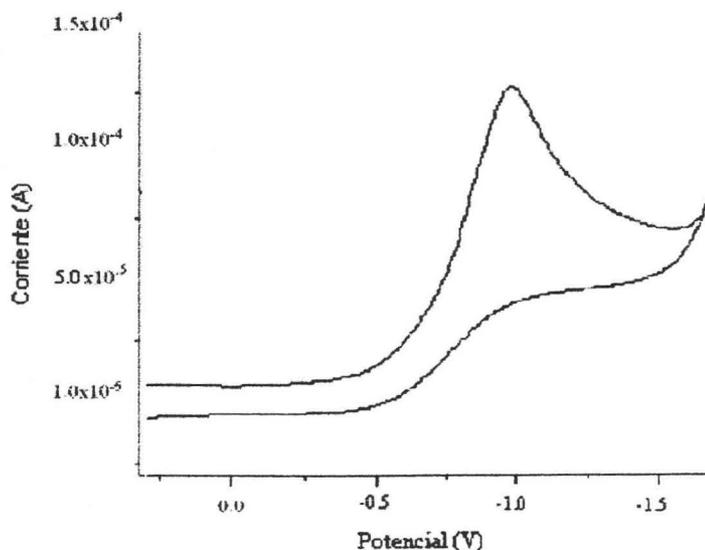


Figura 13. Voltamperograma del compuesto $[\text{FeL}^1]^{3+}$

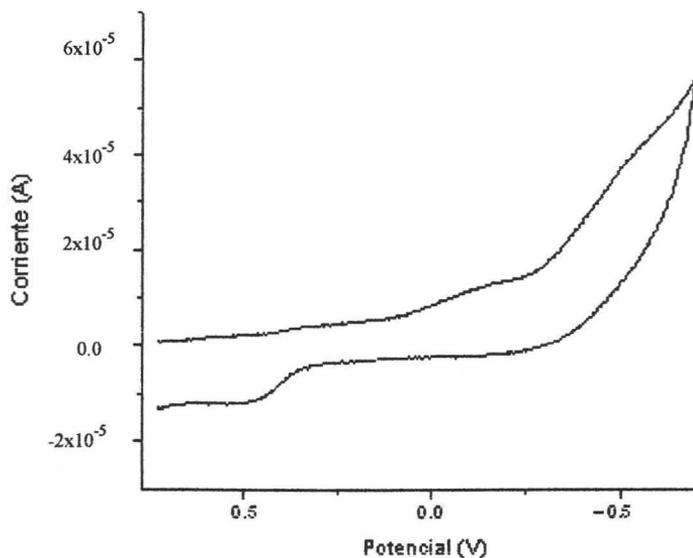


Figura 14. Voltamperograma del compuesto $[\text{FeL}^{2}]^{3+}$

En el caso de $[\text{FeL}^{2}]^{3+}$, dos potenciales irreversibles catódicos (-0.120 y -0.579 V) se obtuvieron para el proceso $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$, éstos pueden deberse a la presencia de otra especie con diferente geometría por los solventes de coordinación. Adicionalmente, se observa un pico anódico en 0.472V (Figura 14).

El cambio de disolvente de metanol a acetonitrilo no tiene mucho impacto en el voltamperograma, exceptuando la variación de los valores de los potenciales como se observa en la siguiente tabla:

Tabla 3. Datos electroquímicos^b del proceso de oxido-reducción del hierro en los compuestos de coordinación (1.0 mM) a 25° C.

| <i>Compuestos</i> | <i>Solventes</i> | <i>Potencial anódico</i> | <i>Potencial Catódico</i> |
|-----------------------------------|------------------|--------------------------|---------------------------|
| [FeL ¹] ³⁺ | MeOH | - | -0.985 |
| [FeL ¹] ³⁺ | MeCN | - | -0.934 |
| [FeL ²] ³⁺ | MeOH | 0.472 | -0.579 -0.120 |
| [FeL ²] ³⁺ | MeCN | 0.461 | -0.558 -0.124 |

^b Las mediciones están referenciadas a un electrodo de referencia de plata en solvente no acuoso; adicionar 544 mV para la conversión del potencial en electrodo normal de hidrógeno (NHE); velocidad de escaneo 50 mVs⁻¹, electrolito soporte NBu₄PF₆.

5.3 Degradación del fenol a distintos valores de pH

El proceso de la degradación del fenol fue examinado utilizando el sistema [FeL¹]³⁺/H₂O₂. Los complejos de hierro (0.057 g) junto con H₂O₂ (2.0 mL) (1: 9) fueron usados para tratar las soluciones de fenol a diferentes valores de pH monitoreando la desaparición de la banda B del fenol por espectroscopía UV-vis a 260 nm y mediante el tratamiento de datos como es la relación logarítmica de la concentración final entre la inicial (C/C₀) (Figura 15), se observa que los complejos de hierro junto con el H₂O₂ favorecen la degradación del fenol dentro de los pH's 2 a 4 conforme el tiempo incrementaba.

