



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

Programa de maestría y doctorado en ingeniería

Facultad de química

**DEGRADACIÓN DE FENOLES POR COMPUESTOS DE
RUTENIO (II) POR REACCIÓN TIPO FENTON Y ESTUDIO
DE SU EFICIENCIA DE OXIDACIÓN
EMPLEANDO DISEÑO DE EXPERIMENTOS.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA DE PROCESOS

P R E S E N T A:

M. EN C. J. GUADALUPE HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

Tutor

DR. THANGARASU PANDIYAN



México, D.F.

2012



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: Dra. Orta Ledesma María Teresa

SECRETARIO: Dr. Garfías Vásquez Francisco Javier

VOCAL: Dr. Cedeño Caero Luis

1er. SUPLENTE: Dra. Ramírez Zamora Rosa María

2do. SUPLENTE: Dr. Pandiyan S. Thangarasu

Lugar donde se realizó la Tesis:

Laboratorio 114, Edif. F, Facultad de Química de la UNAM

ASESOR DE TESIS

SUSTENTANTE

Dr. Pandiyan S. Thangarasu

M en C. J. Guadalupe Hernández
Hernández

Resumen

Para resolver las limitaciones de la reacción de Fenton, la cual favorece la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ en condiciones ácidas (pH de 2.5 a 4.0), se modificó ésta reacción para oxidar contaminantes orgánicos en un amplio intervalo de pH usando compuestos de rutenio formados con ligantes benzimidazoles. Los ligantes y complejos se prepararon como se reporta en la literatura: $\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ ($\text{L}^1 = \text{N}, \text{N}, \text{N}$ - tris (benzimidazol-2-il-metil) amina), $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ ($\text{L}^2 = \text{N}, \text{N}$ -bis(benzimidazol-2-il-metil) hidroxietilamina) y $[\text{RuL}^3\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ ($\text{L}^3 = \text{N}, \text{N}$ -bis(benzimidazol-2-il-metil) hidroxietilamina) y estos se caracterizaron por métodos espectroscópicos. La estructura química del $\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ fue determinada por análisis de difracción de rayos-X. Además, las propiedades estructurales, electrónicas y redox de todos los complejos, se analizaron por diferentes métodos (rayos-X, espectroscopía de UV visible y voltamperometría cíclica). Para cada compuesto, se estudió el efecto disolvente sobre las transiciones electrónicas, particularmente, las bandas de Transferencia de Carga Metal-Ligante en la región visible. Por otro lado, se examinó el sistema redox de los compuestos de rutenio en sus diferentes estados de oxidación mediante la técnica electroquímica y se encontró que la pareja redox $[\text{Ru}(\text{II})/\text{Ru}(\text{III})]$ fue reversible y cuasi-reversible por presentar una diferencia de potencial de $\Delta E = 0.060 \text{ V}$ para los complejos $\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^3\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y de 0.070 V para el complejo $\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ respectivamente; sus potenciales de oxidación (E_{pa}) fueron 0.87, 0.68, y 0.58 V y de reducción (E_{pc}) 0.81, 0.61 y 0.52 V. La oxidación de contaminantes tales como el fenol, el 4-clorofenol y el 2,4,6-triclorofenol, se llevó a cabo mediante el uso de los compuestos de rutenio mencionados anteriormente. En el estudio, se encontró que los compuestos de rutenio degradan a los fenoles eficientemente en condiciones ácidas y básicas. Esta es una de las aportaciones importantes encontradas en este trabajo. Además, después de realizar el estudio cinético de la oxidación de los compuestos fenólicos, la cual sigue una cinética de primer orden, se encontró que el 2,4,6-triclorofenol se degrada más rápidamente que los demás compuestos, mostrando que la densidad electrónica del fenol disminuye a medida que crece el número de iones cloro unidos al anillo aromático. Por lo tanto, el ataque del radical $\cdot\text{OH}$ se realiza de manera preferente en el anillo del triclorofenol respecto al anillo fenólico. Consecuentemente, forma benzoquinonas como intermediario en medio ácido, mientras que en condiciones básicas la especie rutilo ($\text{O}=\text{Ru}$) posiblemente sea el oxidante fuerte que degrade a los

compuestos fenólicos. Los productos intermediarios formados durante los procesos de oxidación fueron analizados por la técnica de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Para aplicar estos compuestos de rutenio como reacción tipo Fenton modificada en la remoción de contaminantes industriales, se planteó un diseño de experimentos para encontrar las condiciones óptimas de operación que dieran la más alta eficiencia de oxidación de fenoles con la mínima cantidad de reactivos. En el estudio se encontró mediante el uso de software computacional Design-Expert y análisis de los resultados por la determinación gráfica de la probabilidad normal y errores experimentales, las variables más importantes que influyen significativamente en la oxidación de fenoles por compuestos de rutenio. Las variables que más influyen en la oxidación de contaminantes son el pH, la concentración del H_2O_2 y compuesto de rutenio. Las eficiencias de oxidación de los fenoles fueron: fenol, 81.19% a pH=4.0, 87.56% a pH=7.0 y 82.80% a pH=9.0; 4-clorofenol, 89.97% a pH=4.0, 88.88% a pH=7.0 y 92.26% a pH=9.0 y 2,4,6-triclorofenol, 97.77% a pH=4.0, 98.73% a pH=7.0 y 98.91% a pH=9.0, en 30 minutos de reacción. Esto muestra que, a diferencia de la reacción de Fenton normal, la reacción tipo Fenton basada en compuestos de rutenio, degrada de manera eficiente en ambas condiciones ácidas y básicas a los fenoles. Debido a su importancia económica, se propone realizar estudios de recuperación y reciclado del rutenio de las aguas tratadas o bien buscar la manera más adecuada de aplicación en el tratamiento de aguas residuales.

Abstract

The normal Fenton reagent works only at pH 2.5 to 4.0. We prepared modified Fenton reagents using ruthenium with different ligands that could be employed in basic solution. These compounds were: $\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ ($\text{L}^1 = \text{N,N,N}$ -tris(benzimidazole-2-yl-methyl)amine), $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ ($\text{L}^2 = \text{N,N}$ -bis(benzimidazole-2-yl-methyl)hydroxyethylamine) and $[\text{RuL}^3\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, ($\text{L}^3 = \text{N,N}$ -bis(benzimidazole-2-yl-methyl)hydroxyethylamine) and they were characterized by spectroscopic methods; and $\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ formed crystals whose structure was resolved by X-ray analysis. The structural and electronic properties of all compounds were analyzed by different methods. The effect of solvents on the electronic transitions, particularly the visible charge transfer band (M-L) of the compounds was also studied. The stability of different oxidation states of the compounds were examined by electrochemical technique and it was found that the redox Ru(II)/Ru(III) is quasi-reversible with $\Delta E = 0.060, 0.070,$ and 0.060 V for $\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$, $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, $[\text{RuL}^3\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, respectively. The potential were: Epa 0.87, 0.68, and 0.58 V and Epc =0.81, 0.61, and 0.52 V.

The oxidation of contaminants such as phenol, 4-chlorophenol, and 2,4,6-trichlorophenol was carried out by using the above mentioned ruthenium compounds. The ruthenium compounds degrade the phenols efficiently in both acidic and basic conditions, which is a novel finding in this work. Furthermore, after analyzing the oxidation kinetics of phenolic compounds, which follow first order kinetics, it is found that 2,4,6 trichlorophenol degraded faster than other compounds, showing that the electron density on the phenol decreases with the number of electron withdrawing Cl groups added to the aromatic ring. Thus the attack by a $\cdot\text{OH}$ radical occurs preferentially at the trichloro-phenolic ring relative to the phenolic ring. Consequently, benzoquinone is formed as an intermediate in acidic medium; while under basic condition, the rutile species is believed to be an oxidant that degrades the phenolic compounds. The formation of intermediates during the oxidation process was analyzed by HPLC technique.

In order to employ ruthenium compounds as modified Fenton reagents for removing industrial contaminants, we found the conditions for optimum phenol degradation while minimizing the use of reagents employing the experimental design studies. The most important variables in the mathematical models are pH,

the concentrations of H_2O_2 and the ruthenium compounds. The normal probability and the experimental errors were plotted to find the efficiency of phenols oxidation by the ruthenium compounds; the efficiency of phenol oxidation was 81.19% at pH =4.0, 87.56% at pH=7.0 and 85.70 at pH =9.0, the 4-chlorophenol, 89.97% at pH=4.0, 88.88% at pH=7.0 and 92.26% at pH=9.0 and 2,4,6-trichlorophenol, 97.77% at pH=4.0, 98.73% at pH=7.0 and 98.91% at pH=9.0, at 30 minutes of reaction. This shows that unlike the Fenton reaction, the ruthenium Fenton reagents degrade efficiently under both acidic and basic conditions.

Agradecimientos

Al Dr. Pandiyan Thangarasu por su valioso apoyo y asesoría en la realización de este trabajo tan importante para mí.

A la Facultad de Estudios Superiores Aragón por el permiso otorgado con goce de sueldo para realizar mis estudios de Doctorado, para crecer juntos con el CTA.

Al Programa de Apoyos para la Superación del Personal Académico de la UNAM (PASPA) por la beca complementaria de apoyo económico que me permitió seguir estudiando y realizar este proyecto de investigación para obtener el grado.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA, IN226310) y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, I0110/180/08, mod. ord. 62/08) por el apoyo económico para la adquisición de reactivos, materiales y equipos para la realización de este trabajo.

A mi comité tutorial integrado por el Dr. Rafael Herrera Nájera, el Dr. Alfonso Durán Moreno y el Dr. Pandiyan Thangarasu por sus buenas observaciones y/o comentarios para el mejoramiento de este trabajo de investigación.

Al personal de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química, por su ayuda en la realización de los estudios de espectrofotometría.

Finalmente, deseo enfatizar la importancia de este tipo de proyectos de investigación promovidas y apoyadas por los investigadores de la UNAM, que permiten, no solamente formar recursos humanos de alto nivel en áreas prioritarias para México, sino la interacción entre las propias instituciones de educación superior e investigación para estudiar y coadyuvar a la búsqueda de soluciones de problemas reales.

Dedicatorias

Quiero dedicar esta tesis:

A Mary mi esposa, gracias por su apoyo y paciencia y a mi hijo José Jesús quienes me han dado fuerzas para culminar este trabajo. Les agradezco a ustedes con toda mi alma el haber llegado a mi vida y compartir momentos agradables y tristes.

A mis padres que me dieron la vida. Gracias papá (†) a pesar de que ya no estás aquí físicamente, sé que tu alma si lo está. Porque tú y mamá siempre creyeron en mí.

A mis hermanos, cuñados y sobrinos, gracias por estar conmigo y apoyarme siempre. Con humildad y dedicación se cumplen las metas y objetivos.

A mis amigos por sus buenos consejos en todo momento.....

ÍNDICE	
RESUMEN	i
Abstract	iii
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Introducción	2
1.2 Justificación	8
CAPÍTULO 2 MARCO TERÓRICO	10
2.1 Antecedentes	11
2.1.1 El fenol	11
2.1.2 Compuestos fenólicos en el ambiente	13
2.2 Métodos de tratamiento de aguas residuales para la remoción de fenoles	13
2.3 Oxidación Química	15
2.3.1 Procesos de Oxidación Avanzada (POA'S)	17
2.3.2 Descripción de los procesos de oxidación avanzada	22
2.3.2.1 Procesos fotoquímicos	22
2.3.2.2 Reacción de Fenton	24
2.4 Selección del rutenio	29
2.5 Selección de ligantes	32
2.6 Importancia del proyecto	33
CAPITULO 3 OBJETIVOS E HIPOTESIS	34
3.1 Objetivo general	35
3.1.1 Objetivos específicos	35
3.2 Hipótesis	35
CAPÍTULO 4 METODOLOGÍA	36
4.1 Desarrollo experimental	37
4.2 Materiales	38
4.2.1 Reactivos y disolventes	38
4.3 Técnicas empleadas	39
4.3.1 Mediciones físicas	39
4.3.2 Métodos analíticos	40
4.4 Preparación de ligantes	40
4.5 Formación de los complejos	43
4.6 Oxidación de los compuestos fenólicos	46
4.6.1 Medición de la concentración de fenoles por método colorimétrico de UV/visible	47
4.7 Diseño experimental tipo factorial 2^k	48
4.7.1 Planeación experimental de diseño	49
4.7.2 Matriz de diseño	49

4.7.3 Degradación de fenoles por diseño de experimentos	51
4.8 Estudio cinético de degradación de compuestos fenólicos	52
4.9 Procedimiento de determinación de los productos de reacción por HPLC	52
CAPÍTULO 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	54
5.1 Caracterización de los compuestos	55
5.1.1 Espectroscopia infrarroja	55
5.1.2 Espectrometría de masas	56
5.1.3 Resonancia Magnética Nuclear (^1H , ^{13}C , ^{31}P RMN)	57
5.1.4 Estructura de rayos-X	57
5.1.5 Espectros de absorción electrónica	60
5.1.6 Estudio electroquímico de los ligantes y compuestos de rutenio	62
5.2 Diseño experimental	67
5.2.1 Análisis estadístico de la oxidación de fenoles	72
5.2.1.1 Cálculo de los efectos de cada una de las variables y su interacción	75
5.2.1.2 Análisis de los datos de oxidación por varianza ANOVA para conocer el nivel de confianza	83
5.2.2 Análisis de residuales	85
5.2.3 Modelo matemático obtenido para cada sistema	94
5.3 Degradación de fenoles con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	96
5.3.1 Reacciones de oxidación e fenoles por medio de la reacción modificada de Fenton basada en compuestos de rutenio	96
5.3.2 Degradación de fenoles y sus estudios cinéticos por $[\text{RuL}_1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$	103
5.3.3 Estudio cinético de degradación de fenoles	104
5.3.4 Comparación de los estudios de cinética de degradación de fenoles por diferentes compuestos de rutenio (II)	109
5.4 Determinación de los productos obtenidos por HPLC	111
CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	119
6.1 Conclusiones	120
6.2 Recomendaciones	121
CAPÍTULO 7 REFERENCIAS	122
ANEXOS	138
Caracterización espectroscópica	138
Análisis estadístico	150
Análisis de varianza Ecuaciones matemáticas.	150

Curva de calibración	161
Índice de figuras, tablas y esquemas	164
Índice de abreviaciones	169
Artículos publicados del trabajo de tesis	170

A combined electrochemical and theoretical study of N,N0-bis(benzimidazole-2yl-ethyl)-1,2-diaminoethane as a new corrosion inhibitor for carbon steel surface.

Synthesis, molecular structure and spectral analysis: DFT–TDDFT computational study of ruthenium complex of tetradentate N,N0-bis(benzimidazole-2yl-ethyl)-ethylenediamine.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Inducción

Las aguas residuales procedentes de las refinerías de petróleo, industria petroquímica, insecticidas, lubricantes, adhesivos, resinas, farmacéuticas, textiles y saborizantes contienen contaminantes orgánicos que son descargados en el ambiente. Los efluentes de las industrias generalmente tienen productos químicos y los que contienen compuestos orgánicos alifáticos (cadenas largas y sencillas) se pueden tratar por métodos convencionales. Sin embargo, los efluentes que contienen compuestos aromáticos son más estables y no se pueden degradar por los métodos convencionales. Generalmente, se utiliza el tratamiento químico para degradar a este tipo de residuos, debido a que estos compuestos que tienen estructura aromática son estables y tóxicos a los sistemas biológicos y muy persistentes en el ambiente. Por ejemplo, los efluentes derivados de las refinerías (sosas gastadas) tienen gran cantidad de compuestos fenólicos y estos son difíciles de tratar completamente a través de métodos biológicos. Por lo tanto, se requiere desarrollar nuevos métodos que permitan degradar a este tipo de residuos para resolver los problemas ambientales.

El método químico es una de las alternativas para oxidar residuos orgánicos aromáticos industriales, estos métodos se pueden dividir en dos partes: el primero son los fisicoquímicos como la (coagulación, floculación, adsorción con carbón activado, precipitación, intercambio iónico, etc.) y el segundo la oxidación química, en la que un oxidante se usa para oxidar los productos químicos. Por ejemplo, procesos de oxidación avanzada, oxidación electroquímica, oxidación con haces de electrones, etc. Aunque existen varios oxidantes químicos como el oxígeno (aire), el permanganato de potasio (KMnO_4), el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), el ozono (O_3), el cloro (Cl , ClO^- , HClO^-) y el dióxido de cloro (ClO_2), el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) es el oxidante más fuerte considerando su potencial de oxidación. La producción del radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) se puede realizar por varios métodos (UV/ H_2O , UV/ TiO_2 , UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 , O_2 /Catalizador, O_3 / H_2O_2 , reactivo de Fenton, Ultrasonido). No obstante, esta tecnología tiene una desventaja, debido a que sus costos de operación son altos y no es fácil su manejo a temperatura ambiente. Sin embargo, la producción del radical ($\bullet\text{OH}$) se puede llevar a cabo por la reacción tipo Fenton, debido a su bajo costo y facilidad de operación en el ambiente [1].

El estudio del proceso de oxidación de compuestos fenólicos que utilizan una combinación de peróxido de hidrógeno y metales ha sido importante recientemente en el campo ambiental [2]. El investigador Fenton descubrió en 1894, la producción de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) mediante el uso de sales de hierro con H_2O_2 . Desde entonces, varias investigaciones han usado esta metodología para producir radicales y aplicarlos en varios campos de la investigación, por ejemplo, oxidar contaminantes orgánicos en muchas aplicaciones de tratamiento de agua residuales para remediar acuíferos [3] y degradar o desintoxicar desechos orgánicos peligrosos de difícil tratamiento y disposición [4,5]. Estos radicales se caracterizan por oxidar compuestos orgánicos de una manera rápida y no selectiva y también, pueden romper los enlaces C-C [5-7]. Aunque hay varias formas de producir los $\bullet\text{OH}$, la reacción tipo Fenton (reacción 1.1), es uno de los Procesos de Oxidación Avanzada (POA), que llama la atención por ser un generador de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), desarrollarse a bajo costo en comparación con otros métodos y ser eficaz como pretratamiento. Además, el peróxido de hidrógeno es un oxidante que no produce sub-productos tóxicos y junto con sales de hierro acuoso oxidan sustancias orgánicas en condiciones moderadas.



A pesar de las ventajas que presenta la reacción de Fenton normal con hierro. Las sales de hierro reaccionan con el peróxido de hidrógeno únicamente a valores de pH bajos (2.5 a 4.0) y esta es una desventaja de esta reacción. A parte, en la reacción, la gran cantidad de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) que se generan cuando el metal se mezcla inicialmente con el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), no se pueden aprovechar totalmente para la oxidación química, resultando que la mayoría de estos radicales desaparezcan sin ser usados, debido a que su tiempo de vida es muy corto. La Figura 1.1, muestra la reacción de Fenton iniciada con sales de Fe(III).

Por otro lado, numerosas investigaciones se han desarrollado con respecto a los procesos de la reacción tipo Fenton para amplio conocimiento sobre el radical hidroxilo acuoso [7-10] y la química relacionada [11-13].

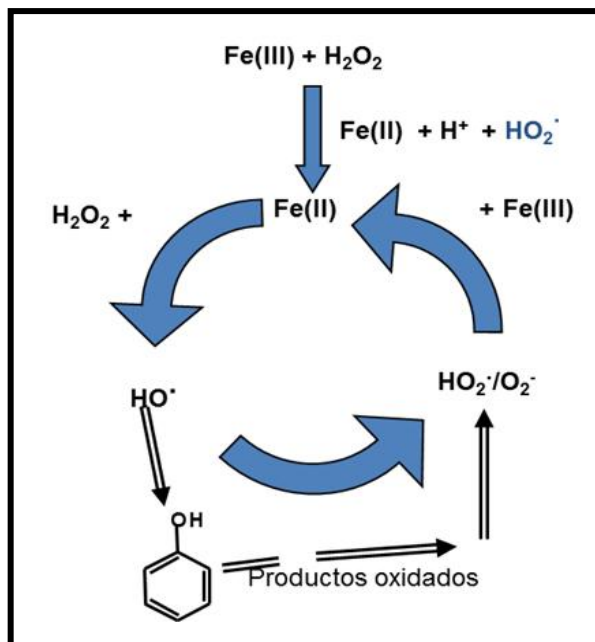


Figura 1.1. Diagrama esquemático de la reacción de Fenton en cadena iniciada con Fe(III) [3]

Evans [14] publicó un trabajo sobre la producción del radical HO^\bullet a través de complejos de hierro formados con el ligante tetraamidomacrocíclico con peróxido de hidrógeno ($\text{Fe-TAML}/\text{H}_2\text{O}_2$), indicando que a través del uso de ligantes quelatos se puede aplicar más eficientemente para controlar la producción del radical libre. Esto ilustra que la producción del radical, se puede controlar utilizando ligantes adecuados alrededor del metal para la estabilización del estado de oxidación. La posibilidad de formación de complejos de alta valencia como oxo-metales también actúa como oxidantes.

Por otro lado, se ha reportado en la literatura que la activación del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) por el complejo de hierro (Fe^{3+}) formado con el ligante tetraamidomacrocíclico (TAML), (Figura 1.2) [15], oxida bien al pentaclorofenol (pcp) y triclorofenol (tcp) que son compuestos contaminantes muy estables y tóxicos para los sistemas biológicos. Es importante mencionar que estos compuestos orgánicos estables no se pueden degradar por métodos convencionales (biodegradación), indicando que este tipo de compuestos orgánicos se pueden degradar cambiando la metodología adecuada en la reacción tipo Fenton. Sin embargo, una de las desventajas que tiene este tipo de compuesto ligante (TAML), es su difícil y costosa preparación, es decir, se requieren varios años y etapas para sintetizarlos.

Por lo tanto, para simplificar el proceso de producción del compuesto ligante, se emplean ligantes más sencillos, pero usando otro metal de la misma familia que el hierro como el ion rutenio, debido a que los complejos de rutenio presentan potenciales de oxidación más positivos que los compuestos de hierro (Tabla 1.1). Además, estabilizan diferentes estados de oxidación produciendo diferentes especies de oxidantes como el $\bullet\text{OH}$ y también el oxo-metal (ambos son oxidantes fuertes) [16].

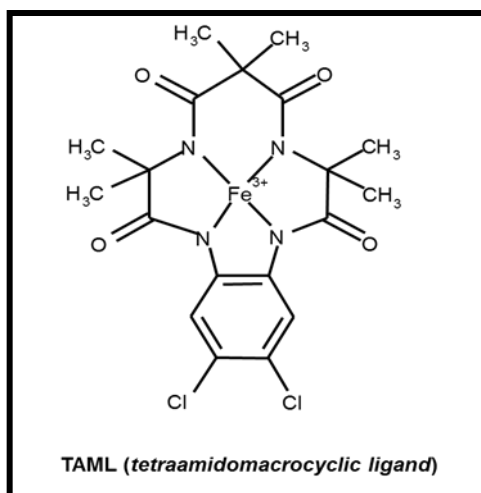


Figura 1.2. Complejo de Fe^{3+} formado con el ligante tetraamidomacrocíclico [15].

Tabla 1.1. Potenciales de oxidación de diferentes especies del rutenio y hierro

<i>Especie de rutenio</i>	<i>E°/ V</i>
$\text{Ru}^{\circ} \rightarrow \text{Ru}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	0.455
$\text{Ru}^{2+} \rightarrow \text{Ru}^{3+} + \text{e}^{-}$	0.249
$[\text{RuO}]^{2+} + 2\text{H}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow [\text{Ru}(\text{OH})_2]^{3+}$	1.23
$\text{Ru}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{RuO}_2]^{2+} + 4\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$	1.12
<i>Especie de hierro</i>	
$\text{Fe}^{\circ} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	0.44
$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-}$	-0.771
$\text{Fe}^{\circ} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^{-}$	0.04

De manera adicional, todos los potenciales de oxidación de los complejos oxo-rutenio con igual y/o diferente ligante son más positivos que los potenciales de oxidación de los complejos oxo-hierro, como se muestra en la Tabla 1.2.

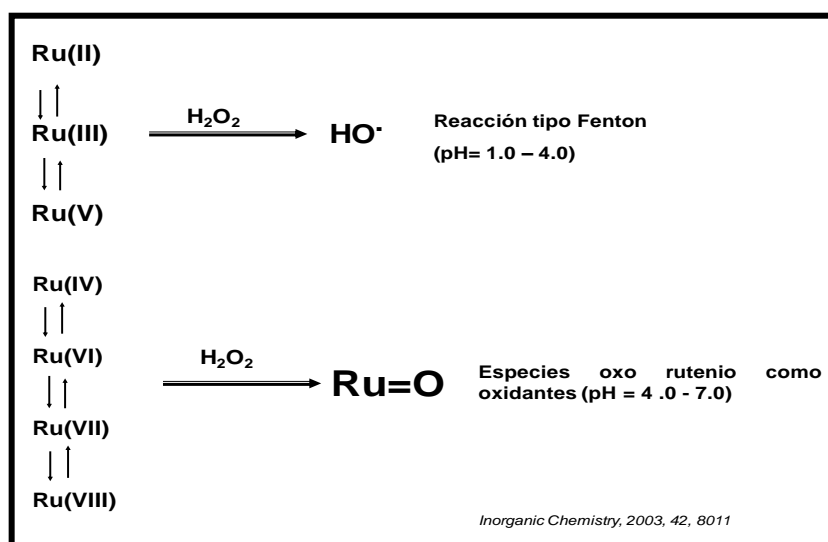
Por ejemplo, los compuestos de rutenio Ru(II), Ru(III) y Ru(V) generan radicales $\bullet\text{OH}$ en presencia de H_2O_2 a bajos valores de pH (2.5 a 4.0) igual que el proceso de Fenton.

Tabla 1.2. Potenciales de oxidación de los oxo complejos de rutenio y hierro

<i>Ru=O</i>	<i>E° (V)</i>	<i>Fe=O</i>	<i>E°(V)</i>
$[\text{Ru}^{\text{VI}}(\text{TMC})(\text{O})_2]^{2+}$	0.96	$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{TMC})\text{O}]^{2+}$	0.51
$[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{L}^1)(\text{O})_2]^{2+}$	1.23	$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{N}_4\text{Py})\text{O}]^{2+}$	0.90
$\text{Trans-Ru}^{\text{VI}}(\text{L}^2)(\text{O})_2]^{2+}$	0.70		

tmc = 1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane), L^1 = (bpy)₂(py), L^2 = (1,12-dimethyl-3,4:9,10-dibenzo-1,12-diaza-5,8-dioxacyclopentadeca. [16].

Además, a valores de pH altos (4.0 a 7.0) el ion rutenio con los estados de oxidación Ru(IV), Ru(VI), Ru(VII) y Ru(VIII) forma oxo-complejos en presencia de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) que son oxidantes fuertes como los $\cdot\text{OH}$, (Figura 1.3) [17,18], es decir; la posibilidad de formar complejos estables con altos potenciales de oxidación y alta valencia por un ligante benzimidazol podría ser grande.

**Figura 1.3.** Compuestos de rutenio con diferentes estados de oxidación y su aplicación con H₂O₂.

Esto propone la hipótesis de la formación de un intermediario reactivo oxo-metálico, formado a partir de la sustracción de un átomo de oxígeno del peróxido de hidrógeno por el ion metálico. Estas especies oxo-metálicas son en general, potentes oxidantes que se pueden usar para oxidar a una gran variedad de sustratos orgánicos e inorgánicos, dependiendo de la naturaleza de las especies oxo-metálicas, los sustratos y los solventes [16].

Aunque se reporta en la literatura un gran número de complejos de rutenio formados con ligantes como las aminas terciarias macro cíclicas, la piridina $[\text{Ru}(\text{py})_2(\text{bpy})_2]^{2+}$, la bipyridina $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, la terpiridina $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$, etcétera, [19, 20] con altos potenciales de oxidación para reaccionar con H_2O_2 y generar $\bullet\text{OH}$ y así oxidar a los fenoles, sus oxidaciones sólo tienen efectos a valores de pH bajos (2.5-4.0) igual que la reacción de Fenton con hierro, y lo que se busca al utilizar este tipo de ligantes con grupos benzimidazoles para enlazarlos con el rutenio, es obtener compuestos más estables, con potenciales de oxidación más positivos y bien definidos para asegurar la producción de $\bullet\text{OH}$ y a la vez oxidar más fácilmente a los compuestos fenólicos en un amplio intervalo de pH.

Los ligantes benzimidazoles generalmente tienden a liberar electrones y estabilizar las especies oxo-metálicas, además, son compuestos hidrofóbicos a la estabilidad, promueven interacciones intra e inter molecular y aceptan la retrodonación. Aunque estos compuestos ligantes están involucrados en una gran variedad de procesos biológicos como proteínas y enzimas, por ejemplo la cobalamina, son inestables en el ambiente. Para evitar este problema de inestabilidad, se seleccionaron a los ligantes benzimidazoles para enlazarlos al rutenio y así hacerlos más estables para incrementar los potenciales redox, aumentar la banda de transferencia de carga M-L en la región visible y mejorar el coeficiente de extinción molar. Este tipo de ligantes por ser buenos donadores de enlaces π , son resistentes a la degradación oxidativa. Asimismo, son compuestos que pueden evitar el intercambio de ligantes por disolventes durante la degradación de sustratos, de lo contrario, el ligante se degradaría liberándose del centro metálico, siguiendo así una reacción química de tipo Fenton.

Por otro lado, se ha reportado que el ligante tris (benzimidazol-2il-metil)amina al formar compuestos con metales como el rutenio presenta flexibilidad frente a la geometría preferencial del centro metálico. Además, las propiedades espectroscópicas que le confieren los grupos benzimidazoles al Ru(II) como ligantes tripodales así como las propiedades de flexibilidad en la geometría y las posibles interacciones con biomoléculas, crean el interés de sintetizar nuevos compuestos de Ru(II) con este tipo de ligantes. Se considera que el ligante alrededor del ion rutenio juega un papel importante en la oxidación de compuestos fenólicos, además, del rol catalítico para producir radicales $\bullet\text{OH}$. Los factores que determinan la reacción tipo Fenton basada en compuestos de rutenio (II) con ligantes benzimidazoles, no han sido estudiados. Por lo que este trabajo,

está dirigido al uso de la reacción tipo Fenton basada en compuestos de rutenio formados con ligantes benzimidazoles para la degradación de compuestos orgánicos tóxicos como el fenol, el 4-clorofenol y el 2,4,6-triclorofenol presentes en los efluentes industriales, principalmente de las refinarias de petróleo [21]. Para la formación de los compuestos de rutenio se emplearon los siguientes ligantes orgánicos *N,N,N tris (benzimidazol-2il-metil)amina (L^1)*, *N,N-bis (benzimidazol-2il-metil) hidroxietilamina (L^2)*, *N,N,N-tris (2-amino etil)amina (L^3)* y para la evaluación de la reacción de Fenton basada en compuestos de rutenio, se empleó la técnica de la 4-aminoantipirina reportada en el manual de métodos estándar para aguas, permitiendo así conocer su capacidad de aplicación en la oxidación de fenoles.

1.2. Justificación

En la literatura, se reportan algunos resultados significativos sobre la oxidación de los compuestos orgánicos contaminantes por medio de sistemas de tratamientos convencionales y reacción tipo Fenton con hierro. Sin embargo, en la mayoría de los casos, estos procesos de tratamiento sólo son adecuados para ciertas condiciones (compuestos orgánicos de tipo alifáticos que no están clasificados como tóxicos y recalcitrantes, como es el caso de los compuestos fenólicos y aromáticos). Por lo tanto, saber más de la formación de nuevos compuestos con otros metales y moléculas orgánicas ligantes, es un objetivo de vital importancia. En la presente tesis, nos hemos esforzado en el diseño de complejos de rutenio que muestren una mayor estabilidad ante la oxidación y que presenten mejores soluciones para la oxidación de compuestos orgánicos aromáticos presentes en las aguas residuales a cualquier valor de pH.