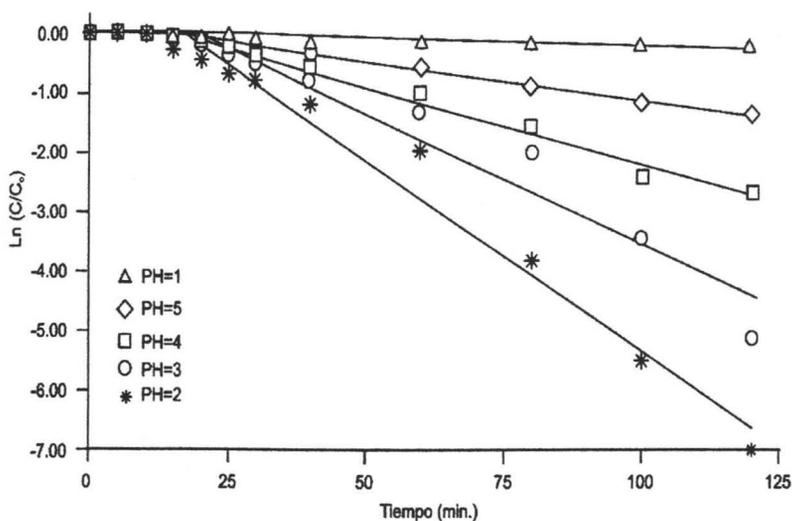


Figura 15. Degradación del fenol (1.0 mM) a diferentes pH's

La oxidación tipo Fenton del fenol principalmente se intensifica a bajos pH's (2.0-4.0) como se ha reportado anteriormente⁴⁰. Los índices de descomposición que se obtuvieron son: $k = 1.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (pH = 1), $k = 6.44 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (pH = 2); $k = 4.41 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (pH = 3); $k = 2.64 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (pH = 4); $k = 1.32 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (pH = 5); indicando que la degradación del fenol decrece considerablemente conforme el pH aumenta, probablemente porque la fracción de hierro disuelta disminuye a su vez; más aún, el potencial de oxidación del radical $\cdot\text{OH}$, se sabe, que también decrece cuando se incrementa el pH⁴¹. Por el otro lado, $(\text{FeL}^1)^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ es incapaz de desintegrar el fenol a un pH extremadamente bajo, posiblemente porque el peróxido de hidrógeno no es activado por el Fe^{2+} , indicando que no se producen radicales $\cdot\text{OH}$. Cuando la degradación del fenol se lleva a cabo a pH 3, en general, el pH permanece constante durante una fase lag de 0 a 20 minutos y cae ligeramente durante la

fase de reacción. Estos resultados se pueden explicar de la siguiente manera: Cuando $[L^1Fe]^{3+}_T = [L^1Fe]^{3+}_i$ (i = concentración inicial de Fe^{3+} ; T = concentración total de hierro), la fase lag del fenol representa, de hecho, una reducción limitada por una constante de velocidad baja del $[FeL^1]^{3+}$ por el H_2O_2 a $[FeL^1]^{2+}$, tomando en cuenta la reacción: $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet$. Sin embargo, el progreso de la fase lag a la fase de reacción se debe a la formación de la especie $[FeL]^{2+}$ tan eficiente reacción como la reducción del $[FeL^1]^{3+}$ por las hidroquinonas, las cuales son los productos iniciales mayoritarios de la degradación del fenol⁴² (Figura 16). La reducción del Fe^{3+} por esta ruta es mucho más rápida ($k = 4.4 \times 10^2 M^{-1}s^{-2}$) que la reducción por el peróxido de hidrógeno ($k = 76 M^{-1}s^{-2}$) por lo que se toma en cuenta para la transición de la fase lag a la fase de reacción.

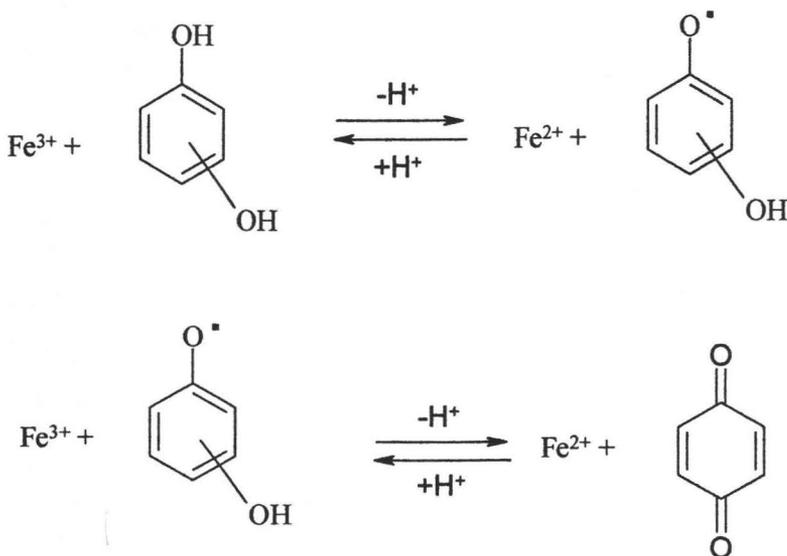


Figura 16. Oxidación del fenol a quinonas por el reactivo de Fenton

5.4 Degradación del fenol por los complejos de hierro/ H₂O₂

Una vez determinado el intervalo óptimo de pH se procedió a hacer un monitoreo de la disminución de la concentración inicial de fenol por el método de espectroscopía de UV-vis, a la longitud de onda de 269 nm como referencia, durante la reacción con los complejos de hierro y H₂O₂ (Figura 17).

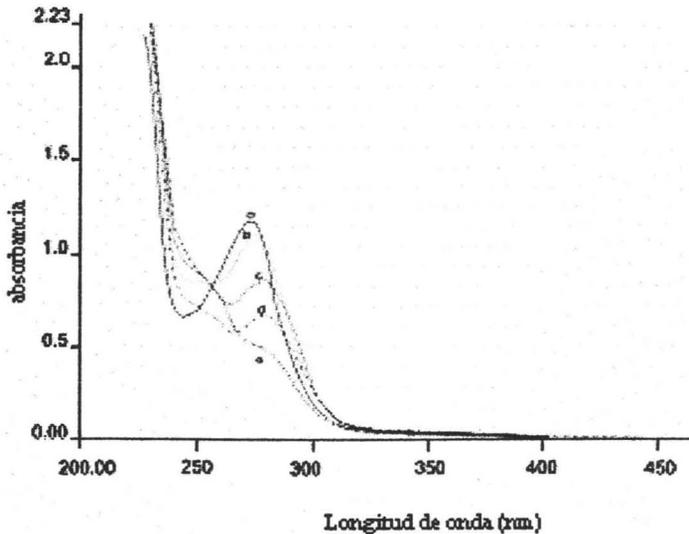


Figura 17. Desaparición del fenol monitoreado por UV-vis

Se especula que, cuando la oxidación del fenol con el $[\text{FeL}^1]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ se lleva a cabo, los residuos terminales de la reacción son productos de anillos abiertos e hidroquinonas. La única desventaja de este método de tratamiento es que el Fe(III) produce escasamente precipitados de hidróxidos de hierro, especialmente en pH's cercanos al neutro cuando se usan cantidades

estequiométricas de Fe(II); sin embargo, la lenta reducción del Fe(III) libre por el peróxido de hidrógeno se deduce que sea lo suficiente para oxidar los compuestos orgánicos⁴³.

La degradación de los compuestos fenólicos por $(Fe L^1)^{3+}/H_2O_2$ presentados en la Figura 18, revelan que la concentración de fenol inicial (1.0 mM) se redujo considerablemente al oxidarse, siguiendo un orden de reacción uno y una constante de reacción: $k = 3.60 \times 10^{-4} s^{-1}$. De acuerdo con esta constante, el sistema $(Fe L^1)^{3+}/ H_2O_2$ facilita la oxidación del fenol, ya que cuando el radical $\cdot OH$ ataca al anillo del fenol, éste se abre rápidamente. Además, se considera desfavorable la co-precipitación del fenol debido a su buena solubilidad en agua.

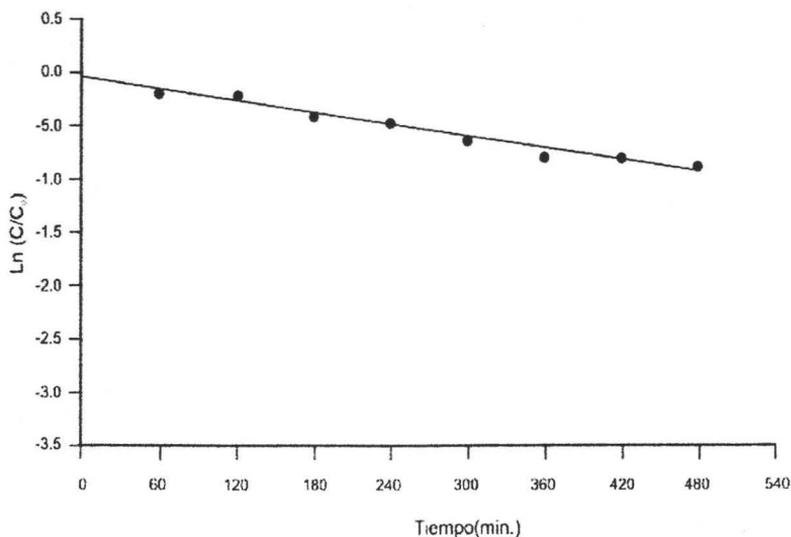
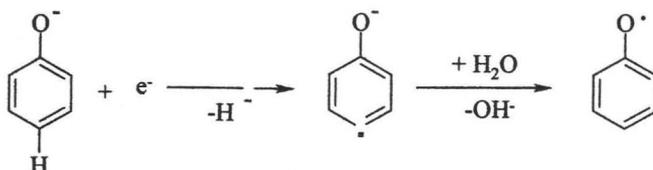
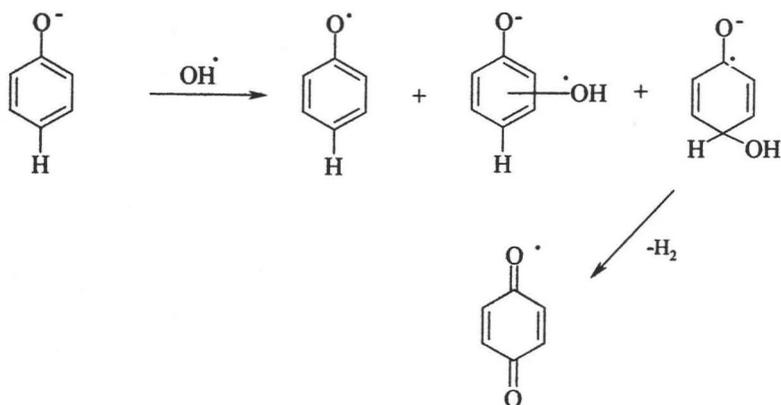


Figura 18. Relación de la concentración del fenol con respecto la inicial en el sistema $[FeL^1]^{3+}/H_2O_2$

Un posible mecanismo para la formación de productos por la vía oxidativa se presenta a continuación en la Figura 19:



Adición del electrón dentro del anion del fenol para formar el radical fenoxilo.



Reacción entre el radical hidroxilo y el anión del fenol produciendo el anion de la hidroxiquinona.

Figura 19. Mecanismo propuesto para la oxidación de fenol

La degradación del fenol por $[\text{FeL}^{2+}]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, también fue examinada. Los complejos de hierro (0.057 g) con H_2O_2 (2.0 mL) (1: 9) fueron adicionadas a las soluciones acuosas de fenol (1.0 mM), obteniendo un comportamiento similar al complejo anterior. La constante de velocidad de degradación del fenol fue de $k = 3.93 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, como se muestra en la Figura 20 a $\text{pH}=3$.

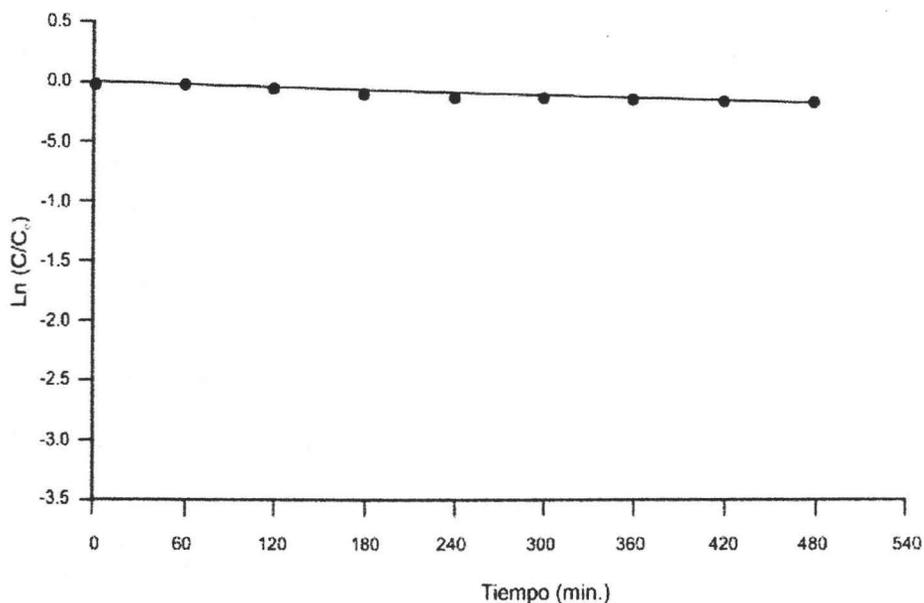


Figura 20. Relación de la concentración del fenol con respecto la inicial en el sistema $[\text{FeL}^{2+}]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$