Con base a los descubrimientos de H.J.H Fenton, que cuando se adicionan sales de hierro al H_2O_2 , se generan radicales hidroxilo ($\cdot OH$) para oxidar moléculas o compuestos orgánicos a pH bajo (2.5 a 4.0), nuestro grupo de investigación ha puesto especial atención a la búsqueda y estudio de nuevos compuestos de rutenio formados con grupos benzimidazoles y aminas terciarias para aplicarlos al estudio de la oxidación catalítica de compuestos orgánicos aromáticos que difícilmente se pueden degradar por métodos de tratamiento convencionales que usan bacterias.

Aunque Collins y colaboradores [15], prepararon un compuesto de Fe(III)-TAML (TAML= ligante tetraamidomacrociclico) que oxida a los compuestos fenólicos,

la exitosa oxidación por el complejo Fe-TAML, no explica que tipo de mecanismo está operando en el proceso de oxidación por complejos de Fe, esto es, si el compuesto fenólico es oxidado vía mecanismo del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), por oxo complejos ($\text{Fe}=\text{O}$) o vía ferrilo. Esto es un problema aun no resuelto en la oxidación de compuestos fenólicos por medio de compuestos de hierro. Recientemente, Collins y colaboradores [22], reportaron que el mecanismo de oxidación por $[\text{Fe}(\text{III})\text{-TAML}]$ esta aun sin resolver y propusieron un posible mecanismo vía hierro-oxo complejo. Sin embargo, el mismo Collins menciona que la formación de este complejo es un proceso muy complicado puesto que le llevó varios años sintetizarlo.

Por lo tanto, en la planeación de este proyecto se decidió trabajar con ligantes simples como el *N,N,N tris-(benzimidazol-2il-metil)amina* (L^1), *N,N- bis-(benzimidazol-2il-metil) hidroxietilamina* (L^2), *N,N,N-tris (2-amino etil)amina* (L^3). Estos ligantes tienen una adecuada habilidad de coordinación para formar complejos metálicos estables que puedan ser usados para la oxidación de compuestos fenólicos. Como resultado, estos complejos pueden ser estabilizados con geometrías diferentes empleando el mismo estado de oxidación del metal [23]. Por consiguiente, se sintetizaron y prepararon los complejos de rutenio para estudiar la oxidación catalítica de compuestos fenólicos (fenol, 4-clorofenol y 2, 4, 6-triclorofenol) a pH altos (4.0-9.0) mediante el uso de la reacción de Fenton basada en compuestos de rutenio.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes

Los fenoles son contaminantes de las aguas residuales industriales debido a su amplia utilización en varias industrias. Se descargan tres millones de toneladas por año en los efluentes, por el uso en la síntesis de resinas, colorantes, farmacéuticas, perfumes, adhesivos, pesticidas, curtientes sintéticos, solventes, aceites y lubricantes. Los fenoles presentan características tóxicas a los sistemas biológicos y no biodegradables por los microorganismos, su presencia en las aguas residuales causa problemas ambientales. Estos compuestos están clasificados como agentes teratogénicos y cancerígenos listados como residuos peligrosos [24,25]. Actualmente, diversos métodos de tratamiento de tipo convencional se están usando, tanto de forma individual o de forma combinada, tratando de eliminar a este tipo de desechos tóxicos (tratamientos biológicos, físicos y químicos) [26]. Sin embargo, los tratamientos biológicos tienden a ser muy largos por las lentas reacciones biológicas que ocurren entre los microorganismos y el sustrato, este tipo de tratamientos sólo son adecuados para tratar los compuestos orgánicos alifáticos y no para los aromáticos ya que estos compuestos inhiben el crecimiento y actividad de la población microbiana. Los métodos físicos de tratamiento son procesos preliminares que separan los contaminantes sólidos no disueltos de las aguas residuales y no los degradan; mientras que el tratamiento químico de las aguas residuales, tales como la cloración pueden producir clorofenoles y otros sub-productos que se han reportado también como tóxicos y no biodegradables.

2.1.1 El fenol

El fenol es una sustancia que sirve de materia prima para la fabricación de numerosos compuestos como el bisfenol, la anilina, la caprolactama, la ciclohexanona, materiales utilizados en la fabricación de adhesivos y plásticos, tintes, pigmentos y medicamentos. Además, su mayor aplicación es, la síntesis de resinas fenólicas. Los principales tipos de fenoles con aplicación industrial son los clorofenoles, los nitrofenoles y los cresoles, ver Figura 2.1.

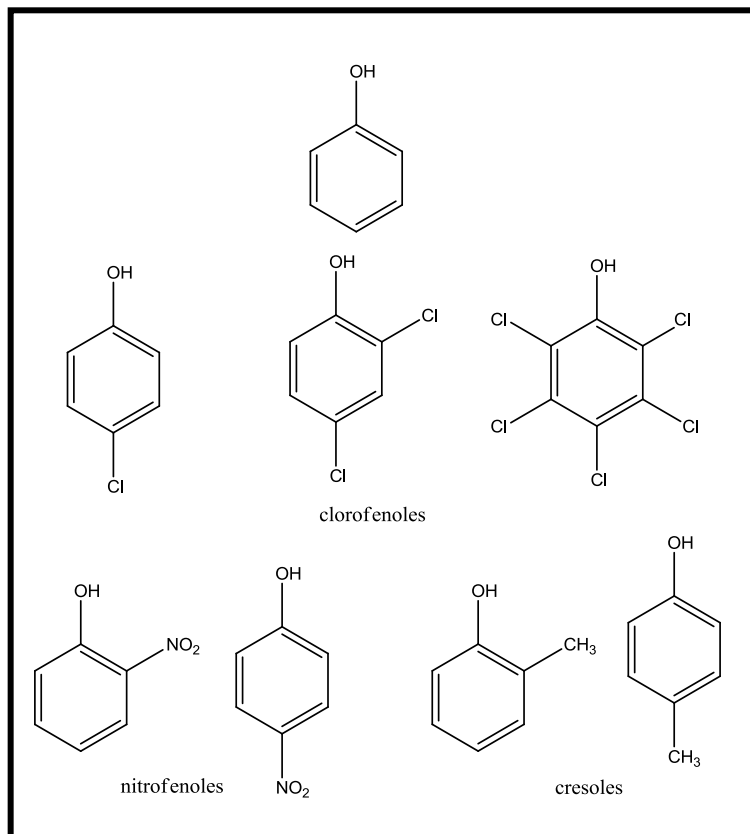


Figura 2.1. Estructuras de los fenoles de uso industrial

Los derivados clorados del fenol se obtienen por cloración directa del fenol y los diferentes clorofenoles obtenidos se utilizan como preservadores de madera, pintura, fibras vegetales y desinfectantes. Entre los más importantes podemos mencionar al 2,4-diclorofenol empleado en la producción del herbicida llamado ácido 2,4-diclorofenoxiacético y el pentaclorofenol usado como preservador de la madera y bactericida, prohibidos en varios países por sus efectos negativos al ambiente. Además, en diversos procesos de aplicación industrial se utilizan como materia prima de herbicidas (metsulfuron, metolachlor, EPTC y fluometuron) [27, 28].

Los cresoles o metilfenoles se obtienen del alquitrán de hulla y se hallan en efluentes de la industria petrolera, textil y cosmética. Se utilizan como antisépticos, desinfectantes, en la fabricación de colorantes, surfactantes, detergentes, disolventes, preservadores de la madera, en la elaboración de resinas sintéticas, pinturas y productos agrícolas [29].

2.1.2 Compuestos fenólicos en el ambiente

Los fenoles se encuentran en el ambiente por las descargas de aguas residuales de las industrias como las refinerías de petróleo, petroquímicas, lixiviados de madera tratada. Además, por la degradación de algunos pesticidas, por la cloración de aguas y/o quema de combustibles fósiles, madera, tabaco etc. También, se producen diferentes productos de fenoles al ambiente, como los nitrofenoles y clorofenoles por la degradación de pesticidas (paratión).

Los compuestos fenólicos se adhieren al suelo y a sedimentos en el fondo de lagos, arroyos y ríos y su persistencia depende de las características del suelo (los suelos ácidos adsorben fuertemente mientras que en los suelos alcalinos la adsorción es mínima). Además, la adsorción y desorción juegan un papel importante en la percolación de los compuestos fenólicos en el suelo. Una vez que llegan al agua subterránea es dudoso que se degraden.

Los compuestos fenólicos se absorben por todas las vías de exposición y rápidamente se distribuyen al sistema biológico [30]. Por ejemplo, a bajas concentraciones los compuestos fenólicos irritan los ojos y afectan las vías respiratorias. Además, a altas concentraciones se producen convulsiones, lesiones en el hígado y el sistema inmunológico. El fenol se metaboliza formando conjugados del ácido glucorónico y sulfatos, aunque ocasionalmente se hidroxilan en hidroquinona y catecol. La toxicidad de los fenoles clorados, depende del número de átomos de cloro unidos al anillo aromático y de la posición. El pentaclorofenol, es el más tóxico entre la familia de los clorofenoles y generalmente, la mayoría de los fenoles son posibles cancerígenos [24].

2.2 Métodos de tratamiento de aguas residuales para la remoción de fenoles

Los tratamientos de las aguas residuales, deben eliminar o recuperar los compuestos contaminantes en el grado requerido por la legislación vigente, sin embargo, los sistemas de tratamiento involucran las combinaciones de procesos y operaciones unitarias para reducir los contaminantes. Las operaciones unitarias son sistemas en donde intervienen fuerzas físicas de separación, mientras que los procesos de tratamiento involucran cambios de estado de los contaminantes.

En los últimos años, nuevas tecnologías se están desarrollando para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con compuestos que no se puedan tratar con las tecnologías convencionales (químicas y biológicas) o en los que se generan compuestos más tóxicos que el compuesto inicial.

Tabla 2.1. Degradación de fenoles por diferentes POA y concentración.

Proceso	pH	CH ₂ O ₂ (mM)	C _{Fe(II)} (mM)	C _{TiO₂} (g/L)	Tiempo de reacción (min)	% de degradación del fenol en este tiempo
O ₃	libre (5.7-3)	0	0	0	80	85.4
	7.2 con buffer		0	0	80	90.0
	9.4 con buffer		0	0	80	100
O ₃ /H ₂ O ₂	libre (5-3.4)	6.8	0	0	80	80.6
	6.8 buffer	0.62	0	0	80	90.4
		6.2	0	0	80	93.4
		31	0	0	80	86.9
	9.3 buffer	6.2	0	0	80	92.5
		31	0	0	80	88.8
UV/O ₃	libre (5.2-3.2)	0	0	0	80	80.9
	6.9 buffer	0	0	0	80	92.6
	9.4 buffer	0	0	0	80	91.9
UV	libre (4.4-3.9)	0	0	0	30	24.2
	6.8 buffer	0	0	0	30	14.0
	11.5 buffer	0	0	0	30	5.0
UV/H ₂ O ₂	libre (4.9-3.8)	0	0	0	30	24.2
	libre (3.5-2.5)	3.19	0	0	30	87.1
	libre (3.1-2.3)	12.7	0	0	30	89.8
O ₃ /UV/H ₂ O ₂	libre (5-3)	0	0	0	60	77.5
		0.0037	0	0	60	89.2
		0.014	0	0	60	94.5
		0.11	0	0	60	95.1
		0.18	0	0	60	93.2
	7 buffer	0.007	0	0	60	70.5
9.3 buffer	0.007	0	0	60	70.9	
Fe(II)/H ₂ O ₂	libre (5-3)	1.07	0.054	0	9	32.2
		2.45	0.13	0	9	84.7
		10.7	0.054	0	9	100
Fotocatálisis	libre (6.8)	0	0	0.05	150	42.2
	libre (6.0)	0	0	0.1	150	52.2
	libre (6.2)	0	0	0.2	150	58.6
	libre (6.1)	0	0	0.3	150	56.8

S. Esplugas y col. Water Research 36 (2002) 1034-1042. Fuente [31]

Estas tecnologías son los llamados oxidantes químicos generados por los Procesos de Oxidación Avanzada (POA's), este tipo de tecnología probablemente

constituya la mejor opción en un futuro cercano. Se puede utilizar como pre-tratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistente a la biodegradación o como proceso de pos-tratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de las descargas a los cuerpos receptores [31].

En la Tabla 2.1, se muestran diferentes Procesos de Oxidación Avanzada estudiados y comparados con la disminución de la concentración del fenol en solución acuosa reportados en literatura.

Mientras que en la Tabla 2.2 se muestra la constante cinética de Pseudo-primer orden obtenida en cada proceso empleado en la degradación del fenol.

Donde se observa que la reacción de Fenton, muestra la velocidad de degradación más rápida en comparación con los demás procesos probados, 40 veces más alto que el uso de procesos UV, fotocátalisis y cinco veces más que el empleo de procesos con ozono (O_3).

Tabla 2.2. Constantes de velocidad de Pseudo primer orden

Procesos	$k(h^{-1})$
UV	0.528
Fotocátalisis	0.582
O_3/H_2O_2	2.13
O_3/UV	3.14
$O_3/UV/H_2O_2$	4.17
O_3	4.42
UV/H_2O_2	6.26
Reacción tipoFenton	22.2

Fuente [31]

2.3 Oxidación Química

La oxidación química significa convertir especies orgánicas a otros productos por oxidación o por reducción. En donde las sustancias se oxidan por un oxidante. Durante la oxidación, la sustancia pierde electrones por el oxidante que es capaz de aceptar los electrones. Por lo tanto, genera productos oxidados: Los oxidantes más comunes empleados en la oxidación química se muestran en la Tabla 2.3, estos son oxidantes generales que se pueden usar para oxidar sólo a grupos funcionales sensibles a la oxidación química, pero no involucran la oxidación completa del anillo aromático de los contaminantes recalcitrantes.

Tabla 2.3. Oxidantes generales empleados en el tratamiento del agua residual

<i>Oxidantes</i>
Oxígeno (aire)
Permanganato de potasio (KMnO ₄)
Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)
Ozono (O ₃)
Cloro (Cl, ClO ⁻ , HClO ⁻), Dióxido de cloro (ClO ₂)

Por lo tanto, se deben buscar oxidantes más fuertes para una degradación completa de los sustratos. En la Tabla 2.4, se listan varios oxidantes y sus potenciales de oxidación correspondientes.

Tabla 2.4. Diferentes tipos de oxidantes químicos y su potencial de oxidación

<i>Especies oxidantes</i>	<i>Potencial de oxidación (V)</i>
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Permanganato	1.67
Ácido hipobromoso	1.59
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Ácido hipoyodoso	1.45
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

ENH= Electrodo Normal de Hidrógeno. Fuente [32]

En esta tabla (Tabla 2.4), se observa que el flúor es el oxidante más potente por tener el valor del potencial de oxidación más alto ($E=3.03$ V), asimismo, el yodo es el oxidante más débil por tener el menor potencial de oxidación ($E=0.54$ V). Sin embargo, la producción y manejo del flúor en el experimento para emplearlo en la oxidación de contaminantes, es difícil. Por lo que el siguiente oxidante más potente, es el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) que se produce fácilmente por diferentes procesos de Oxidación Avanzada (POA), para emplearlo en la degradación de contaminantes orgánicos específicamente los contaminantes no biodegradables por métodos convencionales.

2.3.1 Procesos de Oxidación Avanzada (POA's)

Los procesos de oxidación avanzada se basan en la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) que tienen la propiedad de la oxidación no selectiva de los contaminantes. Este radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), se caracteriza por tener la existencia de un electrón libre no apareado, deficiencia de electrones y actuar como un electrófilo, además, reacciona como un oxidante fuerte por tener un alto potencial de oxidación ($E=2.8\text{ V}$) [33] y se puede emplear para la oxidación de contaminantes. Estos radicales son capaces de reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que cualquier otro oxidante alterno, por ejemplo el O_3 y oxidar compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno o por adición de electrones a dobles enlaces generándose radicales orgánicos libres (R°) que reaccionan a su vez con moléculas de oxígeno para formar un peroxiradical, iniciándose una serie de reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir a la completa mineralización de los contaminantes. En la Tabla 2.5, se puede observar la gran diferencia en las constantes de velocidad de reacción de diferentes compuestos oxidados con el radical hidroxilo $\cdot\text{OH}$ y ozono (O_3). Debe destacarse que los POA eficientes son aquellos que generan altas concentraciones de radicales hidroxilo en estado estacionario.

Además, algunos procesos de oxidación avanzada (POA) recurren a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación como iones metálicos o compuestos halogenados. Por otro lado, la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ es comúnmente activada por la combinación de ozono (O_3) ó peróxido de hidrógeno [H_2O_2] ó por la presencia de un fotocatalizador como el dióxido de titanio (TiO_2), por radiación UV, etc.

Tabla 2.5. Constante de velocidad (k en $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) del radical hidroxilo con respecto al ozono para la oxidación de algunos compuestos orgánicos.

Compuesto	$\cdot\text{OH}$	O_3
Alquenos clorados	10^9 - 10^{11}	10^{-1} - 10^3
Fenoles	10^9 - 10^{10}	10^3
Aromáticos	10^8 - 10^{10}	1 - 10^2
Cetonas	10^9 - 10^{10}	1
Alcoholes	10^8 - 10^9	10^{-2} -1
Alcanos	10^6 - 10^9	10^{-2}

Water Research 36, (2002) 1034-1042. Fuente [31]

La oxidación avanzada se puede combinar también con procesos biológicos. En este caso, las sustancias orgánicas se oxidan primero químicamente para formar productos intermedios los cuales son biodegradables [34]. La Tabla 2.6, muestra algunos procesos de oxidación avanzada que se emplean para producir el radical $\bullet\text{OH}$.

Tabla 2.6. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada (POA) [35]

<i>Procesos de oxidación avanzada</i>	<i>Tipo de procesos</i>
Procesos Fotoquímicos	Fotocatálisis
	Fotocatálisis heterogénea
	Fotocatálisis homogénea
	Fotólisis UV
POAs basados en ozono	Ozonización en medio alcalina
	Ozono + UV y/o H_2O_2
POAs con H_2O_2	Reactivo de Fenton
	Foto Fenton
	UV+ H_2O_2
	Fenton modificado
	Electro Fenton
POAs con calor	Oxidación húmeda supercrítica
	Oxidación húmeda
	Oxidación húmeda catalítica
Tecnologías con ultrasonidos	
Oxidación electroquímica	
Oxidación con haces de electrones	

Los productos degradados, generalmente son compuestos de bajo peso molecular que deben ser más biodegradables y menos tóxicos que los compuestos originales. Sin embargo, en algunos casos se han reportado productos intermedios más tóxicos por lo que es necesario hacer estudios de los productos por HPLC antes de descargar estos efluentes. La Tabla 2.7, muestra algunos compuestos orgánicos que pueden ser oxidados por radicales hidroxilo.

En la Tabla 2.8, se presentan las ventajas y desventajas de los POA's sobre los procesos de tratamiento convencionales.

Mientras que en la Tabla 2.9, se muestran algunos usos y aplicaciones de los Procesos de Oxidación Avanzada en el tratamiento de aguas residuales a nivel industrial.

Tabla 2.7. Compuestos orgánicos susceptibles de ser oxidados por los radicales hidroxilo [36]

<i>Familias</i>	<i>Compuestos</i>
Ácidos	Fórmico, glucónico, láctico, málico, propiónico, tartárico
Alcoholes	Etanol, metanol, bencílico, ter-butanol, isopropanol, propilenglicol, glicerol, etilenglicol.
Cetonas	Dihidroxicetona, metil etil cetona
Aldehídos	Formaldehído, acetaldehído, benzaldehído, glioxal, tricloro acetaldehido.
Compuestos aromáticos	Benceno, clorobenceno, clorofenoles, fenol, hidroquinona, tolueno, xileno, trinitrotolueno.
Aminas	Anilina, aminas cíclicas, dietilamina, dimetilformamida, EDTA, propano diamina.
Colorantes	Antraquinona, azo y diazo.
Éteres	Tetrahidrofurano

Tabla 2.8. Principales ventajas y desventajas de los POA respecto a los métodos convencionales

<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones (cloruros, nitratos). • Reactividad con la inmensa mayoría de compuestos orgánicos, hecho especialmente interesante dado que el tratamiento biológico secundario y los tratamientos químicos convencionales no consiguen una adecuada degradación de ciertos contaminantes refractarios. • Descomposición de los reactivos utilizados como oxidantes en productos inocuos, por lo que entra en la categoría de tecnología limpia. 	<ul style="list-style-type: none"> • Altos costos de inversión de capital comparados con el tratamiento biológico. • Altos costos de operación por adición de reactivos como peróxido de hidrógeno [H₂O₂] y ozono (O₃) [37]. • Sólo se pueden aplicar a aguas residuales con un contenido orgánico inferior a un gramo por litro de DQO, aguas con mayor contenido deberán ser tratadas por otras técnicas [38, 39].
<ul style="list-style-type: none"> • Sirven como pretratamiento para un tratamiento biológico. 	<ul style="list-style-type: none"> • Altos costos de operación por requerimientos de energía (procesos fotoquímicos) [31]
<ul style="list-style-type: none"> • Consumen menos energía que otros procesos como la incineración. 	<ul style="list-style-type: none"> • El efluente tratado requiere de un tratamiento biológico posterior
<ul style="list-style-type: none"> • Se pueden llevar a cabo en condiciones normales de temperatura y presión. 	<ul style="list-style-type: none"> • Actualmente, muy pocos procesos se han instalado a nivel industrial a excepción del ozono con sus variaciones, el reactivo de Fenton, UV con peróxido de hidrógeno y dióxido de titanio [40]
<ul style="list-style-type: none"> • Tienen una reactividad no selectiva con la mayoría de los compuestos orgánicos. • No generan subproductos o se forman en baja concentración. • Sirven para tratar concentraciones de contaminantes del orden de 1×10^{-3} M a 1×10^{-4} M. • Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro. • Sistemas de tratamiento modulares, compactos y totalmente automatizables, permitiendo la posibilidad de operar tanto en continuo como en discontinuo. 	

Tabla 2.9. Aplicaciones de POA en tratamiento de agua potable y residual [41]

<i>Proceso</i>	<i>Aplicación</i>	<i>Resultados</i>
O ₃	Coagulación	Cambios en la demanda del coagulante primario y estabilidad del floculo, incremento en Al e Fe residual en agua para peces.
	Remoción de Mn e Fe	Incremento en la relación de O ₃ a COD; oxidación de Fe ²⁺ y de Mn ²⁺ ; los iones de MnO ₄ ⁻ puede formarse con el exceso de O ₃ .
	Remoción de color	Reducción de color en un 70% de efluentes de molinos de pulpa.
	Control de olor y sabor	Reducción de efectividad en olor y sabor.
	Remoción de algas	Mejoramiento en la filtración para la remoción de algas.
	Oxidación de COS's	La oxidación de antrazina tiene una velocidad de reacción de primer orden la cual es afectada por el pH, temperatura, alcalinidad y materia orgánica natural.
	Desinfección	Se incrementa con el ozono residual, la efectividad general se da: bacteria > virus > <i>Giardia</i> > <i>Cryptosporidium</i> .
	Control de SPD's	Reducción de trihalometanos con la velocidad de ozono a COD.
	Formación de bromuro	Formación de bromuro vía mecanismo de radical y molecular.
	Formación de compuestos orgánicos	Produce varios aldehídos, incremento en COD y compuestos orgánicos.
O ₃ -H ₂ O ₂	Oxidación de COS's	Disminución de 447 µg/L ⁻¹ de TCE y 163 µg/L ⁻¹ PCE por debajo de 5 µg/L en agua subterránea.
	Reducción de olor y sabor, control de SPD's y desinfección	90% de remoción de geosmin a dosis de ozono de 2 mg/L comparado con O ₃ -[H ₂ O ₂] con 4 mg/L para O ₃ solo; baja formación de SPD's.
O ₃ , O ₃ -UV	Dstrucción de micro-contaminantes	TCE, precursores de materia orgánica natural, bifenilos policlorados, trihalometanos, cloroformo y bromo diclorometano fueron oxidados efectivamente
Fotólisis H ₂ O ₂ -UV	Oxidación de COS's	99% de remoción de antrazina para ambos tipos de oxidación; la velocidad de oxidación es más rápida con [H ₂ O ₂]-UV
UV-TiO ₂ , etc.	Oxidación de compuestos peligrosos	Mineralización efectiva de tricloroetileno, tolueno y 2,4 diclorofenol

COS's compuestos orgánicos sintéticos; SPD's sub-productos de desinfección; COD carbón orgánico disuelto; TCE tricloro etileno; PCE percloro etileno.

La Figura 2.2, muestra como ha crecido la aplicación de algunos POA entre el periodo de 1975-2000 observándose el mayor crecimiento e interés en estos procesos en la década de 1995-2000.

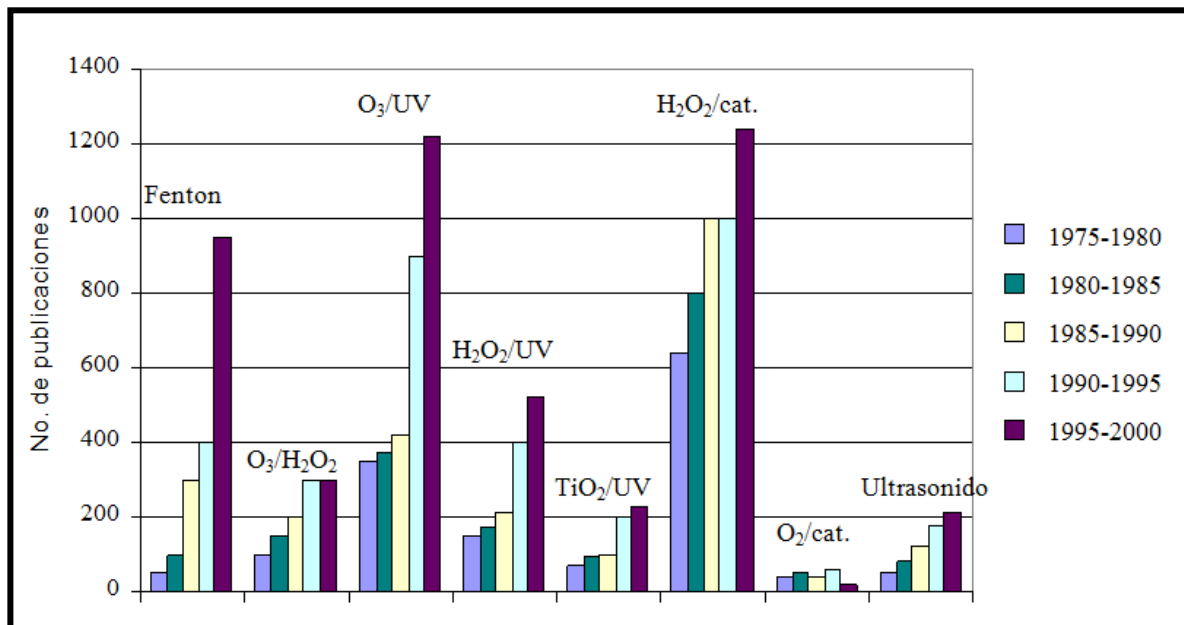


Figura 2.2. Número de publicaciones considerando los mejores POA para el periodo 1975-2000. Fuente [42]

2.3.2 Descripción de los procesos de oxidación avanzada

2.3.2.1 Procesos fotoquímicos

En todos los procesos fotoquímicos generalmente se usa luz ultravioleta de menor longitud de onda, donde su espectro de radiación se ubica entre los 100 y 400 nm y es considerado como el de más alta energía y frecuencia. En estos procesos, la degradación de contaminantes se realiza vía energía de radiación, la cual produce oxidantes como el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) a través de foto catalizadores [43].

Los métodos basados en la acción de la luz utilizan radiación ultravioleta (UV) debido a la alta energía de sus fotones, ecuación 2.1.

$$E_{\lambda} = \frac{hc}{\lambda} \quad 2.1$$

Donde E_{λ} es la energía de radiación de un fotón asociada a su longitud de onda (λ), h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz. Los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) tienen una vida muy corta y liberan de nuevo la energía por radiación, ionizándose o reaccionando con otros elementos o moléculas.

a) *Fotocatálisis heterogénea*

Los procesos fotoquímicos heterogéneos generalmente constan de dos fases en el sistema (una sólida y una líquida). En este método, la fotocatalisis absorbe luz ultravioleta y provoca que esta energía promueva un electrón de la banda de valencia del catalizador a la banda de conducción resultando huecos con carga positiva en la banda de valencia, estos huecos interactúan con iones hidróxido y agua para formar el radical libre $\bullet\text{OH}$. Asimismo, genera un electrón en la banda de conducción. En esta forma el catalizador cuando absorbe a la molécula contaminante por oxidación (absorción del electrón) produce radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) en el medio. Mientras que el electrón de la banda de conducción dona un electrón al medio reduciendo las especies para formar el radical superóxido (O_2^-) y peróxido de hidrógeno [H_2O_2] de tal manera que produce también radicales $\bullet\text{OH}$, ver Figura 2.3.

Se han propuesto varios semiconductores, sin embargo, el TiO_2 es el más usado en fotocatalisis. Este semiconductor, no es tóxico y es, estable a la corrosión [44]. Mediante esta técnica los contaminantes orgánicos se pueden degradar a dióxido de carbono (CO_2), agua (H_2O) y sales. Por otra parte, este proceso no produce ningún tipo de corrosión ni deterioro de las instalaciones por tratarse de un tratamiento físico.

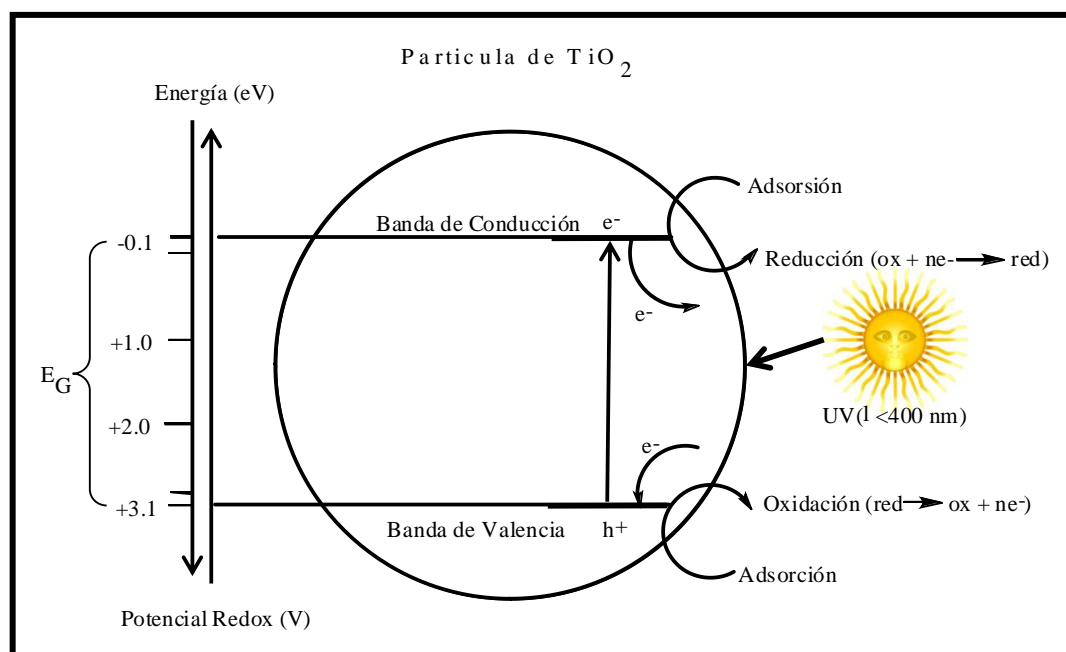


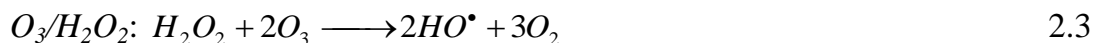
Figura 2.3. Mecanismo indirecto de la fotocatalisis heterogénea

La actividad fotocatalítica del dióxido de titanio se incrementa en presencia de ácido sulfúrico o aumentando su fuerza catiónica con platino. Se ha utilizado con éxito en la degradación de pesticidas, fenoles, productos organoclorados y productos farmacéuticos [45].

b) Fotocatálisis homogénea

En este proceso se usa a la luz ultravioleta en una sola fase. Sin embargo, el uso de luz ultravioleta para la eliminación de contaminantes tiene muchos inconvenientes, debido a que genera muchas veces otros compuestos más difíciles de degradar convirtiendo a los procesos de degradación muy lentos [46]. Además, por este método se generan muy pocos radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) y por lo tanto, es menos eficiente en la foto radiación. La fotocatalisis homogénea, se puede dividir en varias formas [44]:

1. *Procesos basados en ozono*



2. *Irradiación con peróxido de hidrógeno (H_2O_2)*



2.3.2.2 *Reacción de Fenton*

Henry J. Fenton en 1894 descubrió que el peróxido de hidrógeno se activa con sales de hierro(II) o hierro(III) para oxidar compuestos orgánicos en aguas tales como fenoles y herbicidas [44]. Desde entonces, esta reacción ha tenido gran interés en varios campos de aplicación como la biología, la química, la síntesis y en el tratamiento de residuos peligrosos [47]. Más tarde, Haber y Weiss en 1934 [48], propusieron que en la reacción de Fenton se producen radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), que son oxidantes muy reactivos. Sin embargo, la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ con sales ferrosas ha estado sujeta a numerosos estudios durante la última

década [49]. Las especies oxidantes generadas en la reacción de Fenton han sido discutidas por algunos investigadores pero son todavía temas controversiales [50, 51]. El reconocimiento del radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) como el intermediario activo, no es aún universal y uniforme, poniendo en duda su existencia. Bossman y colaboradores (1998) [52], demostraron que los cálculos termodinámicos para la transferencia de electrones entre el Fe^{2+} y el H_2O_2 como fue razonado por Haber y Weiss, no se lleva a cabo, debido a la formación de intermediarios hidroxoperoxo ($\text{HO}_2\cdot$), los cuales no favorecen la reacción. Posteriormente, Bard y colaboradores en 1951 [53] desarrollaron el mecanismo de la reacción de Fenton en medio ácido [4, 54-57], indicando que a $\text{pH} < 3.0$, el Fe^{2+} en solución, descompone al H_2O_2 a través del mecanismo en cadena que se muestra en las siguientes reacciones (2.6-2.11)



Walling, C. *Acc. Chem. Res.*(8), 125-131 (1975) [58]. Joseph de Laat., H. *Environ. Sci. Technol* (33), 2726-2732 (1999) [59].

El Fe^{3+} primero reacciona con el H_2O_2 y se reduce a Fe^{2+} , esta reacción es más lenta en comparación a la reacción de Fe^{2+} con H_2O_2 . Los radicales $\text{HO}_2\cdot$ tienen una reactividad baja comparada con el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), aunque se pueden formar los radicales superóxido (O_2^-) que también son capaces de oxidar compuestos orgánicos.

La reacción de Fenton, se lleva a cabo a valores de pH ácidos (2.5-4.0). (i) a $\text{pH} > 4.0$, la concentración de hierro en disolución disminuye por la formación de hidróxido de hierro $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ que son insolubles [47, 60] afectando la producción de radicales ($\bullet\text{OH}$). (ii) a $\text{pH} < 2.5$, la eficiencia de producción de radicales ($\bullet\text{OH}$) disminuye debido a la formación del complejo hexaacuo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. En la reacción de Fenton, el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} por la reacción con peróxido de hidrógeno $[\text{H}_2\text{O}_2]$, ver Figura 2.4. Sin embargo, la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} es más lenta, la cual requiere energía de radiación ultravioleta para facilitar

la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} , por lo tanto, la reacción de Foto-Fenton genera más radicales $\cdot OH$ y es más eficiente en comparación a la reacción de Fenton, la cual ocurre en una sola fase (en solución) [61].

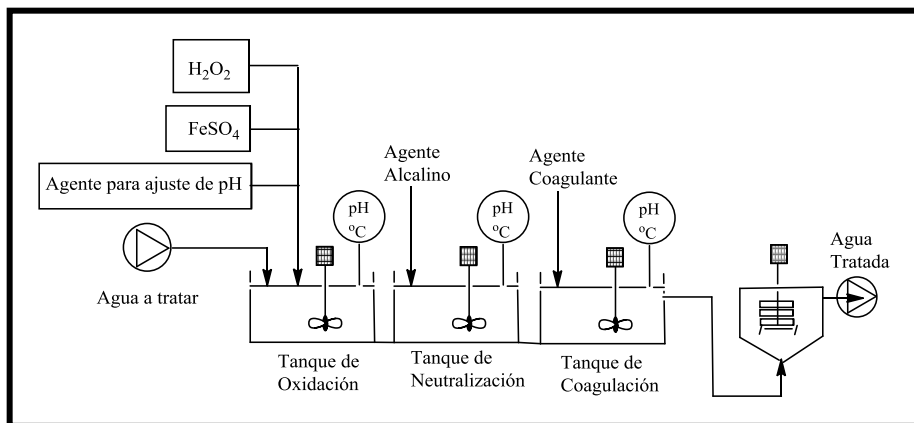


Figura 2.4. Esquema general del proceso Fenton.

Foto-Fenton: Estudios previos muestran que en la reacción Foto-Fenton, se alcanza una mineralización completa de los contaminantes en comparación a la reacción tipo Fenton [10, 62], como se muestra en la Figura 2.5a, reacciones 12 y 13.

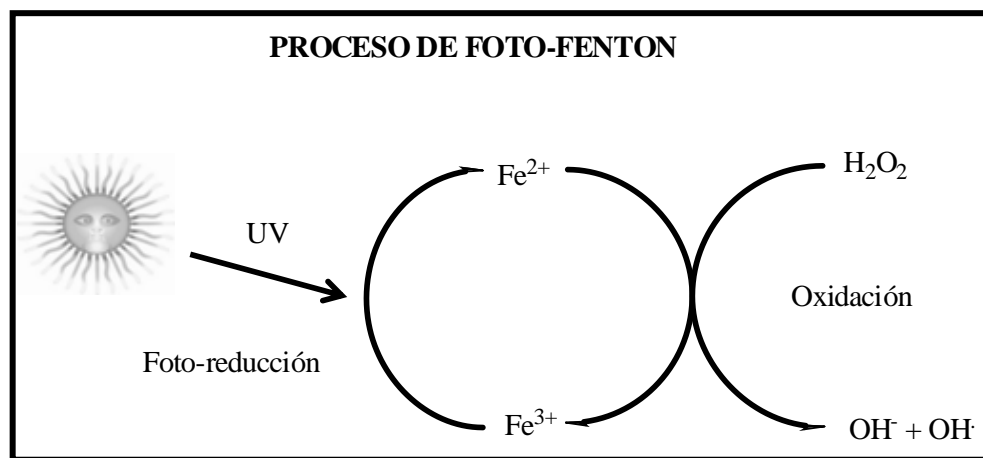


Figura 2.5. Esquemas de un Proceso Foto-Fenton y su mecanismo de reacción [63, 64].



El proceso Foto-Fenton, genera una mayor cantidad de radicales hidroxilo en presencia de luz a una longitud de onda de 250 a 500 nm [65].

Desventajas de la reacción de Fenton

A pesar de las ventajas que presenta la reacción de Fenton para producir radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) en gran cantidad, también presenta desventajas, estas son: i) las sales de hierro reaccionan con el peróxido de hidrógeno únicamente a bajos valores de pH (2.5 a 4.0). ii) el hierro pierde reactividad con el peróxido de hidrógeno [H_2O_2] a valores de pH altos ($\text{pH} > 4.0$) por la formación del hidróxido de hierro (III), en consecuencia la producción de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) disminuye. iii) a valores de pH por debajo de 2.5 ($\text{pH} < 2.5$), la eficiencia de producción de radicales ($\bullet\text{OH}$) disminuye, debido a la formación del complejo hexaacuo [$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$]²⁺, además, la reacción de Fenton se vuelve autocatalítica ya que el Fe(III) descompone al [H_2O_2] en O_2 y H_2O . Por lo tanto, varias investigaciones están en proceso para mejorar la reacción de Fenton [7-10].

Por otro lado, usando complejos de hierro con diferentes ligantes se puede evitar la formación de hidróxido de hierro(III) [66, 67]. Además, al formar el complejo aumenta el potencial de oxidación a valores más positivos [66], en consecuencia, la reactividad del complejo con el peróxido de hidrógeno [H_2O_2] se incrementa independientemente del valor de pH. Por ejemplo, el complejo de hierro formado con el ligante ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), el ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), porfirinas y [H_2O_2] [68], se han usado para oxidar compuestos orgánicos simples tales como alcoholes, glicoles, ácidos orgánicos, etc., por la presencia de radicales $\bullet\text{OH}$, especies ferril (especies metálicas de alta valencia) o neutras. Sin embargo, resulta difícil distinguir quien realmente de las especies lleva a cabo la oxidación.

Una ruta posible que sigue el hierro cuando se le agrega un ligante es el que se muestra en la Figura 2.6.

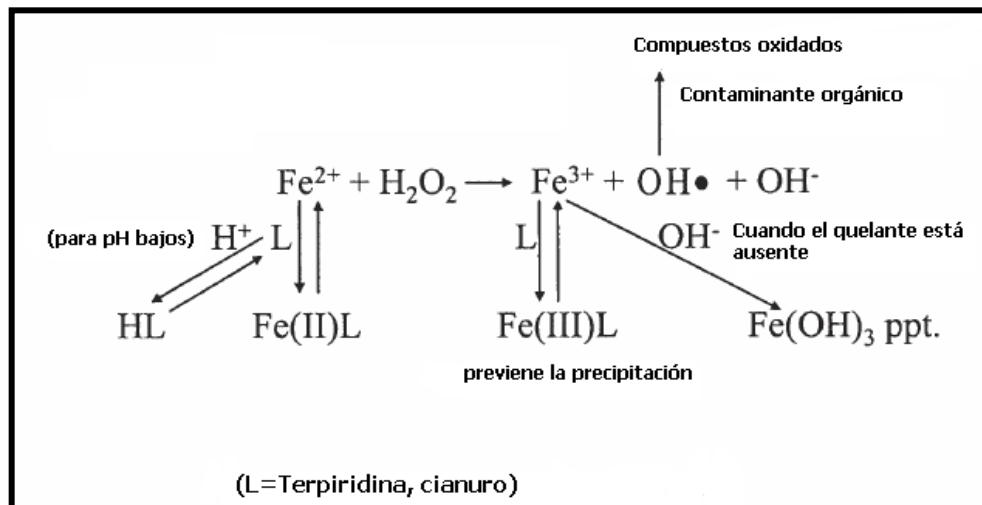


Figura 2.6. Posible mecanismo de la reacción modificada de Fenton. Fuente [67]

En el mecanismo de reacción de los complejos con H_2O_2 se manifiestan tres rutas principalmente, (Fig. 2.7):

Ruta A: el reactivo de Fenton genera radicales libres, en donde el radical $\bullet\text{OH}$ actúa como oxidante.

Ruta B: se da cuando el hierro está coordinado con quelantes, en donde el radical $\bullet\text{OH}$ está unido con el complejo.

Ruta C: se forman compuestos de alta valencia de hierro como el ion ferrilo, estos iones son muy inestables aunque en ciertas circunstancias puede ser la especie oxidante.

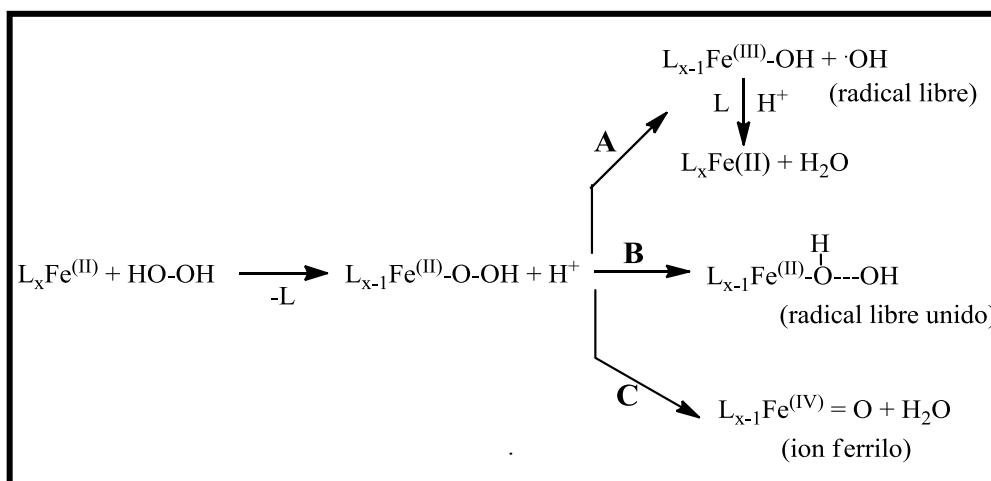


Figura 2.7. Posibles especies transitorias en la reacción de Fe^{2+} y H_2O_2 . Fuente [69]

Por otro lado, Collins y colaboradores en 2002 [15] prepararon al complejo Fe(III)-TAML (TAML=ligante tetraamidomacrocíclico) y lo activaron con $[H_2O_2]$ para oxidar al pentaclorofenol (PCP) y triclorofenol (TCP). En este experimento observaron que el complejo Fe(III)-TAML degradó eficientemente a los clorofenoles. Estos resultados le indicaron, que el ligante juega un papel muy importante en la degradación de contaminantes orgánicos tóxicos.

Aunque Collins [15] presentó resultados relacionados a una oxidación exitosa de los compuestos fenólicos por el complejo Fe(III)-TAML, en el artículo no se explica que tipo de mecanismo está operando en el proceso de oxidación por los complejos de hierro, es decir; si el compuesto fenólico es oxidado vía mecanismo del radical $\bullet OH$ o por oxo-complejo o vía ferril. Esto sigue siendo un problema sin resolver en la oxidación de compuestos fenólicos por compuestos de hierro. Recientemente, Collins y colaboradores, reportaron [70] que el mecanismo de oxidación por el uso de Fe(III)-TAML, aún no está claro y proponen un mecanismo vía compuestos oxo-Fe. Estos investigadores [15], trabajaron en diseñar y sintetizar este ligante más de veinte años, debido a que se requieren varias etapas para su síntesis.

Consecuentemente, para evitar la dificultad de sintetizar este tipo de complejos, nuestro grupo de investigación empezó a analizar la síntesis de ligantes simples o cambiar a metales que tengan características similares al hierro en este caso el rutenio.

2.4. Selección del rutenio

El rutenio tiene configuración electrónica $[Kr] 4d^7 5s^1$ y propiedades de *activadores* oxido-reducción. Además, forma oxo complejos cuando reacciona con el H_2O_2 . Aparte, los complejos de rutenio poseen propiedades interesantes como fotoquímicas, fotofísicas, luminiscencia y redox [71]. Adicionalmente, los compuestos de rutenio son más electrófilos que los compuestos de hierro y todos sus potenciales redox en sus diferentes estados de oxidación son positivos como se muestra en la Tabla 2.8.

Tabla 2.10. Potenciales de oxidación de diferentes especies del rutenio y hierro

<i>Especie de rutenio</i>	<i>E°/ V</i>
$\text{Ru}^{\circ} \rightarrow \text{Ru}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	0.455
$\text{Ru}^{2+} \rightarrow \text{Ru}^{3+} + \text{e}^{-}$	0.249
$[\text{RuO}]^{2+} + 2\text{H}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow [\text{Ru}(\text{OH})_2]^{3+}$	1.23
$\text{Ru}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{RuO}_2]^{2+} + 4\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$	1.12
<i>Especie de hierro</i>	
$\text{Fe}^{\circ} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	0.44
$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-}$	-0.771
$\text{Fe}^{\circ} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^{-}$	0.04

Por lo tanto, los potenciales redox de los compuestos de rutenio, generalmente son más positivos que los potenciales redox de los complejos de hierro, resultando que el complejo de rutenio, se pueda activar más fácilmente con el peróxido de hidrógeno. Aparte, estabilizan varios estados de oxidación produciendo diferentes especies oxidantes como radical $\bullet\text{OH}$ y el oxo-metal (Tabla 2.9).

Tabla 2.11. Comparación del potencial de oxidación de los oxo complejos de rutenio y hierro

<i>Ru=O</i>	<i>E° (V)</i>	<i>Fe=O</i>	<i>E°(V)</i>
$[\text{Ru}^{\text{VI}}(\text{TMC})(\text{O})_2]^{2+}$	0.96	$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{TMC})\text{O}]^{2+}$	0.51
$[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{L}^1)(\text{O})_2]^{2+}$	1.23	$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{N}_4\text{Py})\text{O}]^{2+}$	0.90
Trans-Ru^{VI}(L²)(O)₂]²⁺	0.70		

(tmc) = 1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, L¹ = (bpy)₂(py); L² = (1,12-dimethyl-3,4:9,10-dibenzo-1,12-diaza-5,8-dioxacyclopentadeca. [16].

Por otro lado, se ha reportado que los compuestos de rutenio Ru(II), Ru(III) y Ru(V) generan radicales $\bullet\text{OH}$ en presencia de H₂O₂ a bajos valores de pH (2.5 a 4.0) igual que el proceso de Fenton. Además, a valores de pH altos (4.0 a 7.0), el ion rutenio con los estados de oxidación Ru(IV), Ru(VI), Ru(VII) y Ru(VIII) forma oxo-complejos (Ru=O) en presencia de H₂O₂ que son oxidantes fuertes como los $\bullet\text{OH}$. (Figura 2.8) [16, 18].

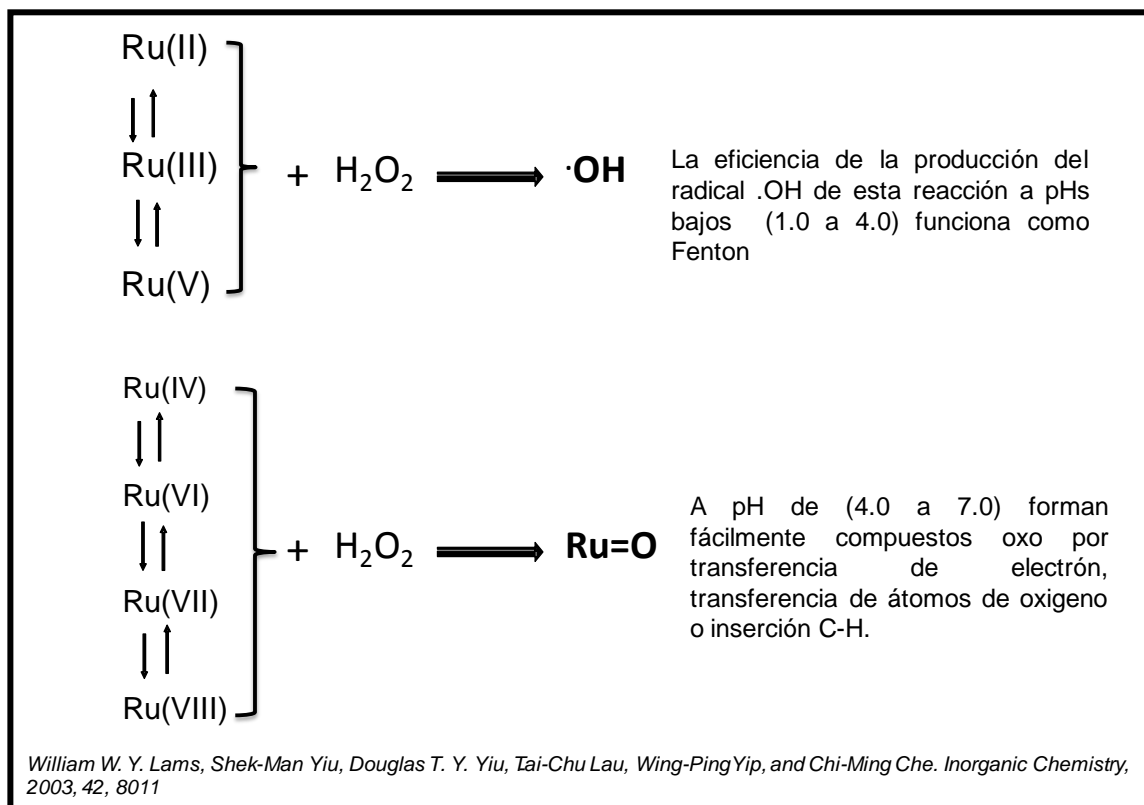


Figura 2.8. Potenciales de oxidación del ion rutenio y su aplicación con H_2O_2 .

Esto propone la formación de un intermediario reactivo oxo-metálico, formado a partir de la sustracción de un átomo de oxígeno del peróxido de hidrógeno por el ion metálico. Estas especies oxo metálicas son en general, potentes oxidantes que se pueden usar para oxidar a una gran variedad de sustratos orgánicos e inorgánicos, dependiendo de la naturaleza de la especies oxo metálicas, los sustratos y los solventes [16 b)].

Interés creciente existe en las propiedades de oxidación de los oxo-complejos de rutenio (Ru=O) [72, 73], por su aplicación potencial en la oxidación catalítica y estequiométrica de sustratos orgánicos. Algunos estudios recientes, muestran que los complejos oxo-rutenio con estados de oxidación de IV a VI, pueden ser estabilizados con ligantes macrocíclicos de aminas terciarias, tales como el 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (TMC). Estos complejos de rutenio macrocíclicos que son estables a la demetalición, poseen procesos electroquímicos reversibles [71] y proporcionan un buen sistema modelo para la investigación de mecanismos de reacciones de transferencia multielectrón protón-acoplado. Chi-Ming Che y col., [72] describen que la generación de una nueva

clase de complejos oxo-rutenio altamente oxidantes también, afecta la oxidación química y electroquímica de sustratos orgánicos con un ligante macrocíclico saturado que tiene átomos de nitrógeno y oxígeno donadores, tal como, el 1,12-dimetil-3,4:9,10-dibenzo-1,12-diaza-5,8-dioxaciclopentadecano [16 c)].

Estos mismos autores en el año 1987 [72] trabajaron con el rutenio y los ligantes L^1 a L^5 , donde L^1 =(2, 2'-bipiridina, L^2 = N,N'-dimetil -6,7,8,9,10,11,17,18-octahidro-5H-dibenzo[en][1,4,8,12]dioxadiaza-ciclopentadecina, L^3 = N,N'-dimetil-N,N'-bis(2-piridilmetil) propilendiamina, L^4 = meso-2, 3,7,11,12-pentametil-3,7,11,17-tetraazabicyclo[11,13,1]heptadeca-1(17),13,15-triene, L^5 = 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradacane) [74]. En este estudio se descubrió que el complejo de rutenio formado con L^1 (RuL^1), muestra mejor reactividad en la oxidación de alcoholes en presencia de peróxido de hidrógeno [H_2O_2].

Con base en la información reportada en los trabajos arriba mencionados, en esta investigación se seleccionó formar complejos de rutenio con ligantes benzimidazoles.

2.5. Selección de ligantes

Generalmente, los ligantes piridina y benzimidazoles forman complejos estables con potenciales redox altos. Este tipo de ligantes generan bandas en la región visible por transferencia de carga M-L y también aceptan la retrodonación. Por lo tanto, para este trabajo de investigación seleccionamos a una serie de ligantes benzimidazoles tales como *N,N,N tris (benzimidazol-2il-metil)amina* (L^1), *N,N-bis (benzimidazol-2il-metil) hidroxietilamina* (L^2) y *N,N'-bis (benzimidazol-2il-etil) etilendiamina* (L^3), para formar los complejos de rutenio y analizar su reactividad en la oxidación de contaminantes orgánicos especialmente compuestos fenólicos (fenol, 4-clorofenol y 2,4,6-triclorofenol) [75-76]. Se puede considerar que el ligante alrededor del ion rutenio juegue un papel importante en la oxidación de compuestos fenólicos, además del rol catalítico para producir radicales $\bullet OH$.

Por lo tanto, no hay evidencias que determinen, que la reacción de Fenton basada en compuestos de rutenio formados con ligantes benzimidazoles, hayan sido estudiados en la oxidación de compuestos orgánicos [21]. Para la evaluación de la

reacción de Fenton basada en compuestos de rutenio, se empleó la técnica de la 4-aminoantipirina reportada en el manual de métodos estándar para aguas, permitiendo así conocer su capacidad de aplicación en la oxidación de compuestos fenólicos.

2.6 Importancia del proyecto

La importancia del proyecto de investigación es la búsqueda y estudio de nuevos compuestos de rutenio formados con grupos benzimidazol para aplicarlos a la oxidación catalítica de contaminantes orgánicos aromáticos, debido a que este tipo de compuestos tiene la capacidad de formar especies oxidantes, tanto en medio ácido como básico. Aunque en la literatura, se reportan algunos resultados significativos sobre la oxidación de los compuestos orgánicos contaminantes por medio de sistemas de tratamientos convencionales, en la mayoría de los casos, estos procesos de tratamiento, sólo son adecuados para tratar compuestos orgánicos de tipo alifáticos que no están clasificados como tóxicos y recalcitrantes, como es el caso de los compuestos fenólicos y aromáticos. Por lo tanto, saber más de la formación de nuevos complejos con otros metales y moléculas orgánicas ligantes para aplicarlos a la oxidación de este tipo de contaminantes persistentes, fue un objetivo de vital importancia a resolver. En la presente tesis, nos hemos esforzado en el diseño de complejos de rutenio que muestren una mayor estabilidad ante la oxidación y que presenten mejores soluciones para la oxidación de contaminantes presentes en las aguas residuales a cualquier valor de pH para mejorar las limitaciones de la reacción de Fenton convencional. Por lo tanto, en la planeación de este proyecto se decidió trabajar con ligantes simples como el *N,N,N tris-(benzimidazol-2il-metil)amina* (L^1), *N,N-bis-(benzimidazol-2il-metil) hidroxietilamina* (L^2), *N,N,N-tris (2-amino etil)amina* (L^3), porque tienen una adecuada habilidad de coordinación para formar complejos metálicos estables con geometría diferente empleando el mismo estado de oxidación del metal, que puedan ser usados para la oxidación de compuestos fenólicos (fenol, 4-clorofenol y 2, 4, 6-triclorofenol) a pH alto (4.0-9.0) mediante el uso de la reacción de Fenton modificada.

CAPÍTULO 3

OBJETIVOS E HIPÓTESIS

3.1 Objetivo general

Se plantea como objetivo de la presente investigación el estudio de la degradación de compuestos fenólicos con base en la reacción de complejos de rutenio con peróxido de hidrógeno (reacción de Fenton modificada) y la evaluación de su posible aplicación en el tratamiento de aguas residuales contaminadas.

3.1.1 Objetivos específicos

Con esta finalidad, se presentan los siguientes objetivos específicos:

- Sintetizar y caracterizar complejos de rutenio con ligantes de benzimidazol para su aplicación como especie oxidante en la reacción de Fenton modificada.
- Evaluar la eficiencia de remoción de compuestos fenólicos a través de los complejos investigados, mediante la determinación de las cinéticas de reacción a diferentes condiciones de pH.
- Proponer un mecanismo de oxidación para las reacciones consideradas con base en la identificación de los productos formados durante la degradación de fenoles, a través de la técnica de cromatografía líquida (HPLC).
- Comparar la eficiencia de degradación de fenoles obtenidos mediante el procedimiento involucrado con la correspondiente a la reacción de Fenton convencional.
- Realizar un diseño de experimento con la finalidad de determinar las condiciones de degradación de contaminantes fenólicos para su aplicación en el tratamiento de aguas residuales.

3.2 Hipótesis

Se plantea como hipótesis de trabajo que debido a la estabilidad que exhiben los complejos de rutenio para formar especies oxidantes tanto en medio ácido como básico, entonces pueden actuar como oxidante en la reacción de Fenton modificada en un intervalo mayor de pH con respecto a la reacción de Fenton convencional, lo que a su vez puede conducir a un mayor potencial de aplicaciones de estos compuestos en el tratamiento de aguas residuales.

CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA

4.1 Desarrollo experimental

El trabajo de investigación se llevó a cabo de acuerdo con la metodología que se muestra en la Figura 4.1.

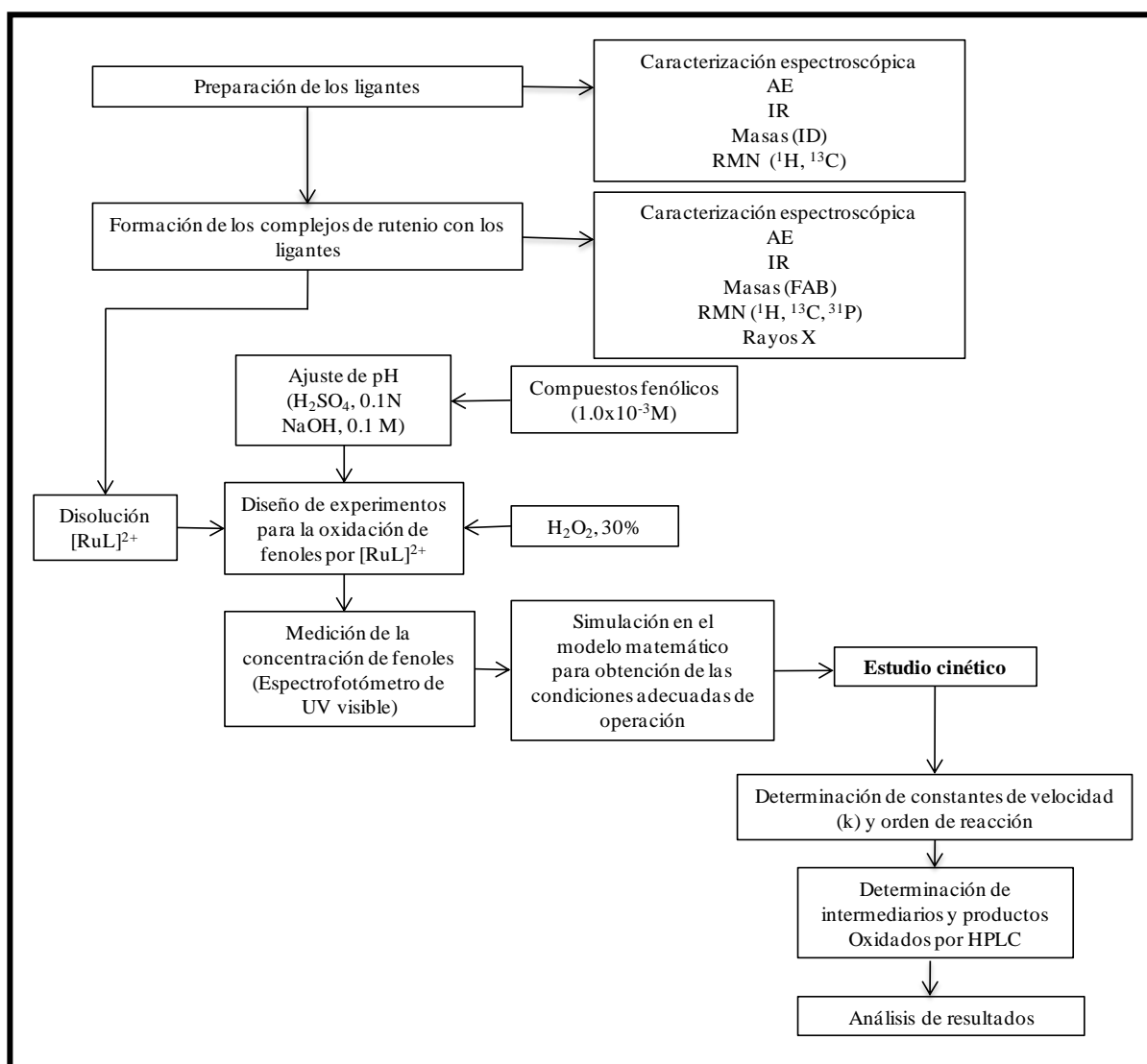


Figura 4.1. Metodología experimental: Degradación de fenoles por la reacción de Fenton basada en compuestos de rutenio. [AE= Análisis elemental, IR= Espectroscopia infrarroja, Masas (ID)= Espectrometría de masas por impacto directo, Masas (FAB)= Espectrometría de masas bombardeo atómico rápido, RMN= Resonancia magnética nuclear del ^1H , ^{13}C y ^{31}P , y HPLC= Cromatografía líquida].