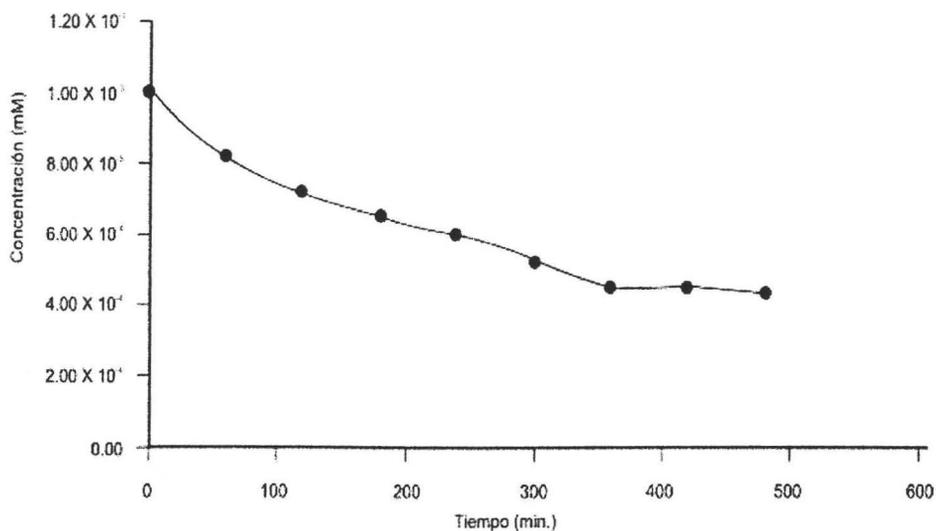


Figura 21. Disminución de la concentración del fenol usando $[\text{FeL}^1]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$

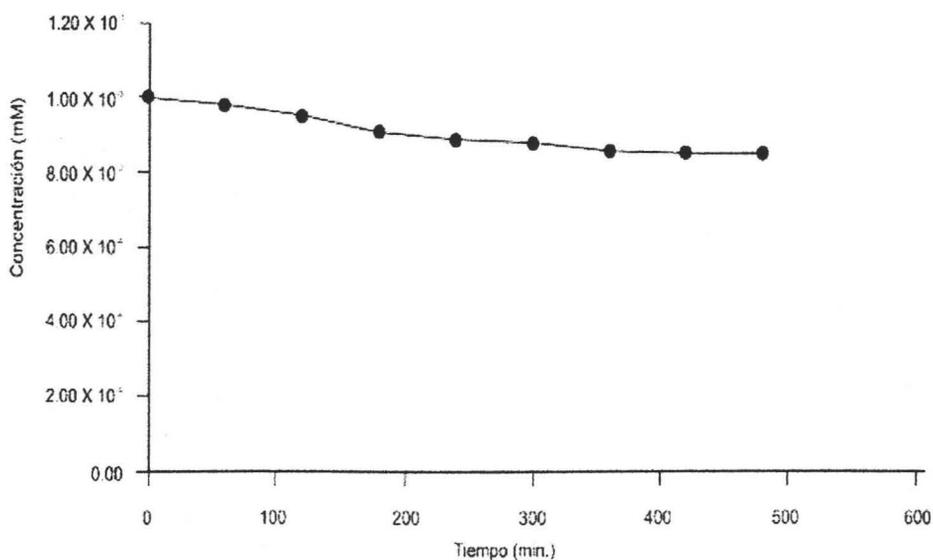


Figura 22. Disminución de la concentración del fenol utilizando $[\text{FeL}^2]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$

Las Figuras 21 y 22 son una comparación de la disminución en la concentración del fenol con respecto al tiempo utilizando el complejo $[\text{FeL}^1]^{3+}$ y $[\text{FeL}^2]^{3+}$ respectivamente.

Observando que el sistema $[\text{FeL}^1]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ facilita en mayor grado la degradación del fenol que el sistema $[\text{FeL}^2]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Esto puede deberse a que el compuesto de coordinación con el ligante L^1 presenta una geometría flexible debido al tamaño de los grupos bencimidazoles que producen mayor impedimento estérico que el segundo compuesto no los contiene.

6.0 CONCLUSIONES

- Habiendo obtenido los compuestos de coordinación de hierro utilizando los ligantes L^1 y L^2 y caracterizados por métodos espectroscópicos se procedió a tratar las soluciones fenólicas en presencia de H_2O_2 a diferentes pH's, demostrando que se propicia mejor la degradación del fenol a valores de pH bajos, en un intervalo de 2 a 4.
- Se observó una mejor degradación del fenol utilizando el compuesto de coordinación con el ligante L^1 como activador de la producción de radicales libres $^{\bullet}OH$; para los compuestos con L^2 , el efecto de degradación es menor.
- Se observa en la degradación del fenol que la concentración inicial de éste se reduce considerablemente siguiendo una cinética de primer orden. Así mismo, se considera la hidroquinona como la especie intermediaria en mayor proporción; mas para su confirmación, se sugiere que se realice un estudio completo de los productos intermediarios, en la siguiente etapa de la investigación.

REFERENCIAS

1. Pal, N., Lewandowski, G., Armeante, P. Process optimization and modeling of trichlorophenol degradation by *Phanerochaete chrysosporium*. *Biotechnol & Bioeng.*, 1995, **46**, 599-609.
2. Mcketta, J. Incinerators *Encyc. Chem. Process. & Desgn.* Ed. Dekker. Vol 27. N.Y. USA.
3. Instituto Nacional de investigaciones Eléctricas. INIE. Clorofenoles en México. *Dirección General de Regulación Ambiental, SEMARNAP*, México. 1994, 1-49.
4. Walling, C. Fenton's reagent revised. *Acta Chem. Res.*, 1975, **8**, 125-131.
5. Gattrell, M., Kirk, D. A study of the oxidation of phenol at platinum and preoxidized platinum. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140**, 1534 –1540.
6. Kwon, B., Lee, D., Kang, N., Yoon, J. Characteristics of *p*-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Water Res.*, 1999, **33**, 2110-2118.
7. Yoon, J., Lee, Y., Kim S. Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the condition of wastewater treatment. *Water Sci. Technol.*, 2001, **44**, 15-21.
8. Pignatello, J. Dark photoassisted Fe³⁺ catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**, 944-951.
9. Freiter, E., Phenol. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Ed. John Wiley & Sons, 4th ed. N.Y. EUA, 1982, Vol. 18.
10. McMurry, J. Chimie organique, les grands pincipes. Ed. Dunod. 4^a. ed. Paris, Fr. 2000.
11. Burrows W. Tratado de microbiología. Ed. Internacional. 20^a. ed. México D.F. 1974 .