Como se indicó en la Figura 4.1, en primer lugar los ligantes N,N,N-tris(benzimidazol-2il-metil) amina (L^1); N,N-bis(benzimidazol-2il-metil) hidroxietilamina (L^2) y N,N'-bis(benzimidazol-2il-etil) etilendiamina (L^3) y sus

complejos de rutenio fueron preparados y caracterizados por diferentes técnicas analíticas. Posteriormente, se realizaron diferentes pruebas de degradación de los compuestos fenólicos. La concentración de los fenoles, se determinó por el uso del método colorimétrico empleando la 4-aminoantipirina y realizando la medición de la absorbancia a 500 nm en un espectrofotómetro de UV visible. Los resultados experimentales, se emplearon para seleccionar las variables reales del sistema en sus respectivos niveles para evaluarlos por diseño de experimentos (factorial 2^k). Además, las variables seleccionadas, fueron analizadas por software computacional (Design-Expert) y los valores de los efectos de las variables más influyentes, se sustituyeron en el modelo estadístico obtenido, para estimar las condiciones más adecuadas de degradación tales como dosis de reactivos y tiempo de reacción. Las concentraciones de los fenoles, fueron determinadas en diferentes tiempos durante la degradación, para determinar el orden y velocidad de reacción. Adicionalmente, el efecto del pH de la solución en la degradación de los fenoles se ha estudiado. Finalmente, los productos formados durante la degradación de los fenoles fueron analizados por la técnica de cromatografía líquida (HPLC).

4.2 Materiales

4.2.1 Reactivos y disolventes

Todos los reactivos fueron obtenidos comercialmente y se usaron sin purificación como se recibieron; Aldrich: ácido nitrilotriacético (99%), acrilamida (99%), 1,2 diaminobenceno (99.5%), etilendiamina (99%), N,N,N-tris(2-aminoetil)amina (96%), trifenilfosfina (99%), N-(2-hidroxi)etiliminodiacético (99%), cloruro de rutenio(III) hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), hexafluorofosfato de tetrabutilamonio [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$] $_4\text{NPF}_6$ (95%); Analytyka: Metanol, éter etílico anhidro, alcohol etílico absoluto, cloroformo, acetona, hidróxido de sodio; J.T. Baker: Acido clorhídrico, yodo granular sublimado, etanol; Merck: Yodo granular resublimado, carbón activado; Mallinckrodt: Acetonitrilo, estándar de cloruro de plata; GFS Chemical: Magnesio metálico; Fluka: Acido N-(2-hidroxi)etil iminodiacético (98%) y otros: Agua destilada; gases Praxair: Nitrógeno comprimido alta pureza.

Los disolventes fueron purificados por destilación para llevar a cabo la síntesis de los ligantes y compuestos de rutenio, así como los estudios espectroscópicos y electroquímicos. El metanol absoluto se limpió por reflujo con virutas de magnesio y yodo granular, después este fue destilado. Todos los compuestos de

Ru(II) fueron preparados en metanol y cloruro de metileno. El estándar de cloruro de plata, se usó como medio de disolución en el electrodo de referencia y el hexafluorofosfato de tetrabutilamonio $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NPF}_6$ como electrolito soporte en estudios electroquímicos. Otros reactivos y solventes comercialmente disponibles se usaron como fueron recibidos.

4.3 Técnicas empleadas

4.3.1 Mediciones físicas

Los análisis elementales (C, H y N) se realizaron en un microanalizador Fisons Instrument (modelo EA 1108 CHNSO) para caracterizar los ligantes y complejos. La espectroscopia infrarroja (Shimadzu IR-435) fue usada para analizar los grupos funcionales de cada compuesto. La espectrometría de masas (GC-MS, Jeol JMS-Axsosha) se registró en un sistema acoplado gases-masas para identificar los fragmentos más prominentes y estables de cada compuesto. Los espectros de RMN del (^1H , ^{13}C y ^{31}P) se midieron por Resonancia Magnética Nuclear (Varian, 300MHz) para todos los ligantes benzimidazoles y sus complejos de rutenio estudiados. En los experimentos, el tetrametilsilano (TMS) se usó como estándar interno y los valores del desplazamiento químico (δ , ppm) fueron reportados con respecto al estándar. Las determinaciones de pH se efectuaron en un potenciómetro (Oakton, modelo pH1100/pH2100), calibrado con soluciones buffer de pH 4.0, 7.0 y 10.0. Los espectros electrónicos de los complejos de rutenio disueltos en metanol, como en diclorometano han sido medidos por un espectrofotómetro (UV/VIS/NIR, Perkin Elmer, Lambda-2). Cabe mencionar que el análisis elemental, la resonancia magnética nuclear y la espectroscopia de masas fueron realizadas en el laboratorio de la USAI, de la Facultad de Química, UNAM.

Los estudios de voltamperometría cíclica para analizar los sistemas redox de los ligantes y complejos fueron determinados en un potenciostato-galvanostato (EG&G; Princeton Applied Research, PAR, modelo 263A), operado a través del software M 270/250 versión 4.4, el cual se empleó para registrar los datos experimentales. También se utilizó un gráficator HP (DMP 40) para obtener los voltamperogramas cíclicos. Todas las disoluciones fueron desoxigenadas por

burbujeo de nitrógeno grado analítico, metanol y acetonitrilo grado analítico comprado de Aldrich.

4.3.2 Métodos analíticos

Un cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC, Varian, serie 1100/1200) equipado con una columna C18 (Eclipse XDBC18, 5 μ m, 4.6 \times 150 mm) con un detector de UV visible, se empleo para analizar productos intermediarios durante la reacción de degradación de los fenoles. Las condiciones experimentales que se emplearon para HPLC fueron: tiempo de análisis (10 min), longitud de onda (270 nm) y fase móvil acetonitrilo:metanol (80:20) v/v respectivamente. El flujo de alimentación estuvo entre 1.0 a 1.5 mL min⁻¹, dependiendo del compuesto a analizar a un volumen de inyección de 20 μ L.

4.4. Preparación de los ligantes

Como se reporta en la literatura, los ligantes N,N,N-tris(benzimidazol-2il-metil) amina (L¹); N,N-bis(benzimidazol-2il-metil) hidroxietilamina (L²) y N,N'-bis(benzimidazol-2il-etil) etilendiamina (L³), se sintetizaron mediante una modificación de los métodos [77, 78] como se muestra en el esquema de la siguiente figura:

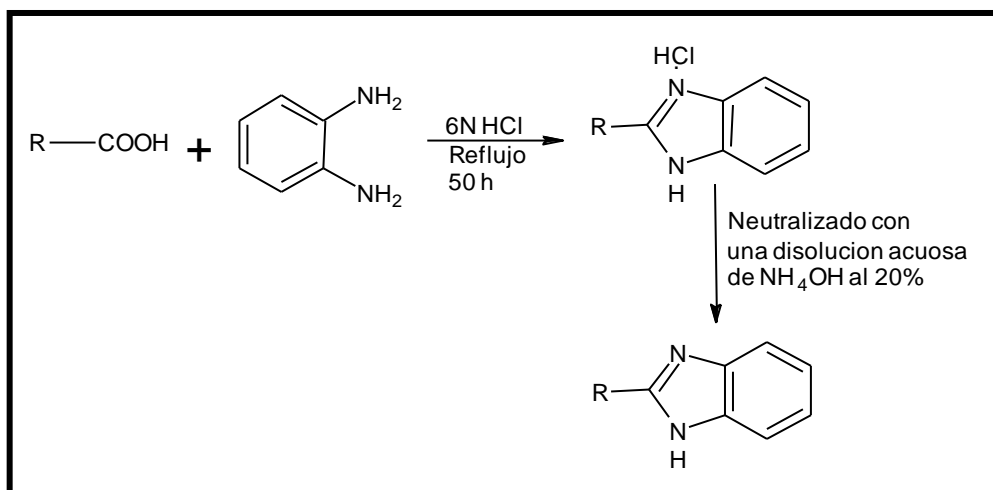


Figura 4.2. Procedimiento general para la síntesis de los ligantes [78]

N,N,N-tris(benzimidazol-2il-metil)amina (L^1)

Este compuesto fue preparado como se describe en la literatura [77, 79]. El ácido nitrilotriacético (3.84 g, 0.02 M) y 1,2-diaminobenceno (6.49 g, 0.06 M) fueron adicionados a una disolución acuosa de HCl (6.0 N, 50 mL).

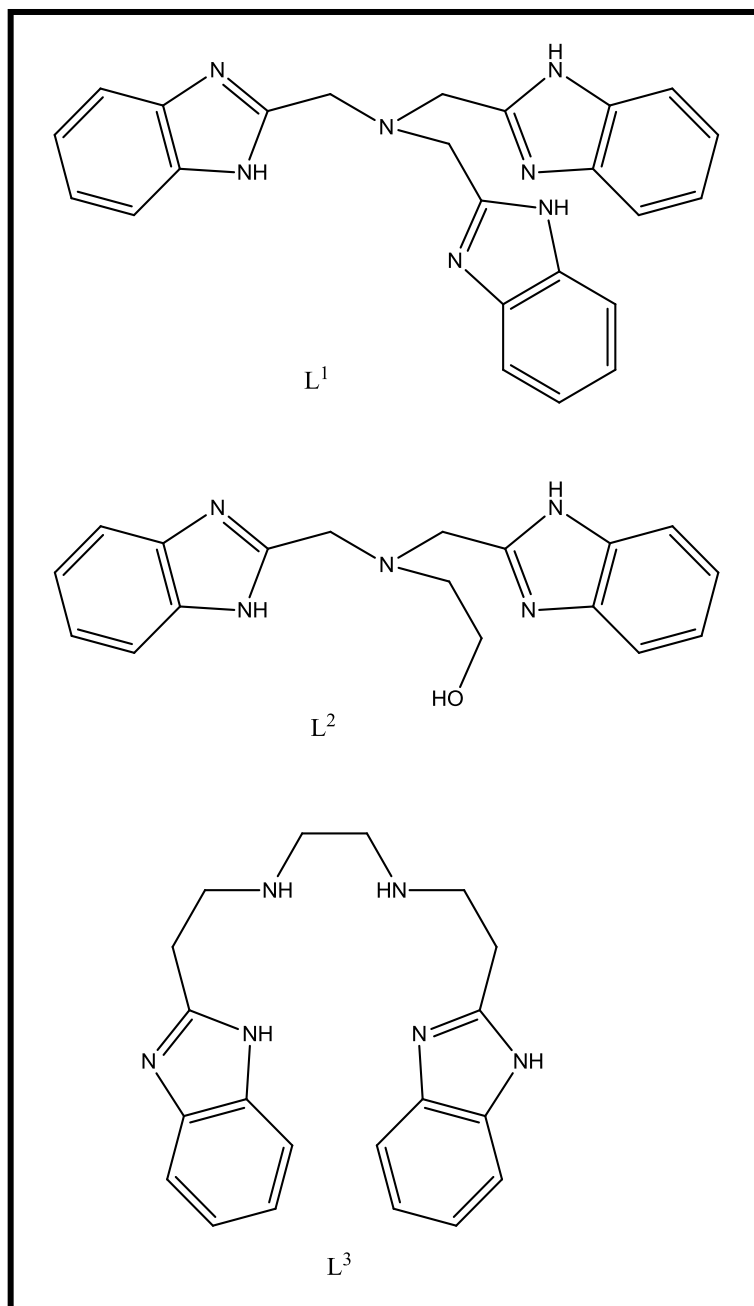


Figura 4.3. Esquema de los ligantes sintetizados [77-81]

La mezcla se mantuvo en reflujo por 24 h. Posteriormente, se formó el producto cuando la solución se refrigeró a 4°C. El sólido verde, fue disuelto en agua caliente y neutralizado con hidróxido de amonio (20%). El producto se recristalizó en metanol (250 mL). El rendimiento fue del 92% para un producto de 4.23 g. El análisis elemental calculado para C₂₄H₂₁N₇ fue de C, 64.99 %; H, 5.68 % y N, 22.11 %. El encontrado fue de C, 64.84 %; H, 5.51 % y N, 21.74 %. La espectroscopia de masas por impacto directo confirma la existencia del catión MS, m/z= 407 (M⁺)[C₂₄H₂₁N₇]⁺ y el pico base 132 (100) [C₈H₈N₂]⁺, así como sus fragmentaciones más importantes 146 [C₈H₈N₃]⁺, 276 [C₁₆H₁₄N₅]⁺. La Resonancia Magnética Nuclear del ¹H y ¹³C NMR (300 MHz, CD₃OD), muestran los desplazamientos químicos (δ) de los grupos que forman el compuesto. Para ¹HNMR (300, MHz, CD₃OD) δ(ppm)=4.11 (s, 6H, metileno-N-), 6.77-6.46 (m, 15H, anillo aromático del benzimidazol) y para ¹³C NMR (300 MHz, CD₃OD) δ(ppm)=51.77 (t, bzim-CH₂-N), 126.56-155.85 (t, anillo aromático del benzimidazol).

N,N-bis(benzimidazol-2il-metil)hidroxietilamina (L²)

Similarmente, como se indicó en la preparación de (L¹), el ligante (L²) fue sintetizado. El ácido N-(2-hidroxietil) iminodiacético (2.65 g, 0.02 M) y la o-fenelendiamina (3.24 g, 0.03 M) disueltos en 40 mL de una disolución de HCl, 4.0 N, se mantuvo en reflujo durante 24 h. La mezcla resultante se enfrió a temperatura ambiente y el sólido verde obtenido fue disuelto en agua caliente y neutralizado con hidróxido de amonio (20%). El producto se cristalizó en metanol y agua. El rendimiento fue del 65% para un producto de 1.44 gr. El análisis elemental calculado para C₁₈H₁₉N₅O·H₂O fue de C, 63.72%; H, 6.19% y N, 20.64%. El encontrado fue de C, 64.27%; H, 6.43% y N, 20.60%. La espectroscopía de masas por impacto directo confirma la existencia del catión MS, m/z=321 (M)⁺[C₁₈H₁₉N₅] y pico base, 132 (100) [C₈H₈N₂]⁺. Mientras que la Resonancia Magnética Nuclear del ¹H y ¹³C NMR (300 MHz, CD₃OD) muestran los desplazamientos químicos (δ) de los grupos que forman el compuesto, para ¹HNMR (300, MHz, CD₃OD) δ(ppm)= 2.76-3.67 (s, 4H, -CH₂-CH₂-OH), 4.05-4.93 (m, 4H, bzim-CH₂-N), 7.24-7.56 (m, 15H, -anillo aromático del benzimidazol) y para ¹³C NMR (300 MHz, CD₃OD) δ(ppm)= 49.14 (metileno-N-), 53.89-60.49 (CH₂-CH₂-OH), 154.18-123.76 (anillo aromático del benzimidazol).

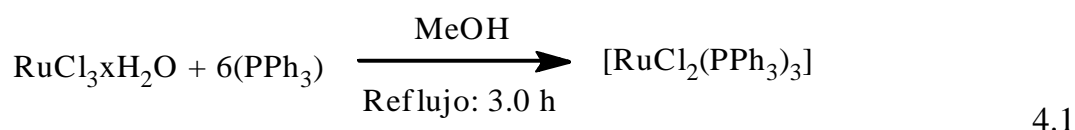
N,N'-bis(benzimidazol-2il-etil)etilendiamina (L^3)

El ligante L^3 se sintetizó en dos etapas. Primero se preparó el (N,N'-bis(β -carbo-il-etil)etilendiamina) conforme a lo reportado por Chao y Chung [80]. Por adición de la etilendiamina (6.7 mL, 0.10 M) a la acrilamida (14.28 g, 0.20 M) disuelta en acetonitrilo (70 mL) y reflujo durante 3 h. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y el producto blanco obtenido se caracterizó. Los datos espectrales de este compuesto coinciden con los resultados por Usha, S. y colaboradores [81]. Después, utilizando este compuesto como materia prima se formó el N,N'-bis(benzimidazol-2il-etil)etilendiamina (L^3). Una porción de N,N'-bis(β -carbo-il-etil)etilendiamina (10.10 g, 0.05 M) se hidrolizó con hidróxido de sodio (4.0 g, 2.5 M) en agua (40 mL) a reflujo durante 3 h. El exceso de álcali se neutralizó con HCl concentrado (7.0 mL, 12.0 N) a temperatura ambiente. La solución resultante se mantuvo con reflujo 35 horas con 1,2-diaminobenceno (10.8g, 0.1 M) en una solución acuosa de HCl, 4.0 N. Después de la reacción, la solución de la mezcla se enfrió a $-18\text{ }^\circ\text{C}$ durante 72 horas. Un producto verde fue obtenido. Este producto fue disuelto en agua caliente (20 mL) y neutralizado con hidróxido de amonio al 20 %. El producto crudo obtenido fue cristalizado en etanol-agua. El rendimiento fue de 4.65% para un producto de 0.81 g. El análisis elemental calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ fue de C, 54.77%; H, 7.81% y N, 19.16%. El encontrado fue: C, 53.62%; H, 7.99% y N, 18.44%. La espectroscopía de masas confirma la existencia del catión MS, $m/z=348$ (M^+) [$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_6$] $^+$, 349 ($M+1$) [$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_6$] $^+$ y pico base 144 (100) [$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2$] $^+$. Mientras que la Resonancia Magnética Nuclear del ^1H y ^{13}C NMR (300, MHz, CD_3OD) muestran los desplazamientos químicos (δ) de los grupos que forman el compuesto, para ^1H NMR (300, MHz, CD_3OD) $\delta(\text{ppm})= 2.80\text{-}3.31$ (s, 4H, -N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$), 4.91 (t, 8H, 2xbzim- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 7.18-7.48 (m, 8H, anillo aromático del benzimidazol) y para ^{13}C NMR (300, MHz, CD_3OD): $\delta(\text{ppm})= 154.68$ (HN- $\text{CH}=\text{N}$), 116.41-123.39 (anillo aromático del benzimidazol), 48.29-49.99 ($-\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-}$) y 29.98 ($-\text{CH}_2\text{-benzimidazol}$).

4.5. Formación de los complejos*Formación del $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$*

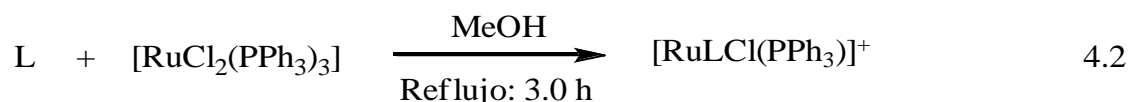
La preparación del $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ se realizó mediante una modificación a la metodología original de Stephenson y Wilkinson usando un exceso de la

trifenilfosfina (PPh₃) [82]. A una solución de (PPh₃) (6.0 g, 0.023 M) disuelta en metanol (100 mL) se le adicionó una solución de RuCl₃×H₂O (1.0 g, 0.005 M) disuelto en metanol (50 mL), (reacción 4.1). La mezcla de la disolución resultante se mantuvo en reflujo 3 h con agitación constante y se enfrió a temperatura ambiente. El exceso de metanol se removió por medio de un rotaevaporador y el producto obtenido fue lavado con tres porciones de éter etílico (10 mL) para después cristalizarlo en metanol (10 mL). El polvo obtenido fue de color café rojizo. El rendimiento fue de 92% con la obtención de 4.23 g. El análisis elemental calculado para C₅₄H₄₅P₃Cl₂Ru fue: C, 67.64% y H, 4.69% y el encontrado de C, 68.41% y H, 4.95%.



Formación de los compuestos de rutenio

Los complejos se prepararon conforme a los métodos presentados en la literatura [83]. Todos los complejos de rutenio obtenidos en este trabajo se formaron bajo reflujo empleando líneas de vacío, excepto para el complejo [RuL³Cl(PPh₃)]⁺, el cual se realizó en atmosfera de argón, ultrasonido y calentamiento. En general, mediante la reacción del ligante (L) y [RuCl₂(PPh₃)₃] disuelto en metanol o etanol se reflujoaron, se obtuvieron los complejos de rutenio, [RuLCl(PPh₃)]⁺; (reacción 4.2).



Donde L= N,N,N-tris(benzimidazol-2il-metil)amina (L¹), N,N-bis(benzimidazol-2il-metil)hidroxietilamina (L²), N,N'-bis(benzimidazol-2il-etil)etilendiamina (L³)

[RuL¹Cl(PPh₃)]Cl: Al compuesto L¹ (0.41 g, 1.0 mM) disuelto en metanol (25.0 mL) se le adicionó una solución metanólica de [RuCl₂(PPh₃)₃] (0.958g, 1.0 mM) (25.0 mL). La mezcla resultante se mantuvo en reflujo 24 h manteniendo la agitación constante. Después de la reacción, se enfrió a temperatura ambiente. El exceso de metanol se eliminó mediante rotaevaporador. El producto sólido obtenido se lavó con tres porciones de éter etílico (10 mL). El sólido amarillo verdoso fue disuelto en un mínimo volumen de metanol (10 mL) y por lenta

evaporación del disolvente se obtuvo un cristal. El rendimiento del producto fue de 93% para un peso obtenido de 0.49 g. El análisis elemental calculado para $\text{RuC}_{42}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_7\text{P}$ (841.72 g/mol) fue de C, 59.89%; H, 4.28% y N, 11.64% y el encontrado de C, 60.38%; H, 4.51% y N, 11.26%. La espectrometría de masas (MS) por bombardeo atómico rápido (FAB), confirma la existencia del catión $m/z=806$ [M^+ , $\text{RuC}_{42}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_7\text{P}$] y del pico base m/z (%)=56 (100%), [NC_3H_6], el cual corresponde al fragmento más estable en el espectro de masas de la estructura química del complejo. Además, los fragmentos más importantes del ion molecular fueron 508 (2.0%) [$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_7\text{Ru}$] $^+$, 544 (1.2%) [$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_7\text{ClRu}$] $^+$, 770 (0.2%) [$\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_7\text{PRu}$] $^+$. La Resonancia Magnética Nuclear del ^1H , ^{13}C y ^{31}P NMR (300, MHz, CD_3OD) muestran los desplazamientos químicos (δ) de los grupos que forman el complejo, por ejemplo para ^1H NMR (300, MHz, CD_3OD) $\delta(\text{ppm})= 4.87$ (m, 6H, bzim- $\text{CH}_2\text{-N-}$), 7.02-8.25 (m, 15H, anillo aromático benzimidazol), 9.63-9.60 (s, 3H, N-H benzimidazol), para ^{13}C NMR (300 MHz, CD_3OD) $\delta(\text{ppm})= 48.99$ (t, bzim- $\text{CH}_2\text{-N-}$) y 113.07-135.32 (s, $\text{N=CCH}_2\text{-N}$) y para $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (300 MHz, CD_3OD) $\delta(\text{ppm})= 48.26$ para la PPh_3 .

[RuL²Cl(PPh₃)]Cl: Similarmente, como se preparó el complejo $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, el compuesto $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ se formó usando el ligante L^2 . Los resultados muestran un rendimiento de 85% para un producto obtenido de (0.16 g. El análisis elemental calculado para $\text{RuC}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{Cl}_2\text{PO}$ (755 g/mol) fue de C, 57.21%; H, 4.50% y N, 9.27% y el encontrado de C, 56.64%; H, 4.64% y N, 7.65%. La espectrometría de masas (MS) por bombardeo atómico rápido (BAR), confirman la existencia del catión, $m/z=719$ [M^+ , $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{OPRu}$] $^+$, 720 [($\text{M}+1$), $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{OPRu}$] $^+$, 721 [($\text{M}+2$), $\text{C}_{36}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{OPRu}$] $^+$ y pico base m/z (%)=153.9 (100%) [RuNH_3Cl] $^+$ y sus fragmentos más importantes son: 377 (4.0%) [$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{Ru}$] $^+$, 422 (4.0%) [$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{ORu}$] $^+$, 457 (2.0%) [$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{ClORu}$] $^+$, 684 (1.2%) [$\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{PORu}$] $^+$. La Resonancia Magnética Nuclear del ^1H , ^{13}C y ^{31}P NMR (300, MHz, CD_3OD) muestran los desplazamientos químicos (δ) de los grupos que forman el complejo, por ejemplo para ^1H NMR (300 MHz, CD_3OD) $\delta(\text{ppm})= 2.14$ -3.29 (s, 4H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$), 4.83 (t, 4H, metileno-N-), 7.02-8.38 (m, 4H, -anillo aromático del benzimidazol). Para ^{13}C NMR (300 MHz, CD_3OD) $\delta(\text{ppm})= 49.30$ (d, $-\text{CH}_2\text{-N}$), 61.36-62.76 (s, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$), 135.32-113.07 (m, anillo aromático del benzimidazol) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (300 MHz, CD_3OD): $\delta(\text{ppm})= 61.78$ para la PPh_3 .

[RuL³Cl(PPh₃)Cl]: Por la reacción de N,N-bis(benzimidazol-2il-etil)etilendiamina (L³) (0.139g, 1.55 mM) y [RuCl₂(PPh₃)₃] (0.194g, 1.0 mM) en ultrasonido (60.0 min) y calentamiento (30-40 °C) disueltos en etanol (55 mL) y en atmosfera inerte, se obtuvo un polvo color verde. Rendimiento: (0.30 g, 30.13%). El análisis elemental calculado para RuC₃₈H₃₉Cl₂N₆P (782 g/mol): C, 47.62%; H, 6.49% y N, 8.33%. El resultado encontrado: C, 47.12%; H, 4.46% y N, 8.90%. MS (FAB, m/z (%)): 747 (M+) [RuC₃₈H₃₉N₆ClP]⁺, 748 (M+1) [RuC₃₈H₄₀N₆ClP]⁺ y pico base (FAB, m/z(%))=262 (100%) [C₉H₁₁N₃Ru]⁺ y sus fragmentos más importantes: 449 (30%) [C₂₀H₂₄N₆Ru]⁺, 485 (28%) [C₂₀H₂₄N₆ClRu]⁺. ¹H NMR (300 MHz, CD₃OD): δ(ppm)= 2.15-3.34 (s, 4H, -HN-CH₂-CH₂-NH), 4.88 (m, 8H, -CH₂-CH₂-N-), 7.54-7.69 (m, 8H, anillo aromático del benzimidazol y la fosfina). ¹³C{¹H} NMR (300 MHz, CD₃OD): δ(ppm)= 166.36 (s, HN-CCH=N), 133.80-124.71 (d, anillo aromático del benzimidazol), 49.85 (t, -CH₂-CH₂-Namina). ³¹P{¹H} RMN (300 MHz, CD₃OD): δ(ppm)=33.33 para la PPh₃.

4.6 Oxidación de los compuestos fenólicos

Experimentación general de la oxidación

Los experimentos se llevaron a cabo en recipientes de vidrio pyrex de 250.0 mL, tanto para el diseño experimental como para el estudio cinético de la degradación del fenol, 4-clorofenol y 2,4,6-triclorofenol. Las disoluciones de los fenoles (5.0 mL, 1.0×10⁻³ M) se ajustaron a un valor de pH de 4.0, 7.0 y 9.0 respectivamente por adición de H₂SO₄ (0.1 M) o NaOH (0.1 N); a esta solución se le adicionó el compuesto de rutenio disuelto en metanol-agua (1:1) y posteriormente, se agregó peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al 30% lentamente, ver Figura 4.4. La concentración de los fenoles oxidados fue analizada a diferentes tiempos en un espectrofotómetro de UV visible empleando el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina, tomando las lecturas de la absorbancia a una longitud de onda de 500 nm. Los experimentos se mantuvieron bajo agitación magnética (100 rpm) para homogenizar las muestras.

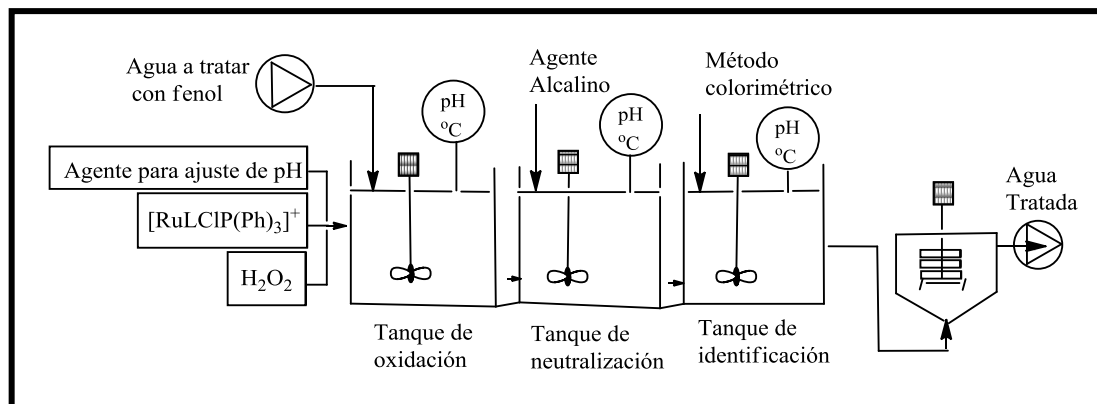


Figura 4.4. Degradación de fenoles por la reacción modificada de Fenton basada en compuestos de rutenio.

4.6.1 Medición de la concentración de fenoles por método colorimétrico de UV/visible.

Este método muestra la medición de la concentración de fenoles durante la oxidación por compuestos de rutenio. A la muestra (5.0 mL, 1.0×10^{-3} M) se le añadió una solución de hidróxido de amonio (NH_4OH , 125.0 μL , 0.5 N) para ajustar el pH a 7.9 ± 0.01 y se usó una solución buffer de tampón fosfato ($\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$, 135.0 μL ,). Posteriormente, a esta mezcla se le adicionó la 4-aminoantipirina (50.0 μL) y el ferrocianuro de potasio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 50.0 μL , 0.24 M) manteniendo la agitación constante. Después de 15.0 minutos de reacción, la muestra fue colocada en el espectrofotómetro de UV visible a 500 nm. La absorbancia medida de los fenoles fue relacionada con la concentración a través de la ley de Lambert-Beer, ver Figura 4.5.

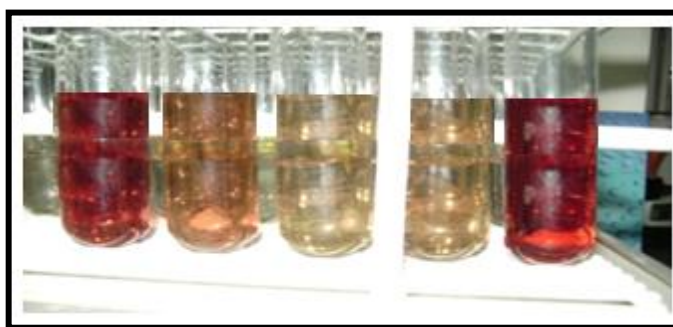


Figura 4.5. Medición de la concentración final de los fenoles oxidados por espectroscopia de UV visible.

La Figura 4.6, muestra el tinte antipirina que se formó cuando los compuestos fenólicos reaccionaron con la 4 aminoantipirina en presencia de ferricianuro de potasio $[K_3Fe(CN)_6]$ a un pH ligeramente básico (7.9 ± 0.01), formando una imina de color amarillo, que fue detectada espectrofotométricamente.

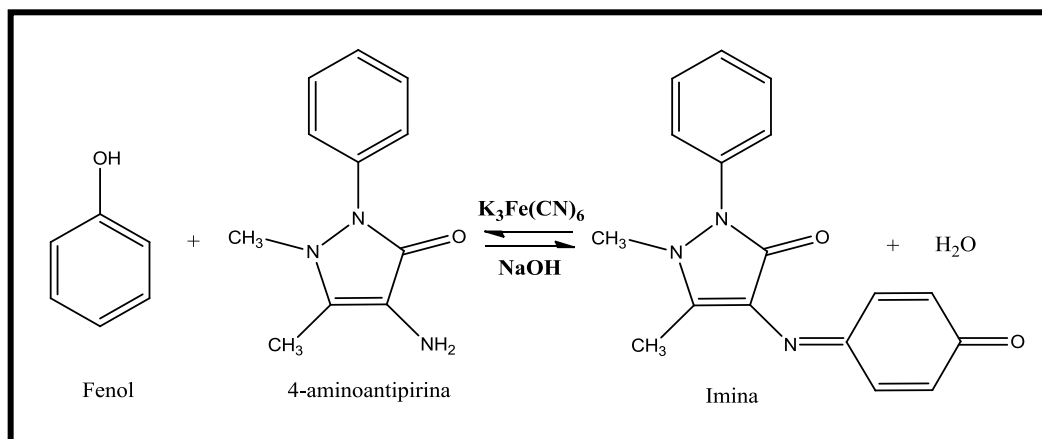


Figura 4.6. La reacción del fenol con la 4-aminoantipirina en presencia de $[K_3Fe(CN)_6]$.

4.7 Diseño experimental tipo factorial 2^k

Después de preparar y caracterizar los complejos de rutenio por diferentes técnicas espectroscópicas, se procedió a analizar su aplicación en la reacción de oxidación de diferentes compuestos fenólicos. Los diseños de experimentos de tipo 2^k los cuales evalúan la reactividad de la reacción, son modelos estadísticos que se utilizan para determinar los factores que influyen en la reacción. La metodología se basa en un número mínimo de pruebas. Los resultados obtenidos de estos diseños se emplean para determinar los efectos e interacción de cada una de las variables para predecir el comportamiento de un sistema; además, este tipo de diseño confirma una hipótesis.

A pesar de que existen diversas metodologías para desarrollar el diseño de experimentos, se evaluó un diseño factorial tipo $N=2^k$, donde el exponente (k) se refiere al número de factores de un experimento y la base (2) se refiere a los distintos niveles que toma cada una de esas variables. En la reacción de oxidación de fenoles tres factores (dosis de complejos de rutenio, $[H_2O_2]$ y pH determinado (H_2SO_4 e $NaOH$)) y dos niveles son las de mayor interés para este proceso.

4.7.1 Planeación experimental de diseño

Se planeó el diseño de experimentos factorial 2^k para aplicar la reacción de oxidación de fenoles (fenol, 4-clorofenol y 2,4,6-triclorofenol). La evaluación de la influencia de las variables en la remoción final de los fenoles se realizó usando software computacional (Mathematica 7, Design-Expert) y un arreglo gráfico de signos (-) y (+). Donde el signo negativo (-) corresponde al nivel bajo de cada variable y el signo positivo (+) representa el nivel alto, ambas conformadas en el dominio experimental (Tabla 4.1, Figura 4.7). Los resultados de los efectos se presentaron en una ecuación matemática usando la sustitución de las variables codificadas para posteriormente simular y encontrar las condiciones de operación más adecuadas.

Tabla 4.1. Factores y dominio experimental

<i>Factores</i>	<i>Dominio experimental</i>	
	nivel bajo (-)	nivel alto (+)
X_1 : compuestos de rutenio ($[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$, mg/L)	-	+
X_2 : peróxido de hidrógeno al 30% ($[\text{H}_2\text{O}_2]$, mg/L)	-	+
X_3 : valor de pH	-	+

4.7.2 Matriz de diseño

La oxidación de los compuestos fenólicos por la reacción modificada de Fenton basada en compuestos de rutenio $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$, se llevó a cabo empleando el diseño de experimentos factorial tipo $N=2^k$. Este tipo de diseño factorial no requiere de un software especializado para analizar sus resultados.

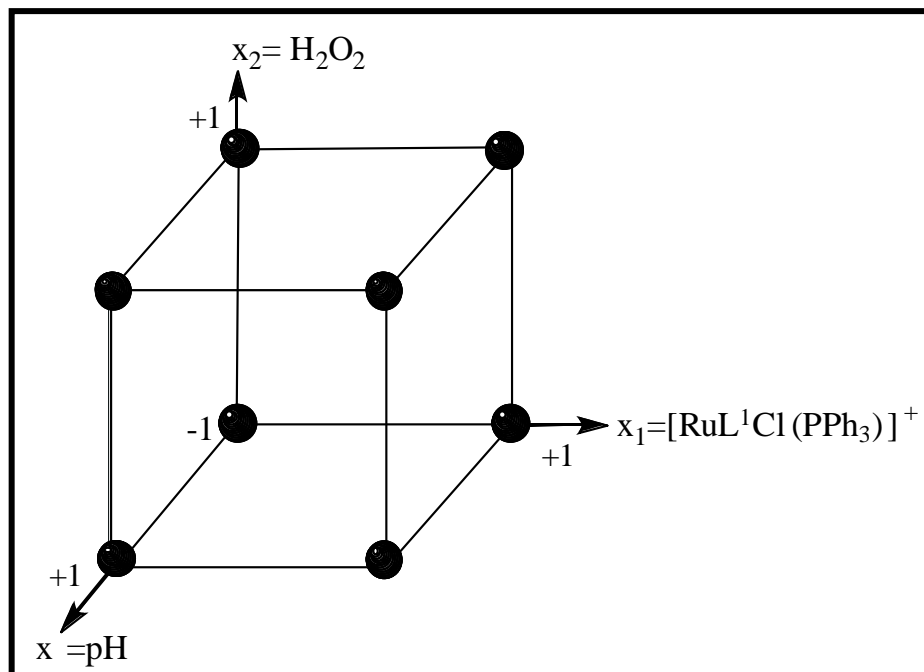


Figura 4.7. Domino experimental para tres variables transformadas en variables codificadas. Los experimentos de los vértices son los utilizados en el diseño factorial 2^3 .

En este diseño, cada factor se estudió a dos niveles y sus experimentos muestran los efectos de cada nivel de un factor y luego los efectos con todos los niveles de los otros factores. La Tabla 4.2, muestra la matriz para el estudio de tres factores respectivamente; la matriz comprende 2^k filas ($2 \times 2 \dots \times 2 = 2^k$ experimentos), donde k son las columnas que corresponden a los k factores, las cuales se construyeron en orden estándar de factores, cada columna empieza por el signo (-), y posteriormente se alternan los signos (-) y (+) con frecuencias de 2^0 para X_1 , 2^1 para X_2 , 2^2 para X_3 , y así sucesivamente. Para los efectos de interacción X_1X_2 , X_1X_3 , X_2X_3 y $X_1X_2X_3$, se añadieron columnas que son el producto (elemento a elemento) de X_1 , X_2 y X_3 . En las nuevas columnas sólo se indicó cómo combinar las respuestas para calcular los efectos de interacción, no codificaron ninguna variable experimental ni implicaron una nueva experimentación.

Tabla 4.2. Matriz del diseño de experimentos 2^k para la degradación de los fenoles

No. exp.	I	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	\bar{y}
1	+	-	-	-	+	+	+	-	y ₁
2	+	+	-	-	-	-	+	+	y ₂
3	+	-	+	-	-	+	-	+	y ₃
4	+	+	+	-	+	-	-	-	y ₄
5	+	-	-	+	+	-	-	+	y ₅
6	+	+	-	+	-	+	-	-	y ₆
7	+	-	+	+	-	-	+	-	y ₇
8	+	+	+	+	+	+	+	+	y ₈

Donde: “X” representa a los factores independientes: X₁ = [RuL¹Cl(PPh₃)]⁺ (mg/L), X₂ = [H₂O₂] (mg/L) y X₃ = pH. El valor de la columna (I) representa el promedio de todas las respuestas, “y” representa el porcentaje de remoción de cada corrida experimental.

4.7.3 Degradación de fenoles por diseño de experimentos

Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente con agitación constante (Figura 4.8). Los fenoles (5.0 mL, 1.0×10^{-3} M) fueron sometidos para estudiar sus oxidaciones de acuerdo a las tablas descritas anteriormente. Por ejemplo, primero se ajustó el valor de pH deseado y luego se agregó el complejo de rutenio y el peróxido de hidrógeno en orden y cantidad requerida para cada experimento. Las concentraciones de los fenoles fueron determinadas a diferentes tiempos por método colorimétrico como se mencionó anteriormente, (ver subtema 4.5.1). La disminución de las concentraciones de los fenoles se correlacionó para evaluar las eficiencias de degradación. Similarmente, una serie de experimentos, condiciones y variables se emplearon, como se indica (Tabla 4.2), para analizar la oxidación de los fenoles. Las pruebas se realizaron por triplicado y de forma aleatoria para consistencia de los resultados.

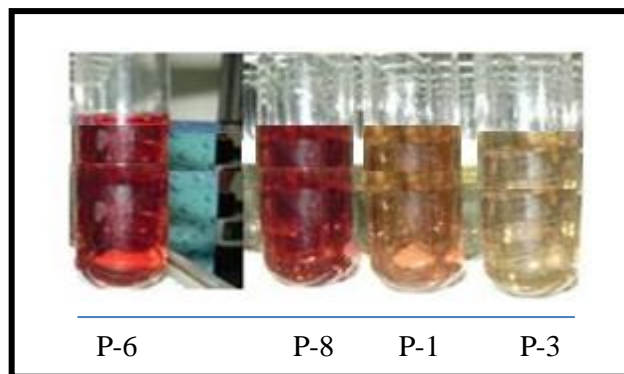


Figura 4.8. Experimentación real aleatoria de la oxidación de los fenoles empleando la reacción de Fenton basada en compuestos de rutenio.

4.8 Estudio cinético de degradación de compuestos fenólicos

El estudio cinético de la degradación de los compuestos fenólicos por medio de la reacción de Fenton basada en compuestos de rutenio fue realizado para determinar la constante de velocidad (k), así como el orden de reacción. Los datos obtenidos fueron evaluados en las ecuaciones de orden cero, primero y segundo orden, usando las ecuaciones 4.1, 4.2 y 4.3.

$$v = \frac{d[C_f]}{dt} = -k[C_f]^0 \quad 4.1$$

$$v = \frac{d[C_f]}{dt} = -k[C_f] \quad 4.2$$

$$v = \frac{d[C_f]}{dt} = -k[C_f]^2 \quad 4.3$$

Donde: C_F denota a la concentración de los compuestos fenólicos expuestos a la degradación.

La constante de velocidad (k) se calculó a partir de la forma integrada de las expresiones de velocidad dependiendo del orden de reacción supuesto, ajuste a una ecuación de orden (0, 1 y 2). En segundo caso, graficando la función de la concentración del sustrato (C_f) en función del tiempo (t).

4.9 Procedimiento de determinación de los productos de reacción por HPLC

Después de realizar la reacción de oxidación de los diferentes compuestos fenólicos (fenol, 4-clorofenol y 2,4,6-triclorofenol) por la reacción con compuestos de rutenio, se identificaron los productos principales de reacción por

medio de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Todos los solventes empleados en el análisis de productos fueron grado HPLC. Antes de la inyección, las muestras fueron filtradas a través de un filtro (poro 45 μm) y se ajustó el pH a un valor de 7.9 ± 0.1 para evitar daños a la columna empleada (C-18) de fase reversa. La fase móvil utilizada fue acetonitrilo/metanol (80:20) v/v. Se trabajó a una velocidad de flujo de alimentación de 1.0 mL/min en el caso del fenol y de 1.5 mL/min en el caso del 4-clorofenol y 2,4,6-triclorofenol para lograr la separación de los picos de los productos formados. Se utilizó a la *p*-benzoquinona como estándar para corroborar la formación de intermediarios en la reacción de oxidación de los fenoles [84]. La concentración de todas las muestras fue de 1.0×10^{-3} M y un volumen de inyección de 20 μL fue empleado. Todas las muestras se analizaron para las mejores condiciones encontradas por el diseño de experimento factorial 2^k .

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSION

5.1 Caracterización de los compuestos

Los ligantes (L^1 , L^2 y L^3) [77-78] y sus compuestos de rutenio $[\text{Ru}L^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, $[\text{Ru}L^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{Ru}L^3\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ [82-83] fueron preparados y caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas. Para los complejos se emplearon, la espectroscopía electrónica (UV visible), rayos-X y el estudio electroquímico (empleando la técnica de voltamperometría cíclica, VC).

5.1.1 Espectroscopia infrarroja (IR)

En los espectros i.r. de los ligantes y sus complejos (Figura A1, Anexo A), se señaló una fuerte banda ancha entre 3700 y 3100 cm^{-1} , la cual ha sido asignada a la vibración del enlace O–H, indicando la presencia de disolventes agua y metanol. Los picos (3195, 3275 y 3199 cm^{-1}) corresponden a las vibraciones N–H del anillo aromático respectivamente. Las señales restantes (1536 a 1546 cm^{-1} y 1536 a 1552 cm^{-1}) se asignan a las vibraciones N=C y C=C del grupo benzimidazol en los compuestos. En general, los resultados experimentales coinciden con los teóricos esperados. Para los ligantes y sus complejos (Tabla 5.1).

Tabla 5.1. Datos de espectroscopia infrarroja de los ligantes y sus complejos de rutenio (1/2)

	<i>Teórico</i> (cm^{-1})	<i>Experimental</i> (cm^{-1})		
		L^1	L^2	L^3
O-H	(3700-3100)	--	3459	--
N-H	(3290)	3199	3195	3275
C=N	(1580-1520)	1536	1545	1546

Tabla 5.1. Datos de espectroscopía infrarroja de los ligantes y sus complejos de rutenio (2/2)

	<i>Teórico</i> (cm^{-1})	<i>Experimental</i> (cm^{-1})		
		$[\text{Ru}L^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$	$[\text{Ru}L^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$	$[\text{Ru}L^3\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$
O-H	(3700-3100)	3423	3419	3393
N-H	(3290)	3172	3159	3233
C=N	(1580-1520)	1552	1541	1535

5.1.2 Espectrometría de masas

La espectrometría de masas de $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ muestra (Figura 5.1a), que la señal $m/z = 806$ $[\text{M}^+, \text{RuC}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_7\text{ClP}]$ corresponde al catión $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ (ión molecular) y la señal $(m/z) = 56$ [100%, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_1$] corresponde al fragmento más estable (pico base), mientras que en él $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ la señal $m/z = 747$ $[\text{M}^+, \text{RuC}_{38}\text{H}_{39}\text{N}_6\text{ClP}]$ corresponde al catión $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ (ión molecular) (Figura 5.1b) y la señal $(m/z) = 262$ [100%, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3$] corresponde al pico base del fragmento más estable.

Las fragmentaciones más prominentes e importantes para los ligandos y complejos se presentan en la Tabla 5.2 y sus espectrogramas y esquemas se indican en la Figura A2, Anexo A

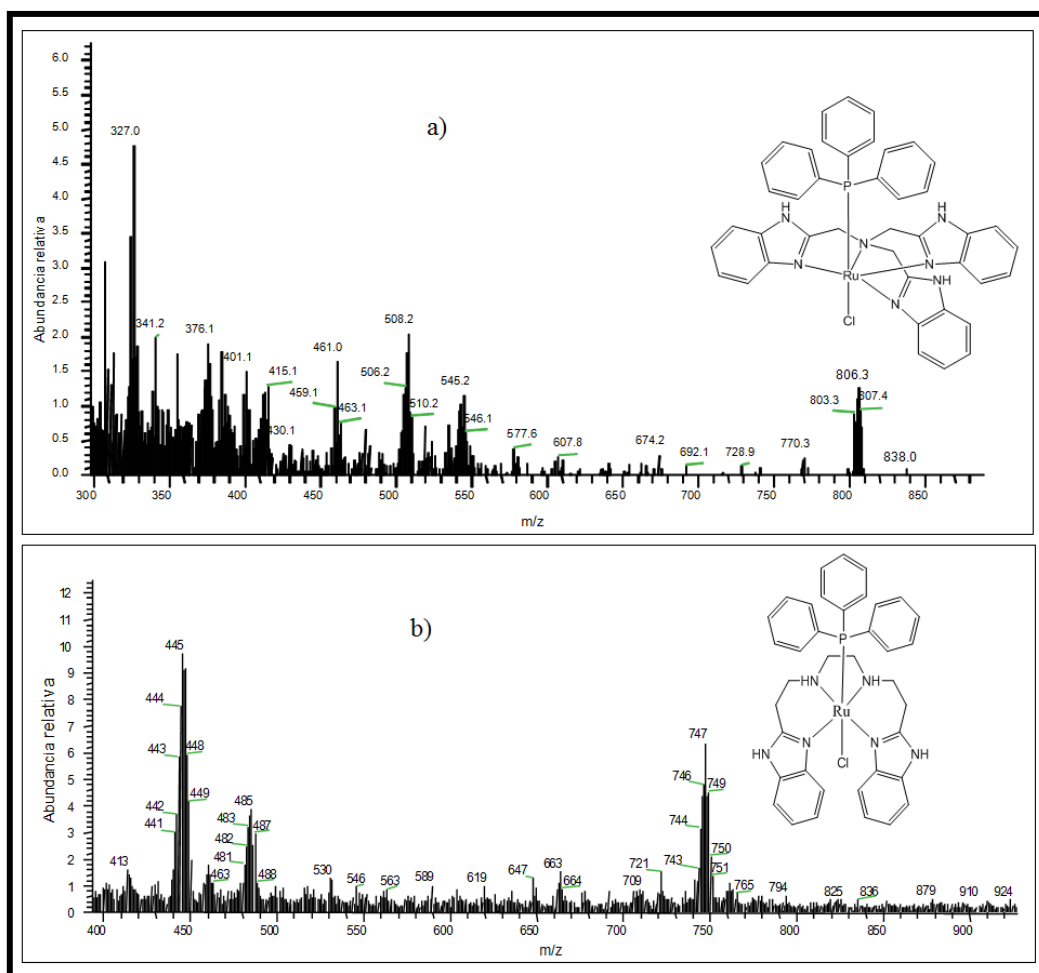


Figura 5.1. Espectrometría de masas por FAB: a) $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ y b) $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ en metanol a 25°C

5.1.3. Resonancia Magnética Nuclear (^1H , ^{13}C , ^{31}P RMN)

Los estudios espectroscópicos de RMN se realizaron en CD_3OD usando al tetrametilsilano (TMS) como referencia. La concentración de los ligantes (L^1 , L^2 y L^3) y sus compuestos ($[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ y $[\text{RuL}^3\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$) fue de 0.01 M para todos los espectros de RMN. Los resultados y caracterización se presentaron en la parte experimental (capítulo IV). Los espectros se presentan en la Figura A3, anexo A.

Tabla 5.2. Resultados de la espectroscopia de masas por ID y FAB para los compuestos

<i>Compuestos</i>	<i>Ion molecular</i>	<i>Fragmentaciones del ion molecular</i>		
L^1	M^+ , $m/z=407$ $[\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_7]^+$	$m/e=132$ $[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2]^+$	$m/e=146$ $[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3]$	$m/e=276$ $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_5]$
			+	+
L^2	M^+ , $m/z=339$ $[\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_7]^+$	$m/e=132$ $[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2]^+$	-	-
L^3	M^+ , $m/z=349$ $[\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2]^+$	$m/e=144$ $[\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2]^+$	-	-
$[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$	M^+ , $m/z=806$ $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$	$m/e=508$ $[\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_7\text{Ru}]^+$	$m/e=543$	$m/e=770$
			$[\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_7\text{ClRu}]^+$	$[\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_7\text{PRu}]^+$
$[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$	M^+ , $m/z=719$ $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$	$m/e=377$ $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{Ru}]^+$	$m/e=422$	$m/e=684$
			$[\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{Ru}]^+$	$[\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{PRu}]^+$
$[\text{RuL}^3\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$	M^+ , $m/z=747$ $[\text{RuC}_{38}\text{H}_{39}\text{N}_6\text{ClP}]^+$	$m/e=262$ $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Ru}]^+$	$m/e=449$	$m/e=485$
			$[\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Ru}]^+$	$[\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{ClRu}]^+$

5.1.4 Estructura de rayos-X

La estructura de $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ (Figura 5.2) muestra que (Ru1) presenta una geometría octaédrica distorsionada por la coordinación de tres nitrógenos (benzimidazoles), un nitrógeno (amina), un P (trifenilfosfina) y un ión cloro. Las distancias $[\text{N}(4)$, $\text{N}(1)$, $\text{N}(3)$ y $\text{Cl}(1)]$ con $\text{Ru}(\text{II})$ (Tabla 5.3) son: 2.063(5) Å, 2.136(5) Å, 2.153(5) Å y 2.427(15) Å respectivamente, mientras que $\text{P}(1)$ y $\text{N}_{6\text{benzimidazol}}$ coordinan axialmente y sus distancias de enlace son: 2.317(17) Å y 2.144(5) Å. La distancia ecuatorial (2.063 a 2.153 Å, Ru-N) y la axial (2.144 Å, Ru-N y 2.27 Å, Ru-P) coinciden con los valores reportados [85-88], respectivamente.

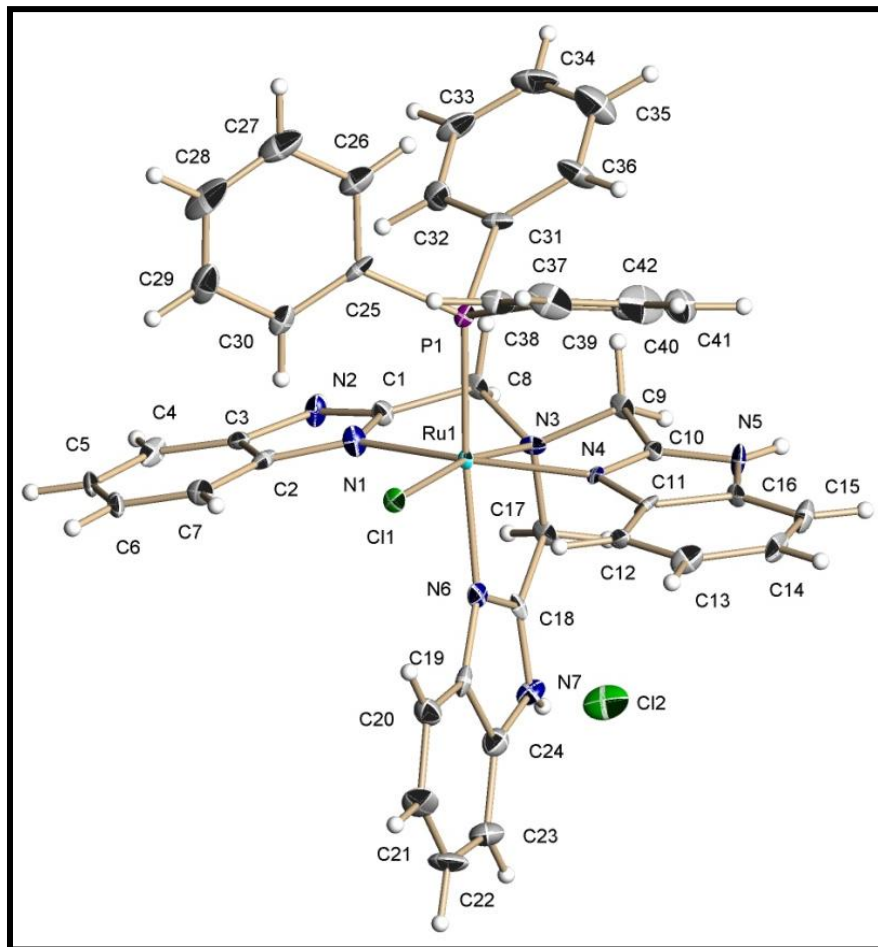


Figura 5.2. Estructura de $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ con elipsoides térmicos a 30% de probabilidad.

Los ángulos de enlace alrededor del centro metálico son $159.98(18)^\circ$ para los átomos N(4)-Ru(1)-N(1) y de $170.78(14)^\circ$ para los átomos N(3)-Ru(1)-Cl(1) y N(6)-Ru(1)-P(1) enlazados de forma *trans* y los demás ángulos están en el intervalo de $79.53(19)$ a $102.83(14)$. La distancia de enlace entre Ru(II) y el átomo de nitrógeno axial (N6) de 2.1441 \AA , es más grande 0.08 \AA que la distancia de enlace de Ru(II) con N(4) en estado basal del grupo benzimidazol. Es importante señalar que los grupos benzimidazoles desempeñan un papel crucial en la estructura octaédrica por el impedimento estérico que genera la trifenilfosfina colocada en la posición axial del complejo. Por otra parte, los complejos formados con ligantes tripodales tetradentados que contiene grupos benzimidazoles con otros iones metálicos como el manganeso [89-92], el rodio, el paladio, el platino [93], el cobre [94-95], el hierro [96-98], los lantánidos [99-101], el uranio [102] y el cobalto [103] han sido reportados.

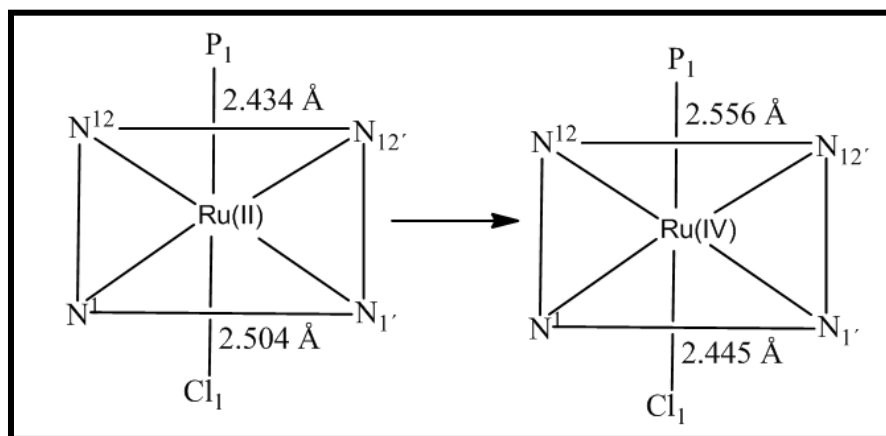
Tabla 5.3. Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$

<i>Longitudes de enlace</i>			
Ru(1)-N(1)	2.1362(5)	Ru(1)-N(6)	2.1441(5)
Ru(1)-N(3)	2.1533(5)	Ru(1)-P(1)	2.3171(17)
Ru(1)-N(4)	2.0628(5)	Ru(1)-Cl(1)	2.4269(15)
<i>Ángulos de enlace</i>			
N(4)-Ru(1)-N(1)	159.98(18)	N(6)-Ru(1)-P(1)	173.56(13)
N(4)-Ru(1)-N(6)	83.90(18)	N(3)-Ru(1)-P(1)	102.83(14)
N(1)-Ru(1)-N(6)	91.28(19)	N(4)-Ru(1)-Cl(1)	97.18(13)
N(4)-Ru(1)-N(3)	80.49(18)	N(1)-Ru(1)-Cl(1)	102.36(14)
N(1)-Ru(1)-N(3)	79.53(19)	N(6)-Ru(1)-Cl(1)	91.35(14)
N(6)-Ru(1)-N(3)	79.54(19)	N(3)-Ru(1)-Cl(1)	170.78(14)
N(4)-Ru(1)-P(1)	90.56(14)	P(1)-Ru(1)-Cl(1)	86.07(6)
N(1)-Ru(1)-P(1)	95.03(15)		

En el caso de $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ aun no se ha formado el monocristal para análisis de rayos-X; sin embargo, se estableció la estructura por cálculo de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT). Los resultados indican que presentó la misma forma que $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$.

Por otro lado, en el caso del $[\text{RuL}^3\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ la estructura presentó resultados interesantes que de acuerdo al principio de Pearson ácido-base duro-blando (ABDB) [104-105]. Los ácidos duros prefieren enlazarse con bases duras y los ácidos blandos con las bases blandas. El Ru(IV) que se considera como duro en comparación con Ru(II), reacciona preferiblemente con una base dura como el N_{amina} o el ión cloro axial, mientras que el Ru(II) se enlaza con una base blanda como el N_{bzim} (bzim=benzimidazoles) o la trifenilfosfina. Por lo tanto, las distancias de enlace Ru(IV)- N_{amina} o Ru(II)- N_{bzim} son más cortas en comparación con las distancias de enlace Ru(IV)- N_{bzim} o Ru(II)- N_{amina} . Similarmente, el Cl^- (duro) se coordina con el Ru(IV), mientras que la trifenilfosfina (blanda) interactúa con el Ru(II), resultando distancias de enlace más cortas para Ru(IV)-Cl o Ru(II)-P en comparación a Ru(II)-Cl o Ru(IV)-P (ver datos en el esquema 5.1) [106].

Ru(II)-N _{bzim} (2.184 Å)	<	Ru(II)-N _{amine} (2.221 Å)
Blando-blando		Blando-duro
Ru(II)-P (2.434 Å)	<	Ru(IV)-P(2.556 Å)
Blando-blando		Duro-blando
Ru(IV)-N _{bzim} (2.231 Å)	>	Ru(IV)-N _{amine} (2.005 Å)
Duro-blando		Duro-duro
Ru(II)-Cl (2.504 Å)	>	Ru(IV)-Cl (2.445 Å)
Blando-duro		Duro-duro



Esquema 5.1. Cambios de las distancias de enlace durante la oxidación del Ru(II) a Ru(IV) [106]

5.1.5 Espectros de absorción electrónica

En el espectro de absorción $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ realizado en diferentes disolventes (Figura 5.3) se presenta un efecto disolvente. Por ejemplo, el espectro en CH_2Cl_2 (655 nm) o metanol (650 nm), es desplazado a la región azul del espectro a 603 nm cuando los espectros se realizaron en acetonitrilo. El espectro electrónico en la región visible está dominado por la banda de carga de transferencia metal-ligante (TCML, $d \rightarrow \pi^*$) tales como $d(\text{Ru(II)} \rightarrow \text{N}_{\text{bzim}})$, $d(\text{Ru(II)} \rightarrow (\text{PPh}_3))$ y $(d\text{Ru(II)} \rightarrow \text{N}_{\text{amina}})$. En la transición (TCLM o TCML) ambos procesos donan electrones del orbital σ del ligante a un orbital d del metal y una donación simultánea de un orbital d lleno a un orbital antienlazante π^* del ligante, promoviendo entre sí las bandas visibles.

Para $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ y $[\text{RuL}^3\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, el comportamiento del espectro electrónico fue similar al observado para $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$. Por ejemplo, para $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ la banda visible (624 nm) en CH_2Cl_2 o (635 nm) en metanol se movió a 605 nm en acetonitrilo, indicando que este complejo tiene efecto disolvente.