12. Ho, T., Bolton, J., Toxicity changes during the UV treatment of pentachlorophenol in dilute aqueous solutions. *Water Res.*, 1998, **32**, 489-492.
13. Freiter, E., Chlorophenols. *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 3rd. Ed. John Wiley & Sons, N.Y. EUA, 1976, Vol. 9.
14. Shih-Hsiung, S. Hung-Shan, W. Treatment of olefin plant spent caustic by combination of neutralization and Fenton reaction. *Water Res.*, 2001, **35**, 2017-2021.
15. Zhou, H., Smith, D. Advances technologies in water and wastewater treatment. *J. Environ. Eng. Sci.*, 2002, **1**, 247-264.
16. McAllister, K., Lee, H., Trevors, J. Microbial degradation of pentachlorophenol. *Biodegradation.*, 1996, **7**, 1-40.
17. Rich Q. Waste treatment technoliges, the choice is yours. *Pollut. Eng.*, 1987, **14**, 117-118.
18. Freiter, E., Pesticides. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.* Ed. John Wiley & Sons, 4th ed. Vol. 18 N.Y. EUA, 1982.
19. Minero, C., Pelizzetti, E., Picht, P., Sega, M., Vincenti, M., Formation of condensation products in advanced oxidation technologies: The photocatalytic degradation of dichlorophenols on TiO₂. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**, 2226-2234.
20. Comninellis, Ch., Pulgarin, C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes. *J. Appl. Electrochem.*, 1993, **23**, 108 –112.
21. Eisenhauer, H. Oxidation of phenolic wastes. *J. Water Pollut. Cont. Fed.*, 1964, **36**, 116- 1128.
22. Mokrini A., Ousse D., Espulgas S. Oxidation of Aromatic compounds with UV radiation / ozone / hydrogen. *Water Sci. Technol.*, 1997, **35**, 95-102.

23. Serpone, N., Pelizzetti, E., Photocatalysis Fundamentals and Applications. Eds. Willey. New York. 1989.
24. Jardim, W., Moreas, S., Takiyama, M. Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO₂: Toxicity of intermediates. *Water Res.*, 1997 **31**, 1728-1732.
25. Scott M., Arnold, J., Hickey, F. Degradation of atrazine by fentons reagent: condition optimization and product quantification. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**, 2083-2089.
26. Walling, Ch. Fenton's Reagent Revisited. *Ac. Chem.Res.*, 1975, **8**, 125-131.
27. Benson W. The Foundations of Chemical Kinetics. McGraw-Hill Toronto-NY-London 1960.
28. Cheng, Z., Ren J., Cheng Z. Study on the multiple mechanisms underlying the reaction between hydroxiyl radical and phenolic compounds. *Bioorg. & Medic. Chem.*, 2002, **10**, 4067-4073.
29. Sun, Y., Pignatello, J. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, **27**, 304-310.
30. Benitez F., Beltran, J., Acero, J., Rubio, F. Chemical Descomposition of 2,4,5-trichlorophenol by Ozone, Fenton's Reagent, and UV radiation *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, **38**, 1341-1349.
31. Bray, W. C., Gorin, M. H., Ferryl ion, a compound of tetravalent iron. *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 21-24.
32. Grigoropoulou H., Philippopoulos. C. Homogeneous oxidation of pehnols in aqueous solution with hydrogen peroxide and ferric ions. *Water Sci. Technol.*, 1997, **36**, 151-154.
33. Chen, R., Pignatello, J. Role of quinone intermediates as electro shuttles in Fenton. *Envrion. Sci. Technol.*, 1997, **31**, 2399-2406.

34. Sun Y., Pignatello J. Activation of Hydrogen Peroxide by Iron(III) Chelates for Abiotic Degradation of Herbicides and Insecticides in Water. *Agric. Food Chem.*, 1993, **41**, 308-315.
35. Bianchi, D., Bertoli M., Tassinari, R. Ligand effect on the iron-catalysed biphasic oxidation of aromatic hydrocarbons by hydrogen peroxide. *J. Molec. Catal. Chem. Acta.*, 2003, **204**, 419-424.
36. Horwitz, C., Fooksman, D., Vuocolo, L., Gordon-Wylie, S. Ligand Designs Approach for securing robust oxidation catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 4867-4868.
37. Shi, J., Zhang Y., Synthesis and Structural characterization of the Copper(II) complex with N,N-bis(2-benzimidazolethyl)ethylenediamine. *Inorg. Chim. Acta*, 1989, **162**, 29-31.
38. Katritzky, A., Rees, Ch. Small & Large Rings. *Comprehensive Heterocycle Chemistry*. Ed. Pergamon, Vol. 7. N.Y. USA.
39. Wilkinson, G., Gilberg, R., McCleventy, J. Iron (III) & Iron (II). *Comprehensive Coordination Chemistry*. Ed. Pergamon, Vol. 4 N.Y. USA.
40. Dong C. Destruction of hazardous organic contaminants by advanced oxidation processes. *Ph.D. dissertation*, University of Delaware, Newark. D.L. 1993.
41. Schirman, P., Delavarenne, S. Hydrogen peroxide in organic chemistry. *Edition et documentation industrielle*, Paris. 1979.
42. Mentasti, E., Pelizzetti, E., Saini, G. Reaction between iron(III) and catechol (o-dihydroxybenzene). Part II. Equilibria and kinetics of the redox reaction in aqueous acid solution. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, **19**, 2609-2614.
43. Watts, R., Udel, M., Rauch, P. Treatment of pentachlorophenol-contaminated soils using Fenton's reagent. *Hazard Waste Hazard Material.*, 1990, **7**, 335-345.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** Ligantes *N,N'*-bis(bencimidazol-2-ilet)etilendiamina y 1,4,8,11-tetraazatetradecano.
- Figura 2** Estructura de la molécula del fenol
- Figura 3** Oxidación electroquímica del fenol
- Figura 4** Ciclo catalítico con TiO_2
- Figura 5** Síntesis de *N,N'*-bis(bencimidazol-2-etil)etilendiamina
- Figura 6** 1,4,8,11-tetraazatetradecano.
- Figura 7** Preparación del complejo $\text{FeL}^1(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$
- Figura 8** Preparación del complejo $[\text{FeL}^1]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- Figura 9** Espectro electrónico de $[\text{FeL}^1]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [5×10^{-1} mM]
- Figura 10** Espectro electrónico de $[\text{FeL}^2]\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ [2.9×10^{-1} mM]
- Figura 11** Espectro electrónico de la formación in situ de $[\text{FeL}^1]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- Figura 12** Espectro electrónico de la formación in situ de $[\text{FeL}^2]\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$
- Figura 13** Voltamperograma del compuesto FeL^1
- Figura 14** Voltamperograma del compuesto FeL^2
- Figura 15** Degradación del fenol (1.0 mM) a diferentes pH's
- Figura 16** Oxidación del fenol a quinonas por el sistema Fenton.
- Figura 17** Relación de la concentración del fenol con respecto la inicial en el sistema $[\text{FeL}^1]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$
- Figura 18** Desaparición del fenol monitoreado por UV-vis
- Figura 19** Mecanismo propuesto para la oxidación de fenol

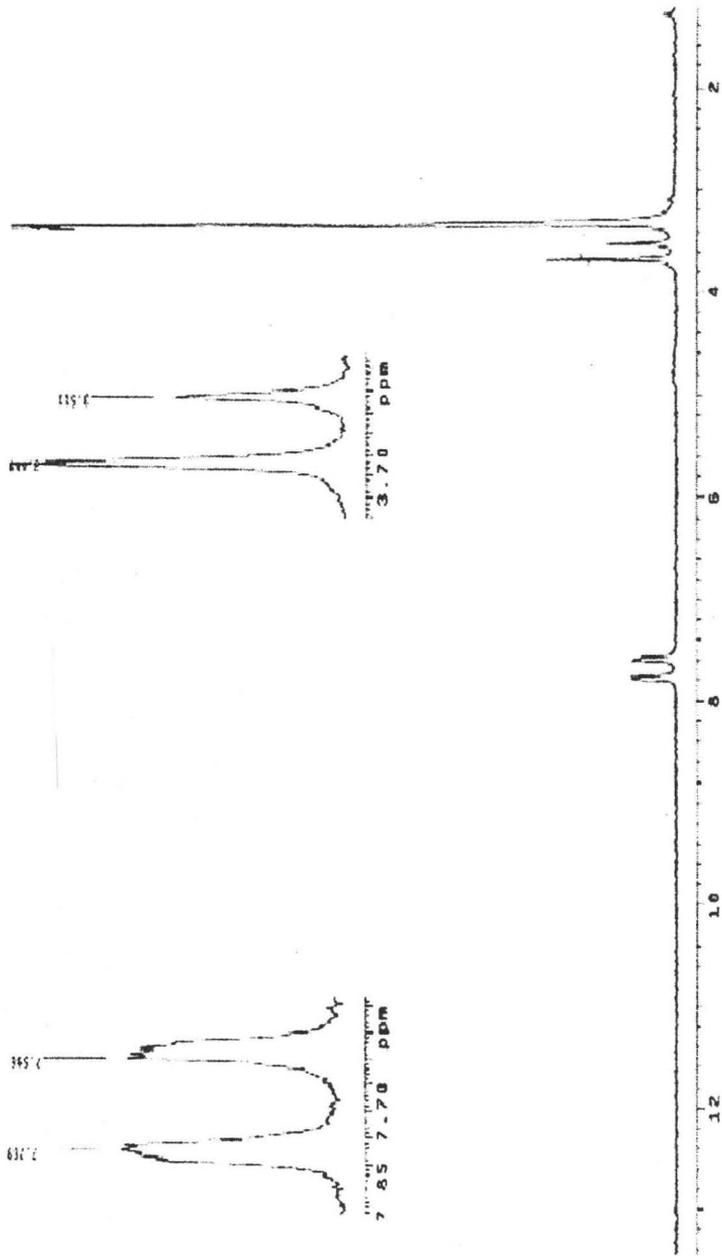
| | |
|------------------|--|
| Figura 20 | Relación de la concentración del fenol con respecto la inicial en el sistema $[\text{FeL}^{2+}]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ |
| Figura 21 | Disminución de la concentración del fenol usando $[\text{FeL}^1]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ |
| Figura 22 | Disminución de la concentración del fenol utilizando $[\text{FeL}^{2+}]^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ |
| Tabla 1 | Análisis elemental de los complejos de Fe (III). |
| Tabla 2 | Datos de absorción electrónica (λ_{max}) para los complejos de hierro |
| Tabla 3 | Datos electroquímicos del proceso $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$ de los complejos |

ABREVIATURAS

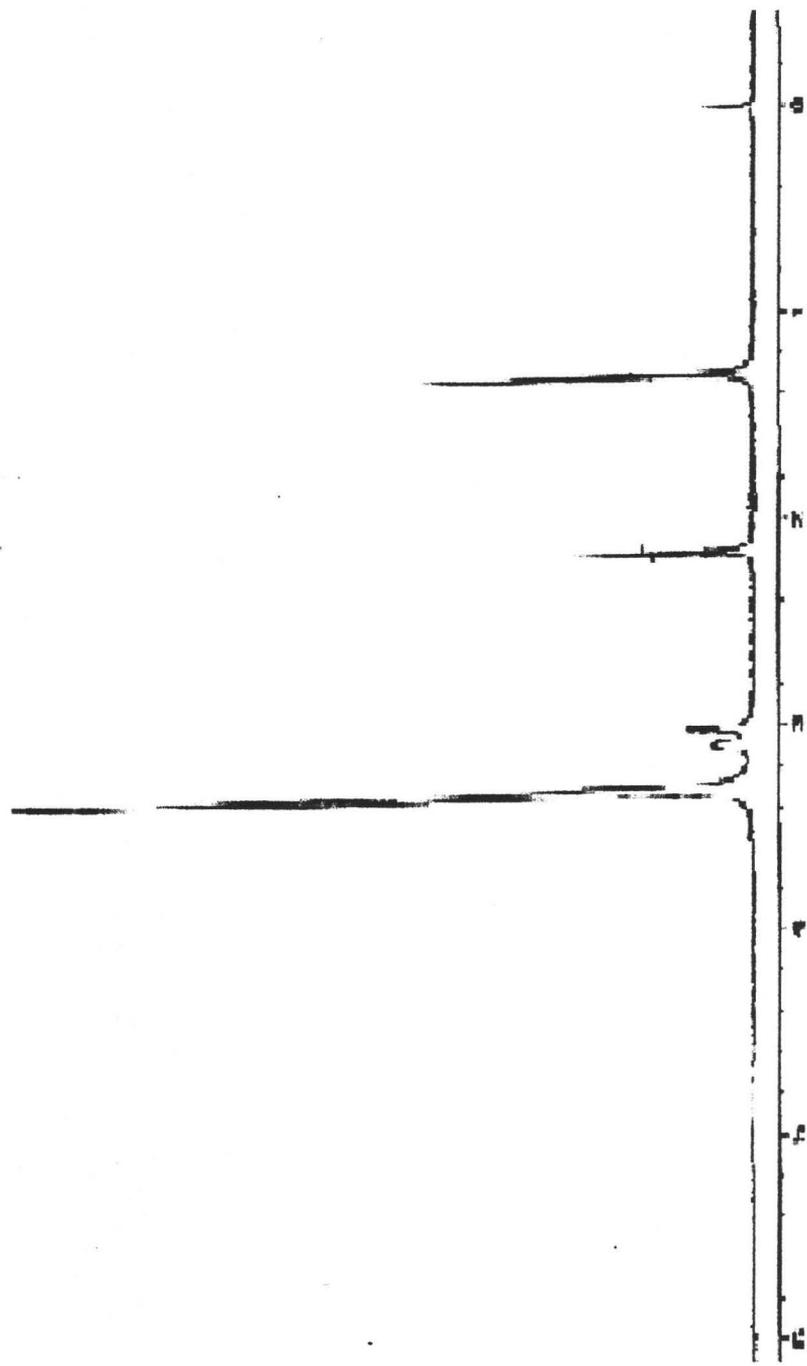
| | |
|---------------|---|
| A.E. | Análisis elemental |
| Conc | Concentración |
| Epa | Potencial anódico |
| Epc | Potencial catódico |
| ϵ | Coefficiente de extinción molar |
| H^+ | Iones hidrógeno |
| HO^\bullet | Radicales libres hidroxilo |
| H_2O_2 | Peróxido de hidrógeno |
| K | Constante de reacción. |
| k | Velocidad de reacción |
| <i>l</i> | Longitud de celda |
| L^1 | <i>N,N'</i> -bis (bencimidazol-2-iletil)etilendiamina |
| L^2 | 1,4,8,11-tetraazatetraciclodecano |
| nm | Nanómetros |
| TAO's | Técnicas avanzadas de oxidación |
| TiO_2 | Dióxido de titanio. |
| UV-vis | Región del espectro electromagnético de Ultravioleta-visible. |