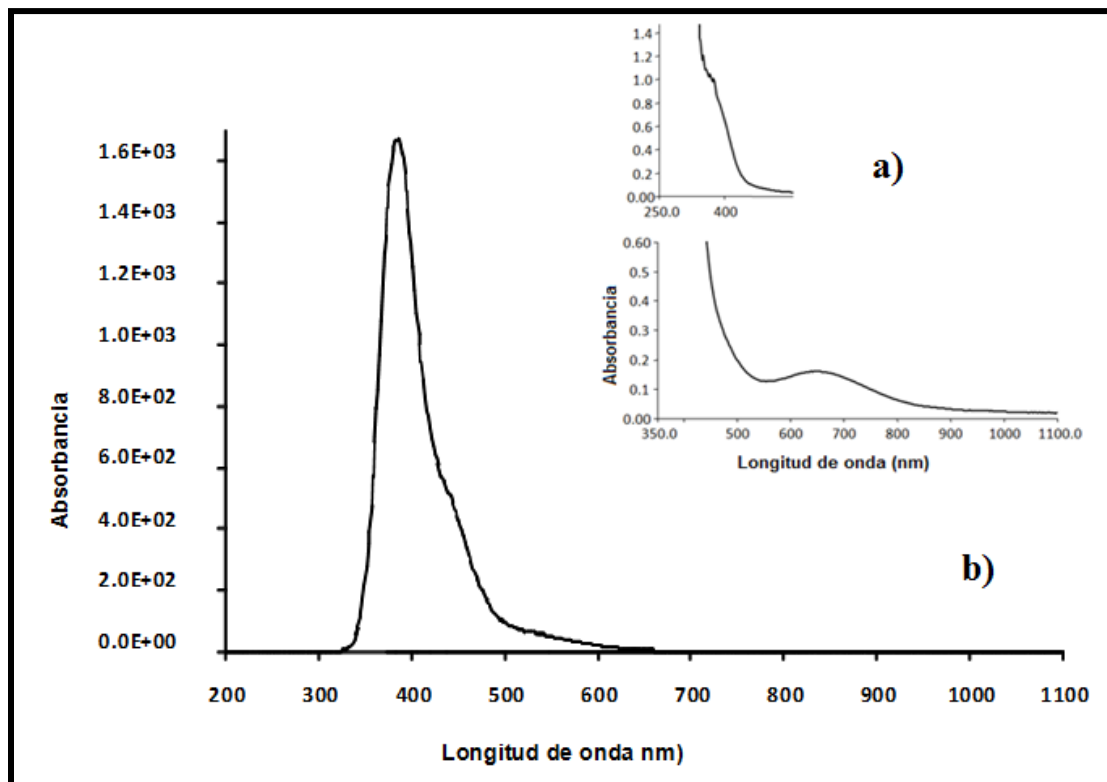


Figura 5.3. $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$: **a)** Espectro de absorción experimental en metanol (1.0×10^{-3} M, a 25°C); **b)** espectro calculado en fase gaseosa.

Así mismo, se observó el efecto disolvente para $[\text{RuL}^3\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$, el espectro de absorción medido en CH_2Cl_2 se desplazó a la región roja (609 nm) comparado al realizado en metanol (606 nm) Figura 5.4.

En un electrodo de carbón vítreo, el comportamiento redox de los ligantes (L^1 , L^2 y L^3) y sus complejos de Ru(II) fueron estudiados por voltamperometría cíclica (VC). El estudio se efectuó en una celda electroquímica compuesta de tres electrodos (Figura 5.5): electrodo de referencia ($\text{Ag}^\circ/\text{AgCl}$), electrodo de trabajo (carbón vítreo) y electrodo auxiliar (Pt°); empleando como disolvente el acetonitrilo (CH_3CN) y al hexafluorofosfato de tetrabutil amonio (NBu_4PF_6), 0.10 M, como electrolito soporte.

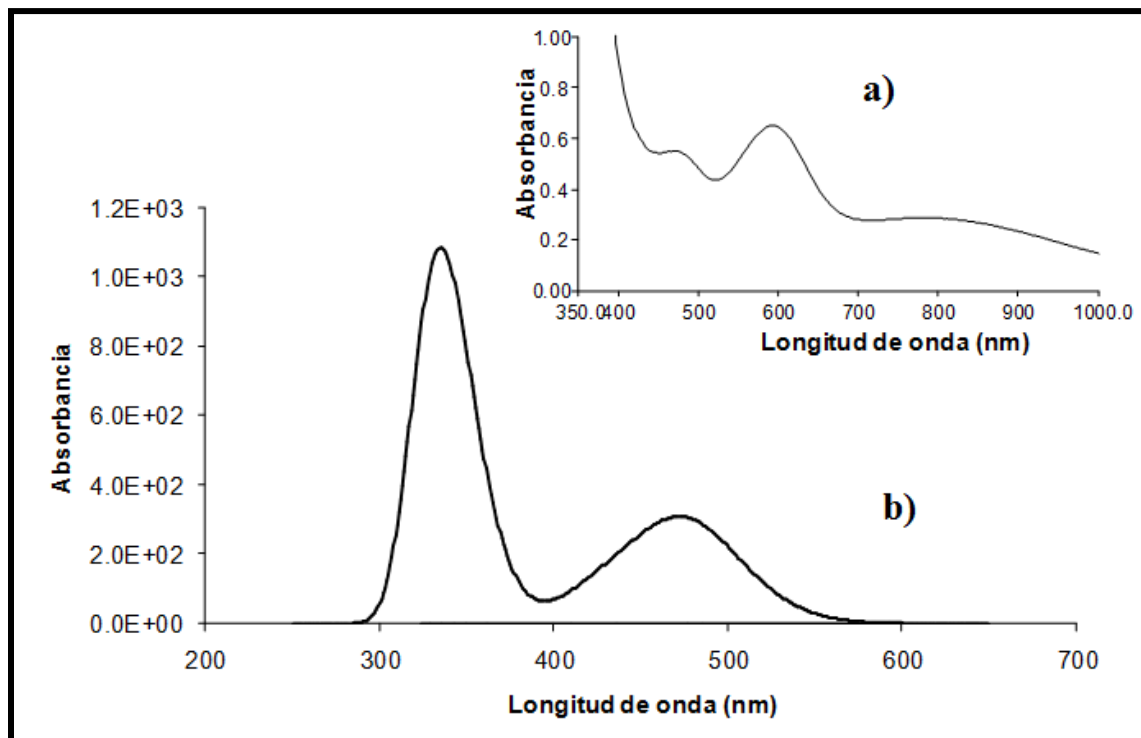


Figura 5.4. $[\text{RuL}^3\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$: **a)** Espectro de absorción experimental en metanol (1.0×10^{-3} M, a 25°C); **b)** espectro calculado en fase gaseosa.

5.1.6. Estudio electroquímico de los ligantes y compuestos de rutenio

En el estudio, barridos anódicos y catódicos de los potenciales de oxidación y reducción se incrementaron cuando las velocidades de barrido se fueron aumentando de 25 a 1000 mV/s, debido a las cinéticas heterogéneas de transferencia de electrón del comportamiento no nernsiano [107].

Procesos redox de los ligantes

Los resultados obtenidos de la voltamperometría cíclica para los ligantes L^1 , L^2 y L^3 a (8.14×10^{-3} g, 4.0×10^{-3} M) en acetonitrilo se muestran en la Tabla 5.4 y la estabilidad de los picos fue confirmada mediante el escaneo de los voltamperogramas realizados a barrido potencial en sentido positivo ($E_{+\lambda}$) como a barrido en sentido negativo ($E_{-\lambda}$).

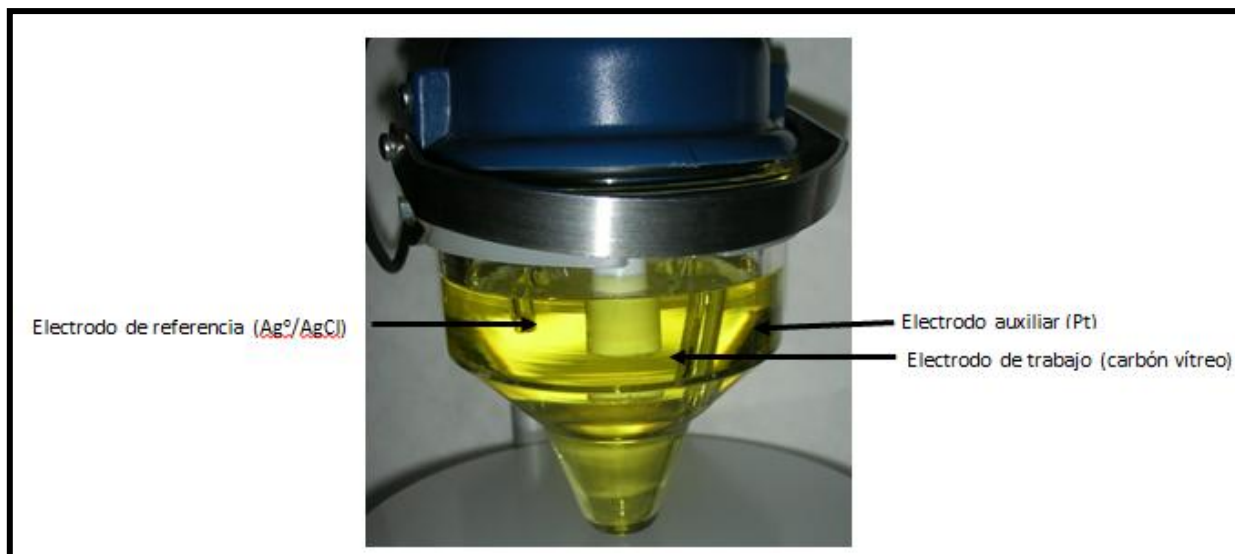


Figura 5.5. Celda electroquímica con configuración de tres electrodos

Para L^1 , en el voltamperograma realizado en sentido negativo un prominente pico irreversible fue observado (I_A) a potencial de oxidación de 2.06 V, indicando que un producto se formó durante el proceso de oxidación. Cuando el voltamperograma se realizó de forma reversa (sentido negativo) no se observaron picos catódicos irreversibles. La estabilidad de la señal anódica fue registrada cuando el barrido se realizó a potenciales de inversión variable ($E_{+\lambda}$ y $E_{-\lambda}$) confirmándose que L^1 produce un producto de oxidación estable.

Como los ligantes L^2 y L^3 son estructuralmente semejantes a L^1 sus voltamperogramas son muy similares, lo que significó que sus productos de oxidación también fueron estables.

Procesos redox de los compuestos de rutenio(II)

El comportamiento electroquímico de los complejos (8.6×10^{-3} g, 2.0 mM) fue realizado en acetonitrilo empleando como electrolito soporte al Bu_4NPF_6 , 0.10 M. Los datos electroquímicos son presentados en la Tabla 5.4. Los valores de las parejas redox Ru(II)/Ru(III) fueron obtenidos en el intervalo de potenciales de oxidación y reducción de +2.0 a -2.0 V. Mostrando que el complejo $[RuL^1Cl(PPh_3)]^+$ (Figura 5.6a) exhibe un comportamiento redox reversible, es decir; un pico de oxidación a 0.87 V y su correspondiente pico de reducción a 0.81 V, asignándolo al metal central de la pareja redox Ru(II)/Ru(III); por lo tanto, la separación pico a pico de la diferencia de potencial (ΔE) fue de 0.060 V

que corresponde al sistema reversible; además, la corriente del pico anódico (i_{pa}) es al menos igual a la corriente del pico catódico (i_{pc}). La naturaleza de la transferencia de un electrón de esta oxidación se estableció al comparar la altura de la corriente con la del electrodo estándar usado (Ag^0 - $AgCl$) bajo la misma condición experimental.

Tabla 5.4. Datos electroquímicos de los ligantes y complejos a 25 °C.

<i>Ligantes</i>	<i>Solventes</i>	E_{pa} (V)
L^1	MeCN	2.06(I _A)
L^2	MeCN	1.67(I _A)
L^3	MeCN	1.44(I _A)

<i>Complejos</i>	<i>Solventes</i>	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (V)	$E_{1/2}$ (V)	(I_{pa}/I_{pc})
[RuL ¹ Cl(PPh ₃)Cl]	MeCN	0.87(I _A)	0.81(I _C)	0.060	0.840	1.12
		1.26(II _A)	1.09(II _C)	0.170	1.175	1.84
		1.61(III _A)	1.42(III _C)	0.181	1.518	-
[RuL ² Cl(PPh ₃)Cl]	MeCN	0.24(I' _A)	0.02(I' _C)	0.222	0.132	1.05
		0.68(I _A)	0.61(I _C)	0.070	0.645	1.03
		1.31(II _A)	1.06(II _C)	0.257	1.186	-
[RuL ³ Cl(PPh ₃)Cl]	MeCN	1.69(III _A)	1.19(III _C)	0.501	1.444	-
		0.58(I _A)	0.52(I _C)	0.060	0.550	-
		1.03(II _A)	-	0.108	0.971	-
		1.53(III _A)	1.26(III _C)	0.273	1.395	-

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}, E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2 \text{ y } (I_{pa}/I_{pc}) = (I_{pa})_o/(I_{pc}) + 0.485 * (I_{sp})_o/(I_{pc}) + 0.086$$

El potencial de media onda ($E_{1/2}$) del complejo fue de 0.84 V. El complejo mostró una segunda respuesta oxidativa en el intervalo de potencial de 1.26 V con su correspondiente pico de reducción a 1.09 V, siendo atribuido a la formación de una nueva especie debido a la interacción del solvente con el metal central coordinado. Las señales de oxidación y reducción identificadas a $E_{pa}=1.61$ V y $E_{pc}=1.42$ V fueron asignadas al pico oxidativo irreversible del ligante. Por lo tanto, los voltamperogramas realizados a diferentes velocidades de barrido (0.025 a 1.000 V), mostraron que los desplazamientos anódicos y catódicos de las ondas de reducción y oxidación se incrementaron, debido a las cinéticas heterogéneas de transferencia de un electrón del comportamiento no Nernsiano [107]; en el estudio, el pico de potencial catódico (II_C, 1.09 V) que no fue posible observar a una velocidad de barrido de 0.1 V, se observó a una velocidad de barrido más alta de 1.0 V, Figura (5.6a). Esto es una evidente interacción del efecto solvente con el metal central coordinado, formando una nueva especie en el compuesto en estudio.

Para el caso del $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$, el proceso reversible Ru(III)/Ru(II) fue detectado a un potencial de 0.648 V, el cual fue más bajo que el potencial observado para el complejo $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ (Figura 5.6b); este comportamiento se esperaba realmente para el compuesto $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ debido a que el ligante coordinado al metal central (rutenio) presenta un mayor carácter de donación de electrones σ por estar formado por un grupo OH, mientras que para el complejo $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$, como está coordinado a tres grupos benzimidazoles presenta un mayor carácter de donación de electrones π y acepta la retrodonación alrededor del ion Ru(II), resultando potenciales más altos 0.840 V comparado al potencial observado para $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$. Los ligantes benzimidazoles son buenos donadores de electrones (σ) pero también buenos donadores de electrones (π), lo que significa que hay una cierta deslocalización de los electrones 4d fuera del centro del ion rutenio en el benzimidazol; esto significa que hay una estabilización con el estado de oxidación del rutenio(III) con respecto al estado de oxidación del rutenio(II) formando al proceso de oxidación más fácil. Además, dos potenciales anódicos irreversibles correspondientes al ligante fueron observados para $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$, esto se debe a dos tipos de sitios de coordinación Ru-O y Ru-N presentes en el ligante. Sin embargo a una velocidad de barrido de 1000 mV, la interacción del efecto solvente con el Ru-coordinado se observó también a un potencial de 0.24 V y su correspondiente potencial catódico fue observado a 0.02 V. Sin embargo, a velocidades de barrido más bajas, este pico de interacción desaparece totalmente.

Para $[\text{RuL}^3\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$, donde dos nitrógenos amina y dos nitrógenos benzimidazoles están involucrados en la esfera de coordinación con el ion Ru(II), resultó un potencial más bajo (0.548 V) correspondiente a la pareja redox Ru(III)/Ru(II) comparado a los otros complejos (Tabla 5.4, Figura 6c). Para el ligante coordinado tres potenciales de oxidación irreversibles fueron observados a 0.38, 0.82 y 1.44 V debido a las dos aminas presentes en el ligante. Los nitrógenos amina son buenos donadores de electrones σ de manera que tiene un efecto inductivo de atraer electrones hacia el centro del metal rutenio(II), consecuentemente, lo que dificulta la oxidación del estado de oxidación del rutenio(II) a rutenio(III). Por lo tanto, potenciales más negativos fueron observados. Reducciones características del ligante central fueron observadas también en los complejos. El ligante benzimidazol se reduce más rápidamente que los ligantes que contienen grupos OH ó aminas, debido a que los benzimidazoles poseen orbital de antienlace (π^*) en la capa de más baja energía. Por lo tanto, los sitios de aceptación de electrones π se localizan en la parte del ligante benzimidazol. Esto hace que algún proceso electroquímico y

fotoquímico involucre a sus orbitales sensibles con su entorno. Los valores de los potenciales de media onda ($E_{1/2}$) de los complejos de rutenio fueron consistentes con los valores de otros complejos reportados previamente en la literatura [108-111].

Además, se analizaron las propiedades de inhibición de la corrosión del N,N'-bis(benzimidazole-2-il-etil)etilendiamina (L^3) por estudios electroquímicos (curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica). Los datos de impedancia y polarización muestran que el ligante L^3 es un buen inhibidor de superficies metálicas. Por ejemplo, la capacidad de carga de la interface del electrodo con la solución de L^3 afecta el tiempo de carga/descarga de la interfaz, facilitando la formación de la capa de adsorción sobre la superficie del hierro [112].

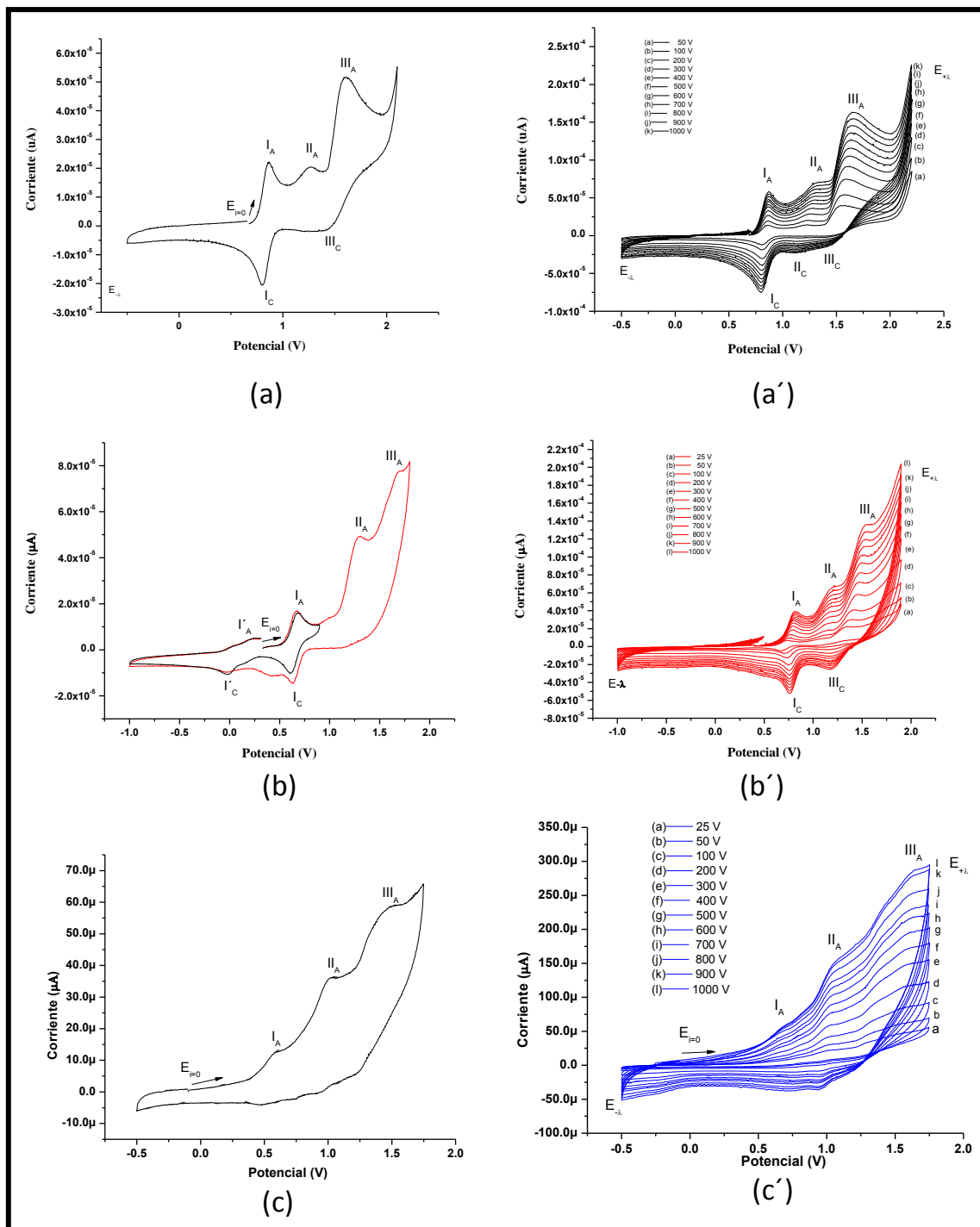


Figura 5.6. Voltamperogramas de los compuestos de rutenio (2.0×10^{-3} M), a 25° C, electrolito soporte (NBu_4PF_6 , 0.1 M). (a) $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$: i) velocidad de barrido de (0.1 Vs^{-1}), ii) diferentes velocidades de barrido (0.050 a 1.0 Vs^{-1}); (b) $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$: i) velocidad de barrido de (0.1 Vs^{-1}), ii) diferentes velocidades de barrido (0.025 a 1.0 Vs^{-1}) y (c) $[\text{RuL}^3\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$: i) velocidad de barrido de (0.1 Vs^{-1}), ii) diferentes velocidades de barrido (0.025 a 1.0 Vs^{-1})

Importancia de los complejos

Los resultados obtenidos de los estudios electrónicos y redox confirman la formación y estabilidad de los compuestos de rutenio (II) para probar la posible reactividad con los compuestos fenólicos. Su empleo como activador en la oxidación es un enfoque atractivo para la mineralización de contaminantes tóxicos generados en la mayoría de los procesos industriales como las refinerías, petroquímicas, farmacéuticas, resinas. La eliminación de los fenoles de las aguas residuales es de gran importancia por su gran impacto que estos generan en el ambiente [113, 114]. Desde 1960 diversos iones metálicos y sus complejos se han utilizado ampliamente en la oxidación selectiva de compuestos orgánicos tóxicos y recalcitrantes, sin embargo, sus aplicaciones solo tienen efectos a pH bajos (2.0 a 4.0). Por consiguiente, un sistema catalizado cuidadosamente con estos complejos de rutenio sería capaz de realizar la química no selectiva y superar estos obstáculos, con las ventajas de utilizar menores cantidades de catalizador y oxidante en condiciones ambientales.

5.2 Diseño de experimentos

El diseño de experimentos es la aplicación del método científico para generar conocimiento acerca de un sistema o proceso, mediante la planeación y realización de un conjunto de pruebas experimentales [115] para identificar y cuantificar los efectos de las variables (concentración, temperatura, tiempo, presión y efecto solvente). Esta aplicación se ha ido consolidando como un conjunto de técnicas estadísticas y de ingeniería, que permiten entender mejor el comportamiento del proceso. Actualmente, se usan en la industria electrónica y de semiconductores, la agricultura, la mercadotecnia, la medicina, etc., sobre el mejoramiento de procesos [116]. El sistema tradicional experimental de estudiar un solo factor a la vez, requiere de muchos experimentos y tiempo, además, es difícil con este sistema, encontrar un óptimo verdadero, dado la falta de estudiar las interacciones entre los factores que describen al proceso [115, 116]. Por lo que empleando la metodología de los Diseños de experimentos se pueden reducir los números de experimentos necesarios, estudiar el efecto de las interacciones entre los factores de diseño sobre una variable de respuesta, reducir el tiempo para la realización experimental global, disminuir los costos y los recursos materiales. Esta estrategia deriva la modelación estadística de un sistema para determinar los efectos e interacción de cada una de las variables que explican el comportamiento real del proceso [115, 116].

La variable de respuesta permite conocer el efecto o los resultados de cada prueba experimental; por tanto, pueden ser variables de respuesta las características de la calidad de un producto y/o variables que miden el desempeño de un proceso, siendo el objetivo de muchos estudios experimentales el encontrar la forma de optimizar o mejorar la variable de respuesta. Los factores de diseño son las variables que se investigan en el experimento, en relación a cómo influyen o afectan a la variable de respuesta, por lo que debe considerarse aquellos que puedan ser controlables durante la experimentación [115]. Para estudiar la manera en que influye cada factor sobre la variable de respuesta es necesario al menos elegir dos niveles de prueba (valores numéricos diferentes) para cada uno de los factores involucrados; así, las posibles combinaciones de los niveles de los factores que pueden formarse se denomina matriz de diseño, representando a los puntos experimentales, pruebas o tratamientos a realizar.

La representación gráfica del modelo obtenido mediante un diseño de experimento se denomina superficie de respuesta, la cual describe el comportamiento de la variable respuesta en cada punto de la región experimental estudiada. La metodología de superficie de respuesta (MSR) ha sido una herramienta útil para modelar y analizar problemas en que una respuesta de interés está influenciada por múltiples variables. La optimización de las condiciones experimentales mediante el diseño de experimentos y la metodología de superficie de respuesta, ha sido ampliamente utilizada en diversos procesos de ingeniería ambiental [117] y tratamiento de aguas residuales [118], entre otros. A pesar de que existen diversas técnicas para desarrollar el diseño de experimentos, para el estudio de la degradación de fenoles por la reacción modificada de Fenton basada en compuestos de rutenio, se seleccionó al diseño factorial 2^k , donde el exponente k se refiere al número de factores de un experimento y la base 2, se refiere a los distintos niveles de cada una de esas variables. Con este diseño se busca determinar el efecto individual de cada variable (pH, $[H_2O_2]$ y concentración $[RuL^1Cl(PPh_3)]^+$) y sus interacciones para encontrar las condiciones adecuadas que empleen la mínima dosis de reactivos que den alta eficiencia en la oxidación de los fenoles [119]. Para la degradación del fenol por la reacción de Fenton, se han reportado tres factores los que determinan la eficiencia de la reacción (concentración del catalizador o activador, concentración del oxidante y valor del pH). En el experimento, se identifica y cuantifica el efecto de cada factor que está involucrado en el proceso en su nivel mínimo (-) y máximo (+) para después variar a cada factor en su intervalo al mantener constantes los factores restantes en el nivel base.

Con base en lo anterior, varios experimentos se realizaron para establecer las condiciones de reacción de la degradación de los compuestos fenólicos (Fenol, 4-clorofenol y 2,4,6-triclorofenol) mediante la reacción modificada de Fenton utilizando compuestos de rutenio, (Tabla 5.5) y se realizaron a diferentes concentraciones de $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$, variando el valor de pH.

Tabla 5.5. Pruebas experimentales: Identificación de las variables reales para la degradación de compuestos fenólicos (1.0×10^{-3} M) usando la reacción de Fenton basada en compuestos de rutenio (II)

Fenol [M]	$[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ (mM)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)	pH	% de remoción (30 minutos)	% de remoción total (150 minutos)
1.0×10^{-3}	1.40×10^{-3}	2.94×10^2	4.0	55.7	75.1
			7.0	79.0	97.0
			9.0	82.0	97.4
		4.90×10^2	4.0	77.0	96.6
			7.0	78.0	99.0
			9.0	84.5	98.8
1.0×10^{-3}	2.29×10^{-3}	2.94×10^2	4.0	64.5	94.0
			7.0	70.8	95.8
			9.0	73.3	94.5
		4.90×10^2	4.0	87.0	98.9
			7.0	74.0	96.5
			9.0	77.1	98.5
1.0×10^{-3}	5.80×10^{-3}	2.94×10^2	4.0	74.5	98.1
			7.0	48.8	88.4
			9.0	50.5	90.2
		4.90×10^2	4.0	78.9	98.9
			9.0	67.5	98.3
1.0×10^{-3}	1.18×10^{-2}	2.94×10^2	4.0	76.5	98.1
		4.90×10^2	4.0	77.6	99.2

Los resultados obtenidos indican que la remoción del fenol (1.0×10^{-3} M) fue alta a 30 minutos de reacción. Por ejemplo, primero se hizo reaccionar $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ (1.40×10^{-3} mM), $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (2.94×10^2 mM) a un pH de 4.0, observando que la eficiencia de remoción del fenol fue del 55.7%; sin embargo, en las mismas condiciones de reacción, pero aumentando el valor de pH a 9.0, la oxidación del fenol aumentó a 82.0 %.

Por otro lado, cuando se cambió la concentración del $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de (2.94×10^2 mM a 4.90×10^2 mM), manteniendo constante la concentración del $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ (1.40×10^{-3} mM) y pH (4.0), se observó que el porcentaje de remoción del fenol aumentó a 77.0 %, mientras que a pH=9.0 se incrementó a 84.5%, favoreciendo mejor la degradación del fenol en comparación a la primera mezcla de reacción probada. Las condiciones de reacción anteriores, se realizaron también a pH neutro (7.0), no se observaron cambios de degradación significativos aunque los

porcentajes de mineralización son altos (78.0 a 79.0%). Posteriormente, se realizaron más pruebas experimentales aumentando la concentración de $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ de $(1.40 \times 10^{-3} \text{ mM a } 2.29 \times 10^{-3} \text{ mM})$ ó $5.80 \times 10^{-3} \text{ mM}$ ó $(1.18 \times 10^{-2} \text{ mM})$ con concentración de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ $(2.94 \times 10^2 \text{ mM})$ y $(4.90 \times 10^2 \text{ mM})$ y pH (4.0 y 9.0), los resultados obtenidos muestran que la oxidación del fenol aumentó ligeramente a 64.0% a una concentración de $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ $(2.29 \times 10^{-3} \text{ mM})$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ $(2.94 \times 10^2 \text{ mM})$ y pH (4.0), mientras que ha pH de 9.0, misma concentración del complejo de rutenio $(1.40 \times 10^{-3} \text{ mM})$ y aumentando la concentración de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de $(2.94 \times 10^2 \text{ a } 4.90 \times 10^2 \text{ mM})$, la eficiencia de degradación disminuyó del 82.0% al 77.1% en comparación a la primera prueba experimental realizada (Tabla 5.5). Observaciones similares fueron encontradas al aumentar la concentración del $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ de $(1.40 \times 10^{-3} \text{ a } 5.80 \times 10^{-3} \text{ mM})$ ó $(1.18 \times 10^{-2} \text{ mM})$ donde las eficiencias de degradación del fenol fueron disminuyendo a 30 minutos de reacción (Tabla 5.5, fila 3). En los experimentos realizados, se observó que con 150 minutos de reacción se llevó a cabo la remoción total del fenol. Demostrando que la reacción modificada de Fenton funciona mejor que Fenton convencional la cual es eficiente a pH limitado, sin embargo, la reacción modificada de Fenton, trabaja en un amplio intervalo de pH (4.0 a 9.0).

Los compuestos de rutenio en presencia de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ pueden producir oxidantes como el radical $\cdot\text{OH}$, y rutilo ($\text{O}=\text{Ru}$) ambos conocidos como oxidantes fuertes [120]. Además, los potenciales de oxidación de las especies oxo-rutenio son más positivos que las especies de los complejos oxo-hierro (Tabla 1.2 capítulo I). La Tabla 5.6 muestra que la relación $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+ / [\text{H}_2\text{O}_2]$ se pueden emplear para oxidar diferentes fenoles como se indica en las condiciones siguientes: $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ $[1.40 \times 10^{-3} \text{ mM a } 2.29 \times 10^{-3} \text{ mM}]$; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ $[2.94 \times 10^2 \text{ mM a } 4.90 \times 10^2 \text{ mM}]$ en un intervalo de pH (4.0 a 9.0), para llevar a cabo la reacción de degradación empleando el diseño de experimentos y mineralizar el fenol ($1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$), 4-clorofenol ($1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$) y 2,4,6-triclorofenol ($1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$) en forma individual.