ANEXO

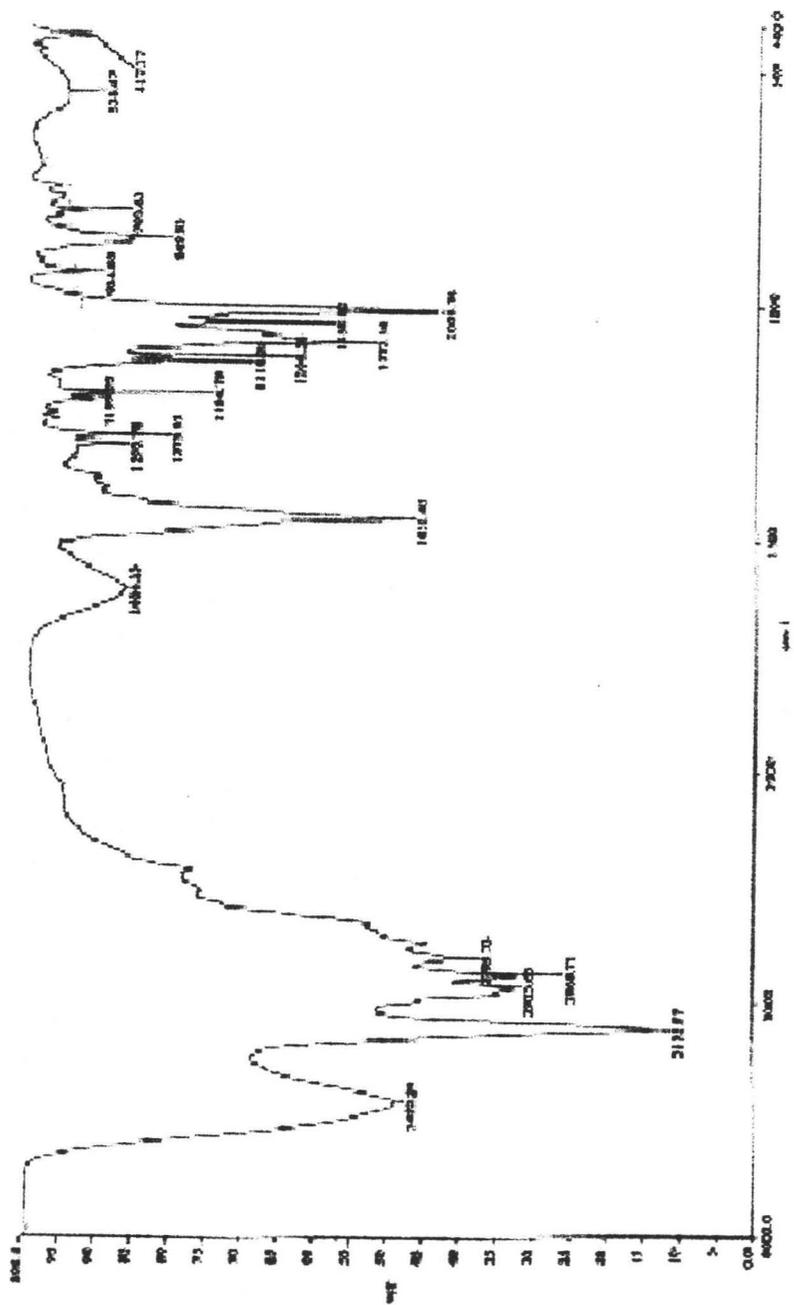
**Espectros de los compuestos de
coordinación y ligantes L^1 y L^2**