Para evaluar la degradación de fenoles se seleccionó al diseño de experimento factorial tipo 2^k , con el fin de reducir el número de experimentos y determinar el efecto individual de las variables ($[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ y pH) y sus interacciones [119].

Tabla 5.6. Variables reales con sus respectivos niveles: mínimos y máximos

Variables Reales [mM]	Niveles	
	Mín (x_i)	Máx (x_f)
$[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$	1.40×10^{-3}	2.29×10^{-3}
$[\text{H}_2\text{O}_2]$	2.94×10^2	4.90×10^2
pH	4.0	9.0

$X_1 = [\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$, $X_2 = [\text{H}_2\text{O}_2]$, $X_3 = \text{pH}$

La relación másica (Tabla 5.7) muestra la degradación de los sustratos fenólicos por diferentes condiciones del complejo $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+ / [\text{H}_2\text{O}_2]$. En ella se explican ocho mecanismos de reacción propuestos para estudiar la reacción de oxidación más adecuada.

Con este diseño de experimento estudiamos los siguientes aspectos: a) el efecto individual de cada factor ($[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$, pH y sus interacciones en el proceso de degradación de tres compuestos fenólicos y, b) las mejores condiciones operación del sistema para llevar a cabo la reacción de oxidación por el empleo de complejos de rutenio (II).

5.2.1 Análisis estadísticos de la oxidación de fenoles

Los resultados de la oxidación de los fenoles (fenol, 4-clorofenol y 2,4,6-triclorofenol) empleando compuestos de rutenio, se promediaron y resumieron en una matriz de coeficientes de contrastes y/o algoritmo de Yates, y el análisis de los efectos de cada una de las variables y sus interacciones se realizaron por análisis de varianza ANOVA y superficie de respuesta. Los datos (Tabla 5.8) muestran el promedio de las diferentes repeticiones de cada uno de los experimentos que se realizó por triplicado para garantizar la reproducibilidad y minimizar los errores. Después de analizar los resultados se encontraron altos porcentajes de remoción de los fenoles por su oxidación por el uso de la reacción de Fenton basada en rutenio.

5. Resultados y Discusión

Tabla 5.7. Relación másica aplicada al diseño de experimento 2^k : degradación de compuestos fenólicos por $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+ / [\text{H}_2\text{O}_2]$.

No. Exp.	Sustrato orgánico	$[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ [mM]	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ [mM]	pH	Tiempo de degradación (min)	Relación másica Fenol: $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+ : [\text{H}_2\text{O}_2]$
[Fenol] [M]						
1	1.0×10^{-3}	1.40×10^{-3}	2.94×10^2	4.0	15.0	77.0:1.0:41.0
2	1.0×10^{-3}	2.29×10^{-3}	2.94×10^2	4.0	15.0	39.0:1.0:21.0
3	1.0×10^{-3}	1.40×10^{-3}	4.90×10^2	4.0	15.0	77.0:1.0:68.0
4	1.0×10^{-3}	2.29×10^{-3}	4.90×10^2	4.0	15.0	39.0:1.0:34.0
5	1.0×10^{-3}	1.40×10^{-3}	2.94×10^2	9.0	15.0	77.0:1.0:41.0
6	1.0×10^{-3}	2.29×10^{-3}	2.94×10^2	9.0	15.0	38.0:1.0:21.0
7	1.0×10^{-3}	1.40×10^{-3}	4.90×10^2	9.0	15.0	77.0:1.0:68.0
8	1.0×10^{-3}	2.29×10^{-3}	4.90×10^2	9.0	15.0	39.0:1.0:34.0
[4-clorofenol] [M]						
1	1.0×10^{-3}	1.40×10^{-3}	2.94×10^2	4.0	15.0	106.0:1.0:41.0
2	1.0×10^{-3}	2.29×10^{-3}	2.94×10^2	4.0	15.0	53.0:1.0:21.0
3	1.0×10^{-3}	1.40×10^{-3}	4.90×10^2	4.0	15.0	106.0:1.0:68.0
4	1.0×10^{-3}	2.29×10^{-3}	4.90×10^2	4.0	15.0	53.0:1.0:34.0
5	1.0×10^{-3}	1.40×10^{-3}	2.94×10^2	9.0	15.0	106.0:1.0:41.0
6	1.0×10^{-3}	2.29×10^{-3}	2.94×10^2	9.0	15.0	53.0:1.0:21.0
7	1.0×10^{-3}	1.40×10^{-3}	4.90×10^2	9.0	15.0	106.0:1.0:68.0
8	1.0×10^{-3}	2.29×10^{-3}	4.90×10^2	9.0	15.0	53.0:1.0:34.0
[2,4,6-triclorofenol] [M]						
1	1.0×10^{-3}	1.40×10^{-3}	2.94×10^2	4.0	15.0	164.0:1.0:41.0
2	1.0×10^{-3}	2.29×10^{-3}	2.94×10^2	4.0	15.0	83.0:1.0:21.0
3	1.0×10^{-3}	1.40×10^{-3}	4.90×10^2	4.0	15.0	164.0:1.0:68.0
4	1.0×10^{-3}	2.29×10^{-3}	4.90×10^2	4.0	15.0	83.0:1.0:34.0
5	1.0×10^{-3}	1.40×10^{-3}	2.94×10^2	9.0	15.0	164.0:1.0:41.0
6	1.0×10^{-3}	2.29×10^{-3}	2.94×10^2	9.0	15.0	83.0:1.0:21.0
7	1.0×10^{-3}	1.40×10^{-3}	4.90×10^2	9.0	15.0	164.0:1.0:68.0
8	1.0×10^{-3}	2.29×10^{-3}	4.90×10^2	9.0	15.0	83.0:1.0:34.0

Donde $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ se refiere a los siguientes compuestos: Cloro trifenilfosfina N,N,N-tris(benzimidazol-2il-metil)amina rutenio(II) $[\text{RuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}]\text{Cl}$, Cloro trifenilfosfina N,N-bis(benzimidazol-2il-metil)hidroxiethylamina rutenio(II) $[\text{RuL}^2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]\text{Cl}$ y Cloro trifenilfosfina N,N'-bis (benzimidazol-2il-etil)etilendiamina rutenio(II) $[\text{RuL}^3(\text{PPh}_3)\text{Cl}]\text{Cl}$.

5. Resultados y Discusión

Tabla 5.8. Degradación de fenoles mediante la reacción de Fenton basada en $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+ / [\text{H}_2\text{O}_2] / \text{pH}$

Fenol														
<i>N</i>	Corrida			Variables codificadas			Variables reales			% de remoción			Respuesta	
	<i>I</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>x</i> ₁	<i>x</i> ₂	<i>x</i> ₃	<i>x</i> ₁	<i>x</i> ₂	<i>x</i> ₃	<i>y</i> ₁	<i>y</i> ₂	<i>y</i> ₃	\bar{y}	<i>s</i> ²
1	1	2	3	-	-	-	1.40×10^{-3}	2.94×10^2	4.0	63.67	64.08	63.70	63.82	0.23
2	1	2	3	+	-	-	2.29×10^{-3}	2.94×10^2	4.0	65.20	64.82	58.50	58.54	6.64
3	1	2	3	-	+	-	1.40×10^{-3}	4.90×10^2	4.0	86.00	82.30	83.90	84.07	1.86
4	1	2	3	+	+	-	2.29×10^{-3}	4.90×10^2	4.0	82.30	80.53	81.20	81.34	0.89
5	1	2	3	-	-	+	1.40×10^{-3}	2.94×10^2	9.0	54.35	55.75	54.90	55.00	0.71
6	1	2	3	+	-	+	2.29×10^{-3}	2.94×10^2	9.0	73.46	79.11	74.20	74.29	4.78
7	1	2	3	-	+	+	1.40×10^{-3}	4.90×10^2	9.0	83.13	83.13	82.90	83.05	0.13
8	1	2	3	+	+	+	2.29×10^{-3}	4.90×10^2	9.0	93.64	84.06	88.60	88.77	4.79
4-clorofenol														
1	1	2	3	-	-	-	1.40×10^{-3}	2.94×10^2	4.0	72.71	73.04	72.73	72.83	0.19
2	1	2	3	+	-	-	2.29×10^{-3}	2.94×10^2	4.0	69.52	70.32	69.55	69.80	0.45
3	1	2	3	-	+	-	1.40×10^{-3}	4.90×10^2	4.0	89.24	88.94	89.27	89.15	0.18
4	1	2	3	+	+	-	2.29×10^{-3}	4.90×10^2	4.0	89.36	89.93	89.39	89.56	0.32
5	1	2	3	-	-	+	1.40×10^{-3}	2.94×10^2	9.0	72.24	71.85	72.27	72.12	0.23
6	1	2	3	+	-	+	2.29×10^{-3}	2.94×10^2	9.0	74.36	73.81	74.81	74.18	0.32
7	1	2	3	-	+	+	1.40×10^{-3}	4.90×10^2	9.0	88.53	89.46	88.55	88.85	0.53
8	1	2	3	+	+	+	2.29×10^{-3}	4.90×10^2	9.0	90.13	90.43	90.15	90.24	0.17
2,4,6-triclorofenol														
1	1	2	3	-	-	-	1.40×10^{-3}	2.94×10^2	4.0	50.91	47.89	49.40	49.42	1.51
2	1	2	3	+	-	-	2.29×10^{-3}	2.94×10^2	4.0	47.83	47.50	47.67	47.70	0.18
3	1	2	3	-	+	-	1.4×10^{-3}	4.90×10^2	4.0	83.13	87.15	85.14	85.17	2.01
4	1	2	3	+	+	-	2.29×10^{-3}	4.90×10^2	4.0	96.17	95.00	95.59	95.62	0.59
5	1	2	3	-	-	+	1.4×10^{-3}	2.94×10^2	9.0	62.76	63.50	63.13	63.16	0.37
6	1	2	3	+	-	+	2.29×10^{-3}	2.94×10^2	9.0	58.79	61.54	60.17	60.20	1.38
7	1	2	3	-	+	+	1.40×10^{-3}	4.90×10^2	9.0	93.10	94.50	93.80	93.83	0.70
8	1	2	3	+	+	+	2.29×10^{-3}	4.90×10^2	9.0	92.25	93.56	92.91	92.93	0.66

Tabla 5.9. Degradación del fenol (1.0×10^{-3} M) con $[\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ **Fenol**

N	Corrida			Variables codificadas			Variables reales			% de remoción			Respuesta	
	1	2	3	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	\bar{y}	s^2
1	1	2	3	-	-	-	1.40×10^{-3}	2.94×10^2	4.0	50.6	51.86	51.23	51.23	0.89
2	1	2	3	+	-	-	2.29×10^{-3}	2.94×10^2	4.0	40.27	42.45	41.36	41.36	1.54
3	1	2	3	-	+	-	1.40×10^{-3}	4.90×10^2	4.0	75.04	76.52	75.78	75.78	1.05
4	1	2	3	+	+	-	2.29×10^{-3}	4.90×10^2	4.0	67.06	70.84	68.95	68.95	2.67
5	1	2	3	-	-	+	1.40×10^{-3}	2.94×10^2	9.0	10.35	12.67	11.51	11.51	1.64
6	1	2	3	+	-	+	2.29×10^{-3}	2.94×10^2	9.0	27.75	31.07	29.41	29.41	2.35
7	1	2	3	-	+	+	1.40×10^{-3}	4.90×10^2	9.0	69.14	71.3	70.22	70.22	1.53
8	1	2	3	+	+	+	2.29×10^{-3}	4.90×10^2	9.0	74.54	76.63	75.59	75.59	1.48

5.2.1.1 Cálculo de los efectos de cada una de las variables y su interacción.

El cálculo de los efectos de las variables y su interacción, se obtuvo usando el método de coeficientes de contraste o algoritmo de Yates, empleando la matriz de diseño de experimentos factorial 2^k . La evaluación de la influencia de las variables en la remoción final de los fenoles se realizó por software computacional (Mathematica 7 o Design-Expert) [121, 122]. Los efectos reales de los fenoles oxidados presentados en las Tablas 5.8 y 5.9, se calcularon para cada una de las variables. El análisis de resultados se realizó: a) por análisis de la varianza (ANOVA) para elegir aquellos factores que verdaderamente afectan el comportamiento del sistema y b) para desarrollar el modelo matemático que se aproxime a las mejores condiciones de degradación de los fenoles.

La ecuación 5.1, Figura 5.7, muestra la forma detallada para calcular los valores de los efectos de cada una de las variables y su interacción.

$$\text{Efecto: } \frac{\text{Contraste}}{n 2^{k-1}} \quad 5.1$$

En donde n =número de réplicas del experimento, k =número de variables analizadas (en el presente trabajo $n=3$ y $k=3$) y el contraste, es la diferencia en los resultados obtenidos cuando cada uno de los tratamientos es utilizado en su nivel alto (+) o bajo (-).

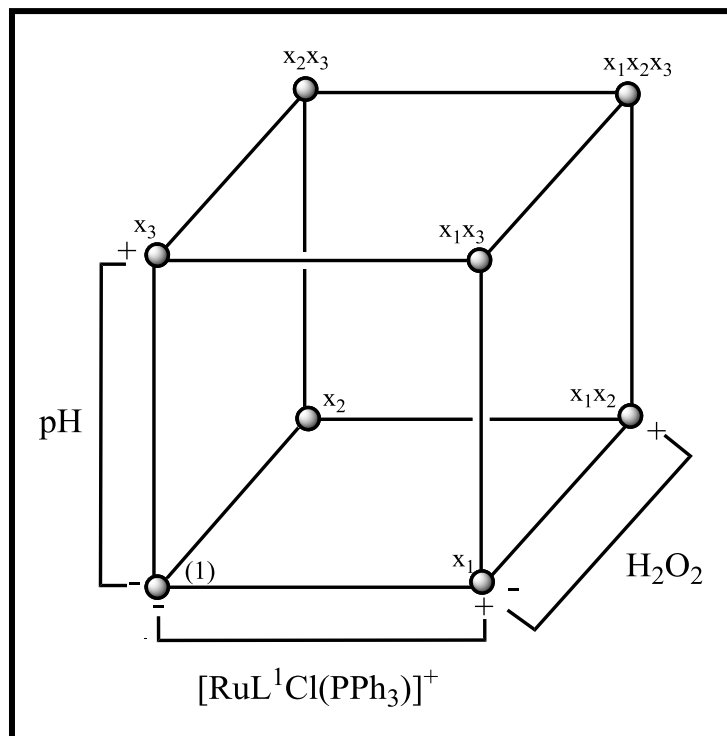


Figura 5.7. Cálculos de los efectos. Diseño 2^3 para los experimentos de la oxidación de fenoles

Por ejemplo, en el contraste X_1 , se sumaron todos aquellos tratamientos en los que la variable “ X_1 ” se encuentre en un nivel alto: x_1 , x_1x_2 , x_1x_3 y $x_1x_2x_3$ y se le restaron los tratamientos en donde la variable “ X_1 ” se encuentra en un nivel bajo: (1), x_2 , x_3 , y x_2x_3 , ecuación 5.2 aplicada a los resultados mostrados en las Tablas 5.10 y 5.11, de forma similar se calcularon los valores de los efectos de las variables “ X_2 ”, “ X_3 ” y sus interacciones para cada uno de los fenoles oxidados por el uso de compuestos de rutenio, ecuaciones de la 5.2 a la 5.8.

$$\text{Efecto } X_1 = \frac{[x_1 + x_1x_2 + x_1x_3 + x_1x_2x_3 - (1) - x_2 - x_3 - x_2x_3]}{n 2^{k-1}} \quad 5.2$$

$$\text{Efecto } X_2 = \frac{[x_2 + x_1x_2 + x_2x_3 + x_1x_2x_3 - (1) - x_1 - x_3 - x_1x_3]}{n 2^{k-1}} \quad 5.3$$

$$\text{Efecto } X_3 = \frac{[x_3 + x_1x_3 + x_2x_3 + x_1x_2x_3 - (1) - x_1 - x_2 - x_1x_2]}{n 2^{k-1}} \quad 5.4$$

$$\text{Efecto } X_{12} = \frac{[x_1x_2 - x_1 - x_2 + (1) + x_1x_2x_3 - x_2x_3 - x_1x_3 + x_3]}{n 2^{k-1}} \quad 5.5$$

$$\text{Efecto } X_{13} = \frac{[(1) - x_1 + x_2 - x_1x_2 - x_3 + x_1x_3 - x_2x_3 + x_1x_2x_3]}{n 2^{k-1}} \quad 5.6$$

$$\text{Efecto } X_{23} = \frac{[(I)+x_1-x_2-x_1x_2-x_3-x_1x_3+x_2x_3+x_1x_2x_3]}{n 2^{k-1}} \quad 5.7$$

$$\text{Efecto } X_{123} = \frac{[x_1x_2x_3-x_2x_3-x_1x_3+x_3-x_1x_2+x_2+x_1-(I)]}{n 2^{k-1}} \quad 5.8$$

Sin embargo, para valores altos de k , calcular las interacciones por coeficiente de contraste, es muy complicado y laborioso, por lo tanto, puede usarse un método alternativo como $X_iX_j\dots X_k = (X_1 \pm i)(X_2 \pm j)\dots(K \pm k)$, donde un signo negativo dentro del paréntesis significa que el factor está incluido en el efecto y un signo positivo si el factor no está incluido. Por ejemplo, en el contraste de la interacción X_{12} , su valor se determinó expandiendo el miembro derecho del contraste, ecuación 5.9

$$\text{Contraste } X_{12} = (X_1-1)(X_2-1)(X_3+1) \quad 5.9$$

$$\text{Contraste } X_{12} = [x_1x_2x_3 + x_1x_2 + x_3 + (1) - x_1x_3 - x_2x_3 - x_1 - x_2]$$

Para el experimento de oxidación de fenoles el modelo de regresión utilizado fue:

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{1,2}x_1x_2 + \beta_{1,3}x_1x_3 + \beta_{2,3}x_2x_3 + \beta_{1,2,3}x_1x_2x_3 + \varepsilon \quad 5.10$$

Donde x_1 es una variable codificada que representa la concentración de $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$; x_2 corresponde a la cantidad de la concentración de $[\text{H}_2\text{O}_2]$, x_3 al valor de pH y β son los coeficientes de regresión. La transformación de variables naturales a variables codificadas se muestra en las ecuaciones 5.11 a la 5.13.

$$X_1 = \frac{[\text{X}]\text{RuL1Cl}(\text{PPh3}) - \frac{([\text{X}]\text{RuL1Cl}(\text{PPh3})(\text{bajo}) - [\text{X}]\text{RuL1Cl}(\text{PPh3})(\text{alto}))}{2}}{\frac{[\text{X}]\text{RuL1Cl}(\text{PPh3})(\text{alto}) - [\text{X}]\text{RuL1Cl}(\text{PPh3})(\text{bajo})}{2}} \quad 5.11$$

$$x_1 = \frac{[\text{RuL}] - 2.09 \times 10^{-2}}{6.94 \times 10^{-3}} (\text{mM})$$

$$X_2 = \frac{[\text{X}]\text{H2O2} - \frac{([\text{X}]\text{H2O2}(\text{bajo}) - [\text{X}]\text{H2O2}(\text{alto}))}{2}}{\frac{[\text{X}]\text{H2O2}(\text{alto}) - [\text{X}]\text{H2O2}(\text{bajo})}{2}} \quad 5.12$$

$$x_2 = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2] - 392.06}{97.94} (\text{mM})$$

$$X_3 = \frac{\text{pH} - \frac{(\text{pH}(\text{bajo}) - \text{pH}(\text{alto}))}{2}}{\frac{\text{pH}(\text{alto}) - \text{pH}(\text{bajo})}{2}} \quad 5.13$$

$$x_3 = \frac{pH - 6.5}{2.5}$$

Además, se establecieron las condiciones adecuadas para mejorar la reacción de los fenoles con compuestos de rutenio en presencia de peróxido de hidrógeno [H₂O₂]. Los resultados arrojados por el método fueron corroborados posteriormente en forma experimental [123].

Tabla 5.10. Degradación de fenoles mediante la reacción de [RuL¹Cl(PPh₃)]⁺/[H₂O₂]/pH

<i>Fenol</i> <i>Tratamiento/combinación</i>	<i>I</i>	<i>Factores</i>			<i>% de remoción</i>			<i>Respuesta total</i> <i>y_t</i>
		<i>X₁</i>	<i>X₂</i>	<i>X₃</i>	<i>y₁</i>	<i>y₂</i>	<i>y₃</i>	
(1)	1	-1	-1	-1	63.67	64.08	63.70	191.45
x ₁	1	1	-1	-1	65.20	64.82	58.50	188.52
x ₂	1	-1	1	-1	86.00	82.30	83.90	252.20
x ₁ x ₂	1	1	1	-1	82.30	80.53	81.20	244.03
x ₃	1	-1	-1	1	54.35	55.75	54.90	165.00
x ₁ x ₃	1	1	-1	1	73.46	79.11	74.20	226.77
x ₂ x ₃	1	-1	1	1	83.13	83.13	82.90	249.16
x ₁ x ₂ x ₃	1	1	1	1	93.64	84.06	88.60	266.30
<i>4-clorofenol</i>								
(1)	1	-1	-1	-1	72.71	73.04	72.73	218.48
x ₁	1	1	-1	-1	69.52	70.32	69.55	209.39
x ₂	1	-1	1	-1	89.24	88.94	89.27	267.45
x ₁ x ₂	1	1	1	-1	89.36	89.93	89.39	268.68
x ₃	1	-1	-1	1	72.24	71.85	72.27	216.36
x ₁ x ₃	1	1	-1	1	74.36	73.81	74.81	222.98
x ₂ x ₃	1	-1	1	1	88.53	89.46	88.55	266.54
x ₁ x ₂ x ₃	1	1	1	1	90.13	90.43	90.15	270.71
<i>2,4,6-triclorofenol</i>								
(1)	1	-1	-1	-1	50.91	47.89	49.40	148.20
x ₁	1	1	-1	-1	47.83	47.50	47.67	143.00
x ₂	1	-1	1	-1	83.13	87.15	85.14	255.42
x ₁ x ₂	1	1	1	-1	96.17	95.00	95.59	286.76
x ₃	1	-1	-1	1	62.76	63.50	63.13	189.39
x ₁ x ₃	1	1	-1	1	58.79	61.54	60.17	180.50
x ₂ x ₃	1	-1	1	1	93.10	94.50	93.80	281.40
x ₁ x ₂ x ₃	1	1	1	1	92.25	93.56	92.91	278.72

Tabla 5.11. Degradación del fenol mediante la reacción de $[\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]/[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{pH}$

<i>Fenol</i> <i>Tratamiento/combinación</i>	<i>Factores</i>				<i>% de remoción</i>			<i>Respuesta total</i>
	<i>I</i>	<i>X₁</i>	<i>X₂</i>	<i>X₃</i>	<i>y₁</i>	<i>y₂</i>	<i>y₃</i>	<i>y_t</i>
(1)	1	-1	-1	-1	50.60	51.86	51.23	153.69
x ₁	1	1	-1	-1	40.27	42.45	41.36	124.08
x ₂	1	-1	1	-1	75.04	76.52	75.78	227.34
x ₁ x ₂	1	1	1	-1	67.06	70.84	68.95	206.85
x ₃	1	-1	-1	1	10.35	12.67	11.51	34.53
x ₁ x ₃	1	1	-1	1	27.75	31.07	29.41	88.23
x ₂ x ₃	1	-1	1	1	69.14	71.30	70.22	210.66
x ₁ x ₂ x ₃	1	1	1	1	74.54	76.63	75.59	226.76

Los valores de los efectos para las variables X_1 , X_2 , X_3 y sus interacciones X_1X_2 , X_1X_3 , X_2X_3 y $X_1X_2X_3$ en la oxidación del fenol por reacción modificada de Fenton basada en $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ usando coeficientes de contraste, se calcularon usando las ecuaciones 5.2 a la 5.9:

$$\text{Contraste } x_1 = 188.52 + 244.03 + 226.77 + 266.30 - 191.45 - 252.20 - 165.00 - 249.16 = 67.81$$

$$\text{Efecto } X_1 = \frac{\text{Contraste } X_1}{n \cdot 2^{k-1}} = \frac{[67.81]}{3 \cdot 2^2} = \frac{[67.81]}{12} = 5.65$$

Procedimientos similares se usaron para calcular los efectos de X_2 , X_3 y sus interacciones X_1X_2 , X_1X_3 , X_2X_3 y $X_1X_2X_3$, respectivamente.

Estos efectos, se calcularon también por el uso del algoritmo de Yates. Este algoritmo, se aplicó a las remociones promedio una vez que se ordenaron de manera estándar en cada corrida experimental, como se muestra en la Tabla 5.12 columna (\hat{y}). Ordenado el diseño factorial de forma estándar, se procedió a calcular los efectos de las variables y sus interacciones de la siguiente forma. Los primeros cuatro números de la columna (ExI), se obtuvieron sumando los cuatro pares de la columna (\hat{y}) y los otros cuatro números restantes de esa misma columna (Ex_1) se obtuvieron restando el número de arriba al de debajo de cada pareja. De la misma forma que se obtiene la columna (Ex_1), la columna (Ex_2) se obtiene de la columna (Ex_1) y la columna (Ex_3) de la columna (Ex_2).

Similarmente, se realizaron los cálculos de oxidación del 4-clorofenol y 2,4,6-triclorofenol, para determinar los parámetros de diseño de experimento. La Tabla 5.13 y 5.14, muestran los datos de las variables y sus interacciones de la oxidación de fenoles por ambos métodos.

5. Resultados y Discusión

Tabla 5.12. Algoritmo de Yates para el cálculo de los efectos de las variables independientes y su interacción para el fenol oxidado

<i>Algoritmo de Yates</i>														
<i>N</i>	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	\hat{y}	<i>Ex1</i>	<i>Ex2</i>	<i>Ex3</i>	<i>Media</i>	<i>Efectos</i>	<i>Variables</i>
1	-	-	-	+	+	+	-	63.82	122.36	287.77	588.88	8	73.61	(1)
2	+	-	-	-	-	+	+	58.54	165.41	301.11	17.00	4	4.25	x_1
3	-	+	-	-	+	-	+	84.07	129.29	-8.01	85.58	4	21.40	x_2
4	+	+	-	+	-	-	-	81.34	171.82	25.01	-10.82	4	-2.71	x_1*x_2
5	-	-	+	+	-	-	+	55.00	-5.28	43.05	13.34	4	3.34	x_3
6	+	-	+	-	+	-	-	74.29	-2.73	42.53	33.02	4	8.26	x_1*x_3
7	-	+	+	-	-	+	-	83.05	19.29	2.55	-0.97	4	-0.24	x_2*x_3
8	+	+	+	+	+	+	+	88.77	5.72	-13.37	-15.92	4	-3.98	$x_1*x_2*x_3$

Tabla 5.13. Efectos obtenidos por coeficientes de contraste

<i>Compuestos</i>	<i>Sustratos</i>	<i>I</i>	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$
RuCl ₃ xH ₂ O/[H ₂ O ₂]	Fenol	53.01	1.64	39.26	-12.65	-2.37	9.99	13.19	-3.89
	Fenol	74.61	5.65	20.00	2.59	-4.16	7.50	0.62	-3.28
[RuL ¹ Cl(PPh ₃) ⁺]/[H ₂ O ₂]	4-clorofenol	80.86	0.24	17.18	1.05	0.66	1.55	-0.86	-1.06
	2,4,6-triclorofenol	73.47	1.21	36.77	8.05	3.56	-3.14	-5.06	-2.53

Tabla 5.14. Efectos obtenidos por algoritmo estándar de Yates.

<i>Compuestos</i>	<i>Sustratos</i>	<i>I</i>	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$
RuCl ₃ xH ₂ O/[H ₂ O ₂]	Fenol	53.01	1.64	39.26	12.65	-2.22	9.99	13.19	-3.89
	Fenol	73.67	4.24	21.43	3.34	-2.75	8.26	-0.13	-4.03
[RuL ¹ Cl(PPh ₃) ⁺]/[H ₂ O ₂]	4-clorofenol	80.87	0.23	17.27	0.97	0.69	1.43	-0.70	-1.06
	2,4,6-triclorofenol	73.48	1.22	36.77	8.05	3.56	-3.14	-5.06	-2.53

Donde:(I) representa la respuesta del sistema;(x_1 , x_2 y x_3) son las variables independientes (x_1 =(mg/L) [RuL¹Cl(PPh₃)⁺]; x_2 =(mg/L) [H₂O₂] y x_3 =pH).

Los efectos más altos son para X_1 , X_2 , X_3 y la interacción X_1X_3 en el caso del fenol y el 4-clorofenol, mientras que para el 2,4,6-triclorofenol son X_2 , X_3 y la interacción X_2X_3 . Estas observaciones fueron corroboradas estadísticamente por el uso del paquete computacional del programa Design-Expert Plot versión 8.0.6.1 [122]). Para determinar los factores significativos de los tres evaluados (dosis de complejo de rutenio, dosis de H₂O₂ y valor de pH) que inciden sobre la variable de respuesta (% de remoción de fenoles), así como obtener los modelos matemáticos que describen el comportamiento de las variables de respuesta y evaluar estos modelos mediante pruebas estadísticas correspondientes de análisis de varianza (ANOVA) y

coeficiente de correlación (R^2). Finalmente con dicho modelo se calcularon las dosis mínimas de reactivos para la máxima oxidación de fenoles por Fenton modificada.

El análisis se realizó construyendo una gráfica de probabilidad normal contra los efectos principales de cada una de las variables y su interacción. De la gráfica se seleccionaron, aquellos valores que no caen sobre la recta, como los efectos grandes e importantes del sistema de oxidación de fenoles y descartando los valores que se ajustan a la línea recta por no ser significantes para el sistema (Figura 5.8).

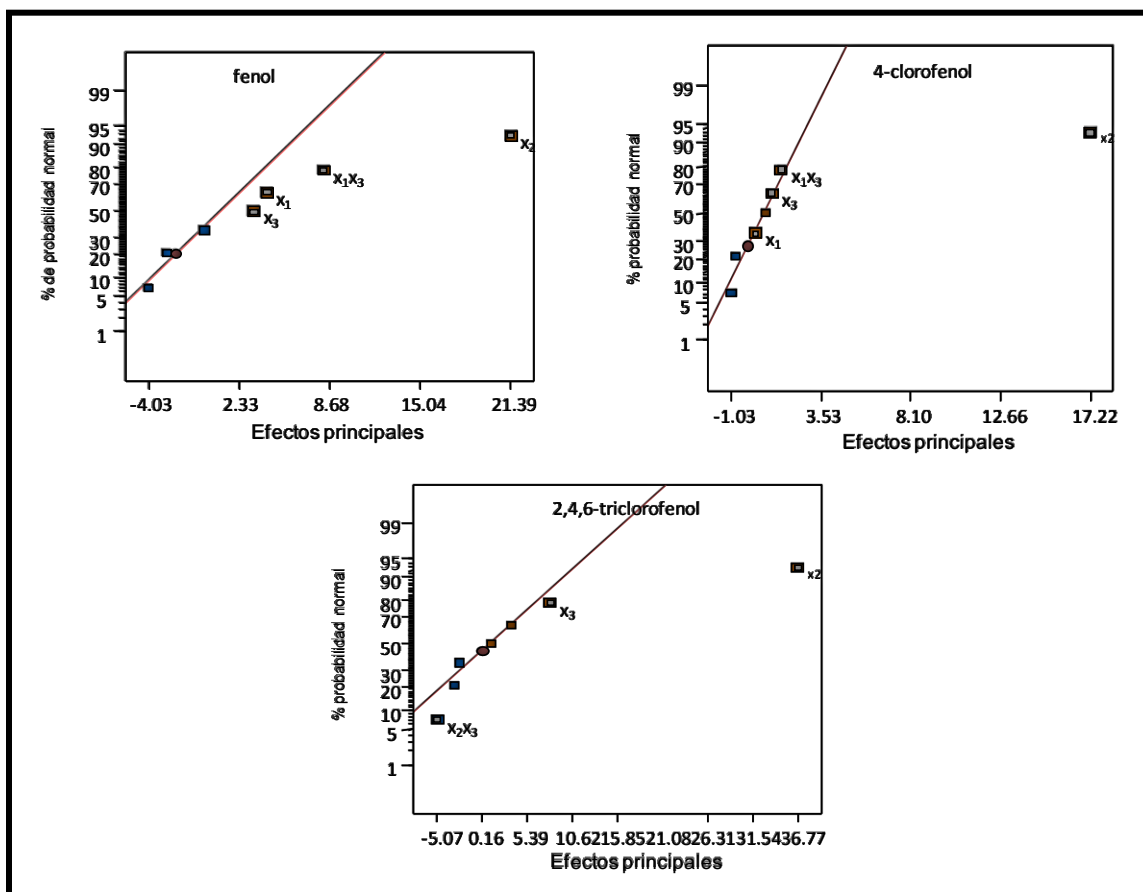


Figura 5.8. Gráfica normal de los efectos obtenidos por diseño factorial 2^3 para los fenoles oxidados.