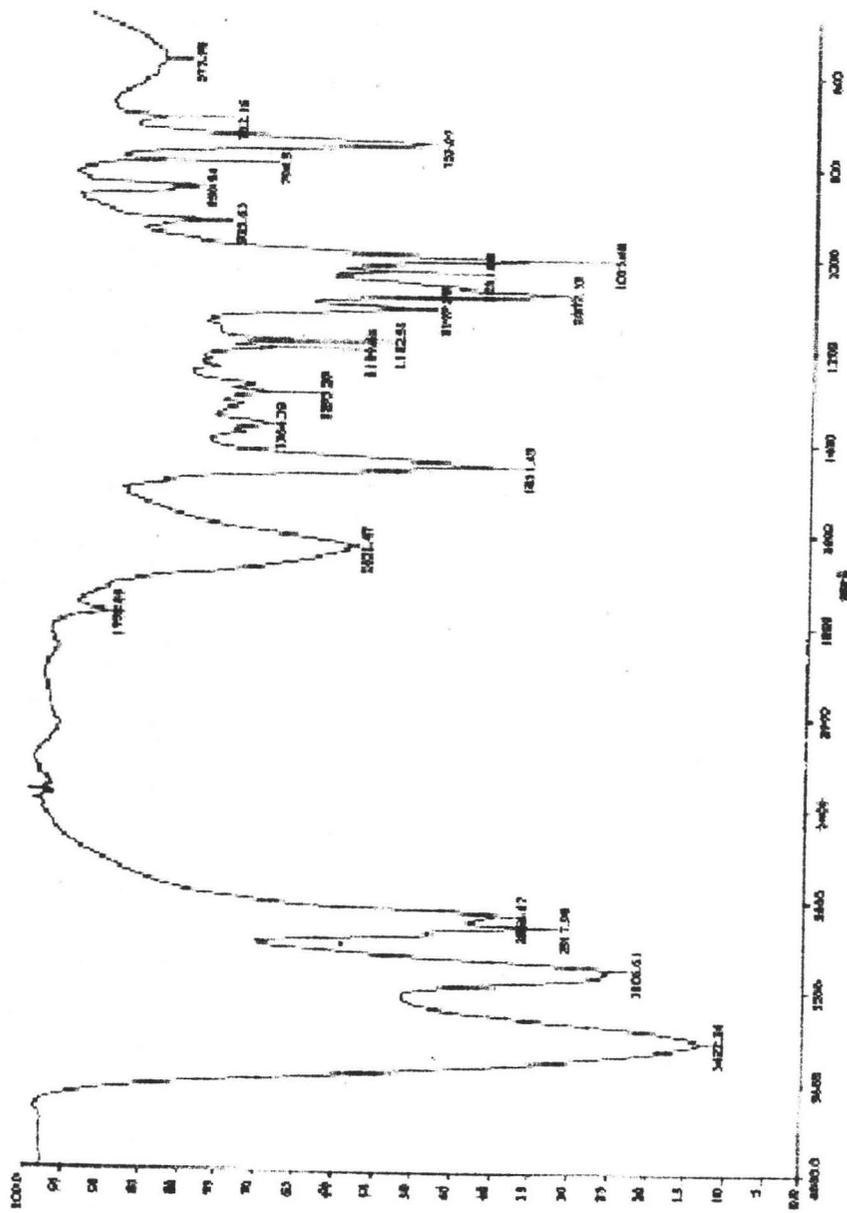
Espectro de RMN- ^1H del compuesto $\text{FeL}^1\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



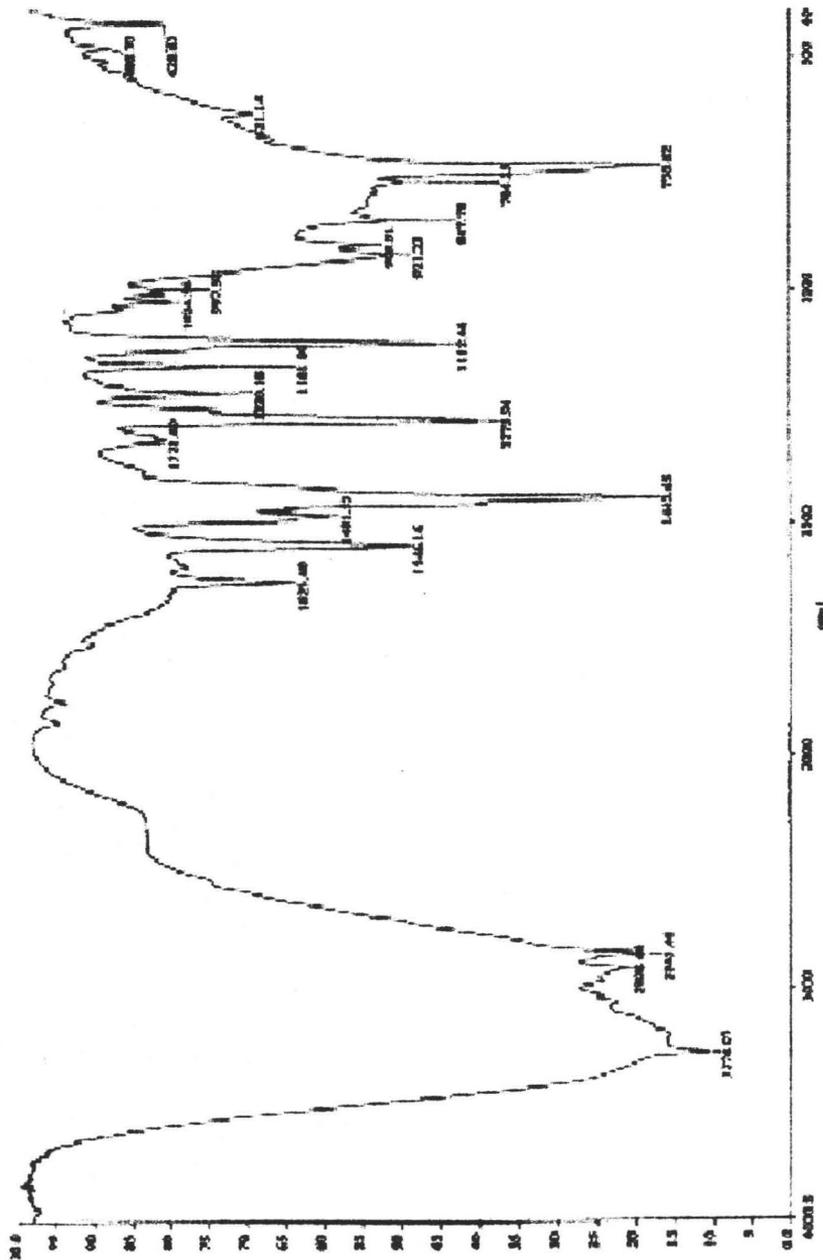
Espectro de RMN- ^1H del compuesto $[\text{Fe}(\text{L}^2)]\text{Cl}_3 \cdot \text{MeOH}$



Espectro de infrarrojo del compuesto $\text{FeLCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Fe}(\text{L}^2)\text{Cl}_3] \cdot \text{MeOH}$



Espectro de infrarrojo del compuesto *N,N'*-bis(benzimidazol-2-yl)etilendiamina (L¹)