En la Figura A-10 del anexo, se presentan los efectos individuales y de interacción más significantes de cada factor para cada fenol oxidado. Las gráficas muestran el comportamiento del sistema, indicando que los efectos principales exhiben valores positivos en las variables X_1 , X_2 y X_3 , Figura A-10, inciso (a), esto indicó que las reacciones de degradación deben realizarse en el nivel alto para incrementar la oxidación de los fenoles.

Sin embargo, cuando se presenta alguna interacción significativa en el sistema, los efectos principales no tienen mucha importancia. La interacción como X_1X_3 (fenol y 4-clorofenol) y X_2X_3 para el 2,4,6-triclorofenol, Figura A-10, inciso (b), involucran la degradación de los compuestos con altos porcentajes de remoción, indicando que la oxidación de contaminantes por complejos de rutenio tienen menor efecto a pH bajo y mayor a pH alto a bajas concentraciones de $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$. Por lo tanto, los mejores porcentajes de oxidación se obtienen cuando X_2 y X_3 están en el nivel alto y X_1 en el nivel bajo.

Por otro lado, se calcularon las sumas de cuadrados de cada variable, para conocer la contribución porcentual de cada una de las variables, ecuación 5.14.

$$SS = \frac{[\text{Contraste}]^2}{8n} \quad 5.14$$

Por ejemplo para el fenol, la suma de cuadrados fue:

$$SS_{X_1} = \frac{[67.81]^2}{24} = 191.59; \quad SS_{X_2} = \frac{[239.95]^2}{24} = 2399.00; \quad SS_{X_3} = \frac{[31.03]^2}{24} = 40.12$$

Para la interacción X_iX_j :

$$SS_{X_{12}} = \frac{[-49.87]^2}{24} = 103.63; \quad SS_{X_{13}} = \frac{[90.01]^2}{24} = 337.58; \quad SS_{X_{23}} = \frac{[7.43]^2}{24} = 2.30$$

$$\text{Y para } SS_{X_{123}} = \frac{[-39.39]^2}{24} = 64.65$$

La Tabla 5.15, muestra la suma de cuadrados de cada una de las variables y sus interacciones; en donde se observa que efectivamente, las variables X_1 referida a la concentración de $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ (1.40×10^{-3} mM), X_2 a la $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (4.90×10^2 mM) y la interacción X_1X_3 , son las que presentan la mayor contribución de la eficiencia de oxidación de los fenoles. Después de analizar los datos, se encontró un 90.33% ($X_1+X_2+X_1X_3$) para el fenol; 99.13% ($X_1+X_2+X_1X_3$) para el 4-clorofenol y 97.72% ($X_2+X_3+X_2X_3$) para el 2,4,6-triclorofenol.

Tabla 5.15. Resumen de la estimación de los efectos y suma de cuadrados para los fenoles

Fenol			
Factor	Estimación del efecto	Sumas de cuadrados	Contribución porcentual
X ₁	5.65	191.59	5.9137
X ₂	20.00	2399.00	74.0069
X ₃	2.59	40.12	1.2377
X ₁ X ₂	-4.16	103.63	3.1969
X ₁ X ₃	7.50	337.58	10.4140
X ₂ X ₃	0.62	2.30	0.0709
X ₁ X ₂ X ₃	-3.28	64.65	1.9944
Error		102.73	3.1691
Total		3241.59	
4-clorofenol			
X ₁	0.23	0.3577	0.0197
X ₂	17.27	1771.09	97.9390
X ₃	0.97	6.60	0.3650
X ₁ X ₂	0.69	2.58	0.1427
X ₁ X ₃	1.43	14.49	0.8013
X ₂ X ₃	-0.70	4.46	0.2466
X ₁ X ₂ X ₃	-1.06	6.79	0.3755
Error		1.98	0.1095
Total		1808.36	
2,4,6-triclorofenol			
X ₁	1.22	8.85	0.0999
X ₂	36.77	8111.09	91.5910
X ₃	8.05	389.06	4.3933
X ₁ X ₂	3.56	76.15	0.8599
X ₁ X ₃	-3.14	59.25	0.6691
X ₂ X ₃	-5.06	153.77	1.7364
X ₁ X ₂ X ₃	-2.53	38.33	0.4328
Error		19.27	0.2176
Total		8855.77	

5.2.1.2 Análisis de los datos de oxidación por varianza ANOVA para conocer el nivel de confianza

El análisis de la varianza ANOVA, se empleó para determinar los términos significativos (*valor-P*<0.05) de los modelos matemáticos de las tres variables de respuesta, es decir, el efecto estadístico de un factor para conocer su nivel de confianza, un valor de P menor ó igual al 5.0 %, significa un nivel de confianza igual o mayor al 95% [118, 124]. Además, determina si los resultados están dentro de una distribución normal y detecta los datos que se alejan de la tendencia a través del modelo matemático.

Tabla 5.16. Análisis ANOVA de la degradación de fenoles (1/2)**(a) Oxidación del fenol por $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$**

Fuente	Efectos	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Valor de "F"	Valor-P<0.05
x_1	5.65	191.59	1	191.59	29.84	5.200×10^{-5}
x_2	20.00	2399.00	1	2399.00	373.63	1.618×10^{-12}
$x_1 * x_2$	2.59	40.12	1	40.12	6.25	2.370×10^{-2}
x_3	-4.16	103.63	1	103.63	16.14	9.950×10^{-4}
$x_1 * x_3$	7.50	337.58	1	337.58	52.57	1.938×10^{-6}
$x_2 * x_3$	0.62	2.30	1	2.30	0.36	5.579×10^{-1}
$x_1 * x_2 * x_3$	-3.28	64.65	1	64.65	10.07	5.900×10^{-3}
Error total		102.73	16	6.42		
Total		3241.59	23			

(b) Oxidación del 4-clorofenol por $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$

x_1	0.23	0.3577	1	0.3577	2.88	1.088×10^{-1}
x_2	17.27	1771.09	1	1771.09	14280.60	4.835×10^{-25}
x_3	0.97	6.60	1	6.60	53.25	1.789×10^{-6}
$x_1 * x_2$	0.69	2.58	1	2.58	20.81	3.200×10^{-4}
$x_1 * x_3$	1.43	14.49	1	14.49	116.86	9.196×10^{-9}
$x_2 * x_3$	-0.70	4.46	1	4.46	35.99	1.860×10^{-5}
$x_1 * x_2 * x_3$	-1.06	6.79	1	6.79	54.79	1.497×10^{-6}
Error total		1.98	16	0.1240		
Total		1808.36	23			

(c) Oxidación del 2,4,6-triclorofenol por $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$

x_1	1.22	8.85	1	8.85	7.34	1.546×10^{-2}
x_2	36.77	8111.09	1	8111.09	6733.83	1.960×10^{-22}
x_3	8.05	389.06	1	389.06	322.99	4.941×10^{-12}
$x_1 * x_2$	3.56	76.15	1	76.15	63.22	6.005×10^{-7}
$x_1 * x_3$	-3.14	59.25	1	59.25	49.19	2.925×10^{-6}
$x_2 * x_3$	-5.06	153.77	1	153.77	127.66	4.897×10^{-9}
$x_1 * x_2 * x_3$	-2.53	38.33	1	38.33	31.82	3.680×10^{-5}
Error total		19.27	16	1.20		
Total		8855.77	23			

Tabla 5.17. Análisis ANOVA de la degradación de fenoles (2/2)**d) Oxidación del fenol por (RuCl₃xH₂O)**

Fuente	Efectos	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Valor de "F"	Valor-P<0.05
x ₁	1.64	16.17	1	16.17	10.72	4.768x10 ⁻³
x ₂	39.26	9246.52	1	9246.52	6131.47	4.139x10 ⁻²²
x ₁ *x ₂	12.65	959.88	1	959.88	636.51	2.595x10 ⁻¹⁴
x ₃	-2.22	33.79	1	33.79	22.41	2.247x10 ⁻⁴
x ₁ *x ₃	9.99	599.00	1	599.00	397.20	1.010x10 ⁻¹²
x ₂ *x ₃	13.19	1043.33	1	1043.33	691.84	1.352x10 ⁻¹⁴
x ₁ *x ₂ *x ₃	-3.89	90.95	1	90.95	60.31	8.135x10 ⁻⁷
Error total		24.13	16	1.51		
Total		12013.8	23			

x₁=[RuL¹Cl(PPh₃)⁺, x₂= [H₂O₂] y x₃= pH

La Tabla 5.16, muestra los valores de probabilidad estadística de cada una de las variables involucradas, en el sistema de degradación de fenoles por la variación de sus concentraciones en su nivel bajo (-) y alto (+): X₁ [RuL¹Cl(PPh₃)⁺ (1.40×10⁻³ mM); X₂ [H₂O₂] (4.90×10² mM) y X₃ (pH) (9.0). Donde se observa que los efectos principales y su interacción son estadísticamente significativos porque cumplen con el nivel de confianza de la probabilidad requerida (95%), puesto que todos tienen valores de probabilidad muy pequeños. Resultados similares, se observaron en la oxidación del 4-clorofenol (Tabla 5.16b) y 2,4,6-triclorofenol (Tabla 5.16c).

Además, todos los factores involucrados en el sistema presentan un error de probabilidad menor al 5.0%, lo que permite considerar al modelo lineal, estadísticamente aceptables para la oxidación de fenoles. Sin embargo, sólo la relación X₂X₃ para el fenol y el factor X₁=[RuL¹Cl(PPh₃)⁺ para el 4-clorofenol presentaron un error mayor al 5.0%, indicando poca interacción entre el H₂O₂ y el pH. Por lo tanto, se requiere cambiar la concentración de las variables para mejorar la oxidación.

5.2.2 Análisis de residuales

El análisis de los residuales, se empleó para examinar las diferencias entre el valor observado por el experimentador y el valor ajustado por el modelo. Por ejemplo, cuando las concentraciones de las variables X₁, X₂ y X₃ están en el nivel bajo (-) o

bien están en el nivel alto (+) o en ambos (-, +), el rendimiento predicho será dado por el modelo ajustado para cada condición.

Para el fenol los factores más importantes fueron X_1 , X_2 , X_3 y X_1X_3 , y el modelo de regresión ajustado obtenido, es la ecuación 5.15.

$$\hat{Y}_{\text{fenol}} = 74.31 + \left(\frac{5.65}{2}\right)x_1 + \left(\frac{20}{2}\right)x_2 + \left(\frac{2.59}{2}\right)x_3 + \left(\frac{7.50}{2}\right)x_1x_3 \quad 5.15$$

Así mismo, para el 4-clorofenol (X_1 , X_2 , X_3 y X_1X_3) y 2,4,6-triclorofenol (X_2 , X_3 y su interacción X_2X_3) se empleó el mismo concepto para encontrar los errores de los residuales, ecuaciones 5.16 y 5.17.

$$\hat{Y}_{4\text{-cp}} = 80.86 + \left(\frac{0.24}{2}\right)x_1 + \left(\frac{17.18}{2}\right)x_2 + \left(\frac{1.05}{2}\right)x_3 + \left(\frac{1.55}{2}\right)x_1x_3 \quad 5.16$$

$$\hat{Y}_{2,4,6\text{-tcp}} = 73.47 + \left(\frac{36.77}{2}\right)x_2 + \left(\frac{8.05}{2}\right)x_3 - \left(\frac{5.06}{2}\right)x_2x_3 \quad 5.17$$

Por ejemplo, a través de las siguientes ecuaciones los residuales (probabilidad de error), se calcularon utilizando los valores de los efectos de los parámetros seleccionados en su respectivo nivel bajo y/o alto. Cada experimento se realizó por triplicado para reproducibilidad de datos.

Para el fenol, en el caso del tratamiento (1), cuando X_1 , X_2 , X_3 y X_1X_3 se encuentran en un nivel bajo, el valor del residual ajustado fue:

$$\hat{y}_{\text{fenol}} = 74.31 + \left(\frac{5.65}{2}\right)(-1) + \left(\frac{20}{2}\right)(-1) + \left(\frac{2.59}{2}\right)(-1) + \left(\frac{7.50}{2}\right)(-1)(-1) = 63.94$$

Los valores de remoción obtenidos experimentalmente para esta combinación fueron 63.67, 64.08 y 63.70, por lo tanto, los errores se obtuvieron del producto de restar a los resultados experimentales, el valor obtenido del modelo de regresión teórico, como se muestra en la ecuación 5.18

$$e = y - \hat{y} \quad 5.18$$

Dónde:

e = error de probabilidad entre el valor teórico y el experimental

y = porcentaje de remoción experimental

\hat{y} = Porcentaje de remoción a través del modelo matemático estadístico

$$e_1 = 63.67 - 63.94 = -0.27$$

$$e_2 = 64.08 - 63.94 = 0.14$$

$$e_3 = 63.70 - 63.94 = -0.24$$

Así mismo, como se indicó arriba, se encontraron los errores de probabilidad para el 4-clorofenol y 2,4,6-triclorofenol. Todos los errores de probabilidad (residuales) se resumen en la Tabla 5.17.

Tabla 5.18. Errores de probabilidad de la oxidación de fenoles

	y (promedio tres replicas)			\hat{y} (residual)			$e=y-\hat{y}$ (error)		
	Fenol	4-cp	2,4,6-tcp	Fenol	4-cp	2,4,6-tcp	Fenol	4-cp	2,4,6-tcp
(1)	63.82	72.83	49.42	63.94	72.4	48.53	-0.12	0.43	0.89
X_1	58.54	69.80	47.70	62.09	71.09	48.53	-3.55	-1.29	-0.83
X_2	84.07	89.15	85.17	83.94	89.58	90.36	0.13	-0.43	-5.19
X_3	81.34	89.56	95.62	82.09	88.27	90.36	-0.75	1.29	5.26
X_1X_2	55.00	72.12	63.16	59.03	71.9	61.64	-4.03	0.22	1.52
X_1X_3	74.29	74.18	60.20	72.18	73.69	61.64	2.11	0.49	-1.44
X_2X_3	83.05	88.85	93.83	79.03	89.08	93.35	4.02	-0.23	0.48
$X_1X_2X_3$	88.77	90.24	92.93	92.18	90.87	93.35	-3.41	-0.63	-0.42

La Figura 5.9, muestra las gráficas de los datos de los errores de probabilidad obtenidos y se observó que los resultados se ajustan a una línea recta. Este ajuste concluye que para el fenol y el 4-clorofenol oxidados, las variables X_1 , X_2 , X_3 y X_1X_3 son los únicos efectos significativos del sistema, mientras que para el 2,4,6-triclorofenol son X_2 , X_3 y X_2X_3 los que satisfacen el análisis.

Las gráficas (Figura A-11), muestran los errores bajo las condiciones optimizadas (valores en cuadro fondo blanco ■) que tienen una distribución regular entre los valores positivos y negativos, mientras que los errores sin estudios de optimización (valores en cuadro fondo negro ■) presentan grandes variaciones; esto concluye que los errores experimentales fueron menores y distribuidos de manera más equitativa con mayor reproducibilidad.

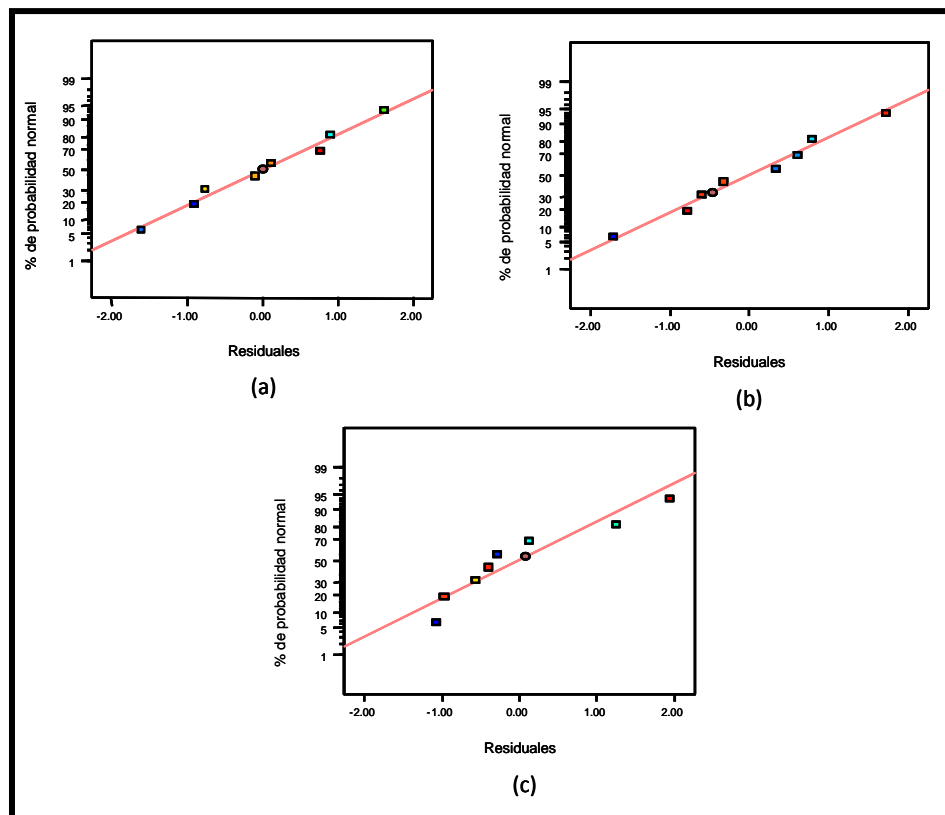


Figura 5.9. Gráfica de probabilidad normal de los residuales: a) Fenol, b) 4-clorofenol y c) 2,4,6-triclorofenol.

Los resultados obtenidos del paquete computacional Software Design-Expert, se muestran en el anexo, en las Tablas A-3 a la A-6 y en la Tabla A-7, se muestran las expresiones matemáticas utilizadas para el cálculo de las variables (suma de cuadrados, grados de libertad, media de cuadrados, etc.).

El modelo de regresión de la degradación de fenoles se ajusta a una ecuación de un polinomio lineal, debido a que el error de la probabilidad (P) está por debajo del 5.0% con un nivel de confianza mayor al 95%: error fenol (2.04%), 4-clorofenol (0.16%) y para el 2,4,6-triclorofenol (0.08%). Además, el valor-P es menor al valor estadístico observado (F): Fenol (17.46), 4-clorofenol (101.66) y 2,4,6-triclorofenol (63.19), indicando una fuerte relación lineal entre las variables independientes $X_1=[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$, $X_2=[\text{H}_2\text{O}_2]$ y $X_3=\text{pH}$ en los tres sistemas. El modelo es adecuado y los términos del error tienen una distribución normal con una varianza (σ^2) constante.

El estadístico R^2 (R-Squared), señala la variación en la variable de respuesta atribuida a los factores de optimización. Siendo mejor conforme el valor se acerca a

la unidad. Esto significó que los modelos se ajustaron en un 95.88% para el fenol, 99.27%, para el 4-clorofenol y un 97.93% para el 2,4,6-triclorofenol de la variabilidad en la remoción de fenoles por complejos de rutenio, afectando seriamente la degradación de los fenoles respectivamente. En el caso de la degradación del fenol por sal de rutenio el valor de $R^2=0.8526$ fue menor al nivel de confianza requerido, por lo tanto, no se puede utilizar la ecuación de predicción obtenida por el diseño factorial 2^3 para encontrar las condiciones óptimas. Los resultados indican que la eficiencia de remoción del fenol por complejo de rutenio es mayor que por la sal de rutenio.

El análisis de varianza ANOVA del programa Design-Expert, también presenta otros estadísticos en R^2 . R^2 “ajustada” (Adj R-Squared) y R^2 predeterminada (Pred R^2 -Squared). El estadístico R^2 “ajustada”, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, ajusta el tamaño del modelo, es decir; mide el número de factores presentes que explican la variabilidad de los datos nuevos al aumentar o disminuir el número de variables. Los resultados fueron: fenol (R^2 -ajustada=0.9039), 4-clorofenol (R^2 -ajustada=0.9829) y para 2,4,6-triclorofenol (R^2 -ajustada=0.9638), estos resultados concuerdan razonablemente con los resultados de R^2 -predeterminada: fenol (R^2 -pred=0.7071), el 4-clorofenol (R^2 -pred=0.9479) y 2,4,6-triclorofenol (R^2 -pred=0.9173). Una diferencia menor a 0.20 entre R^2 -predeterminada y R^2 -ajustada, confirman la adecuación posible de que tan bien predecirán los datos nuevos en el modelo de experimento. Esto lo ratifica también, el valor de la precisión adecuada (“Adeq Precisión”) que mide la relación de la señal de ruido, una razón superior a 4 es deseable. Por lo tanto, sus razones fueron: Fenol (10.75), 4-clorofenol (20.57) y 2,4,6-triclorofenol (16.25) confirmando una señal apropiada para usar este modelo en la oxidación de fenoles por complejos de rutenio.

Para ejemplificar el comportamiento de la interacción del complejo de rutenio, el peróxido de hidrógeno y el valor de pH en la oxidación de los fenoles, en las Figuras (5.10-5.12), se muestran las superficies de respuesta y de contorno de los efectos de dos variables independientes sobre un respuesta (porcentaje de remoción de los compuestos fenólicos) manteniendo constante la tercer variable en cada combinación.

Después de analizar las gráficas de superficie de respuesta se observaron máximos del porcentaje de remoción de los fenoles empleando las siguientes condiciones:

a) A baja concentración:

$$X_1 = [\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+ (1.4 \times 10^{-3} \text{ mM})$$

b) Alta concentración:

$$X_2 = \text{H}_2\text{O}_2 (4.90 \times 10^2 \text{ mM})$$

$$X_3 = \text{pH} (9.0)$$

Además, se observó que los rendimientos de la degradación del fenol aumentó cuando la concentración del H_2O_2 y el valor de pH se encuentran en el nivel alto ($X_2, X_3 = +1$) y la concentración del $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ en el nivel bajo ($X_1 = -1$). Las líneas paralelas observadas en las gráficas de contorno (Figura 5.10d y 5.10e) muestran que sólo los factores X_1 y X_3 tienen efectos principales sobre el sistema, mientras que la gráfica (Figura 5.10f) exhibe líneas curvas debido a la interacción que se presenta entre las variables X_1 y X_3 .

Mismo comportamiento se observó en las gráficas de superficie de respuesta y contorno obtenidas para el 4-clorofenol y 2,4,6-triclorofenol (Figura 5.11 y Figura 5.12).

5. Resultados y Discusión

Para el fenol:

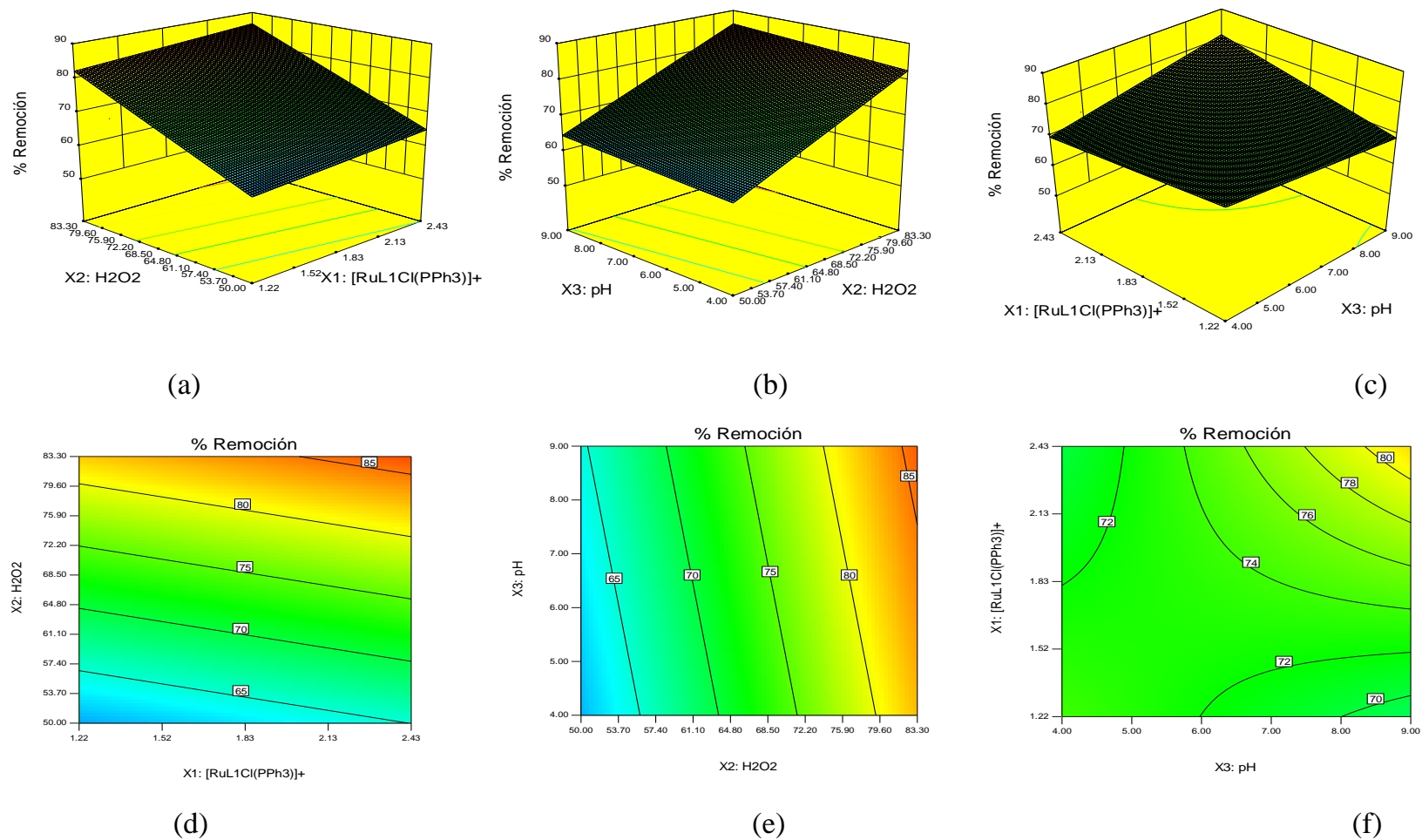


Figura 5.10. Gráficas tridimensionales del % de remoción del fenol (a, b, c) superficie de respuesta y (d, e, f) gráficas de contorno

5. Resultados y Discusión

Para el 4-clorofenol:

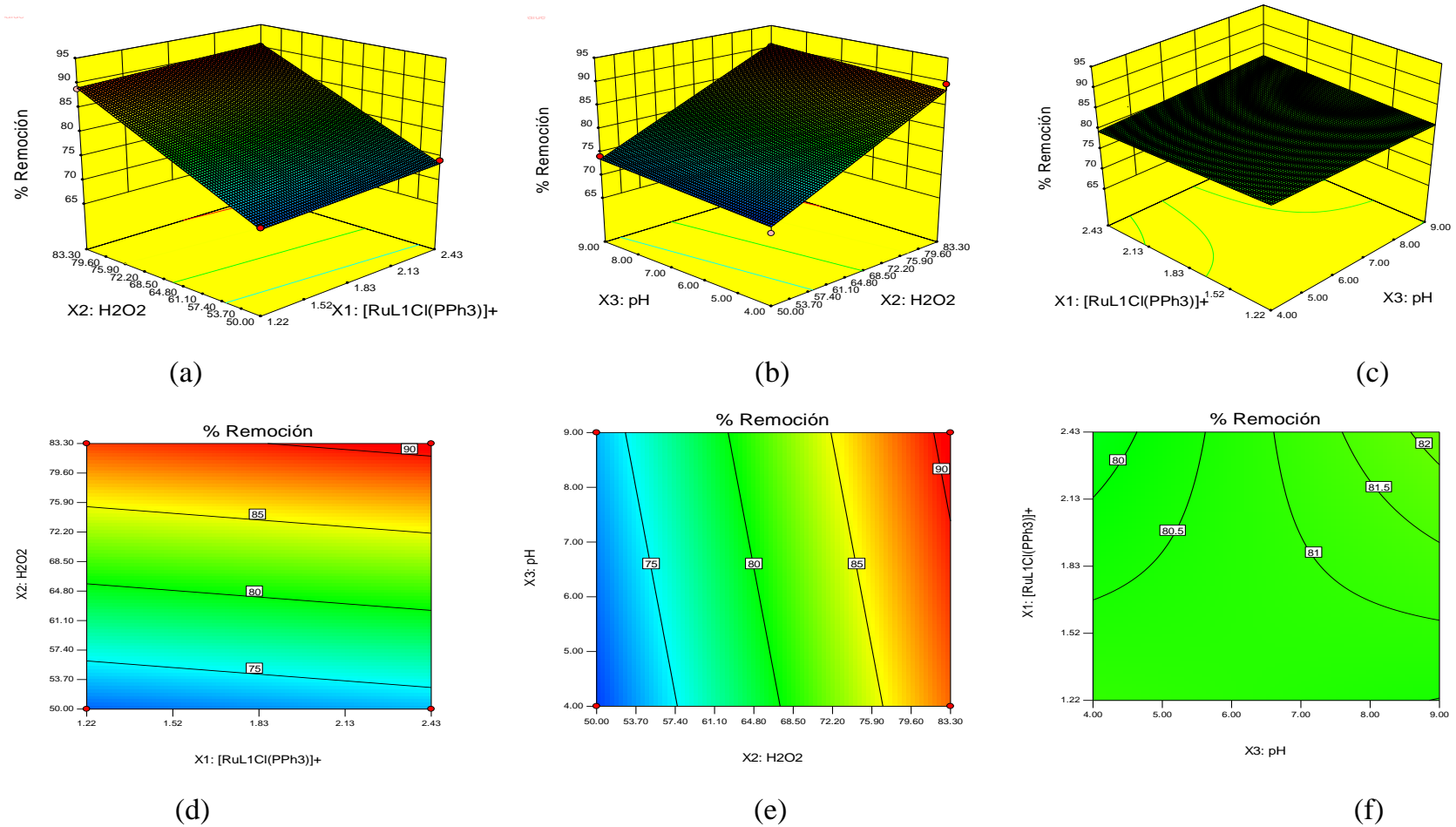


Figura 5.11. Gráficas tridimensionales del % de remoción del 4-clorofenol (a, b, c) superficie de respuesta y (d, e, f) gráficas de contorno

5. Resultados y Discusión

Para el 2,4,6-triclorofenol:

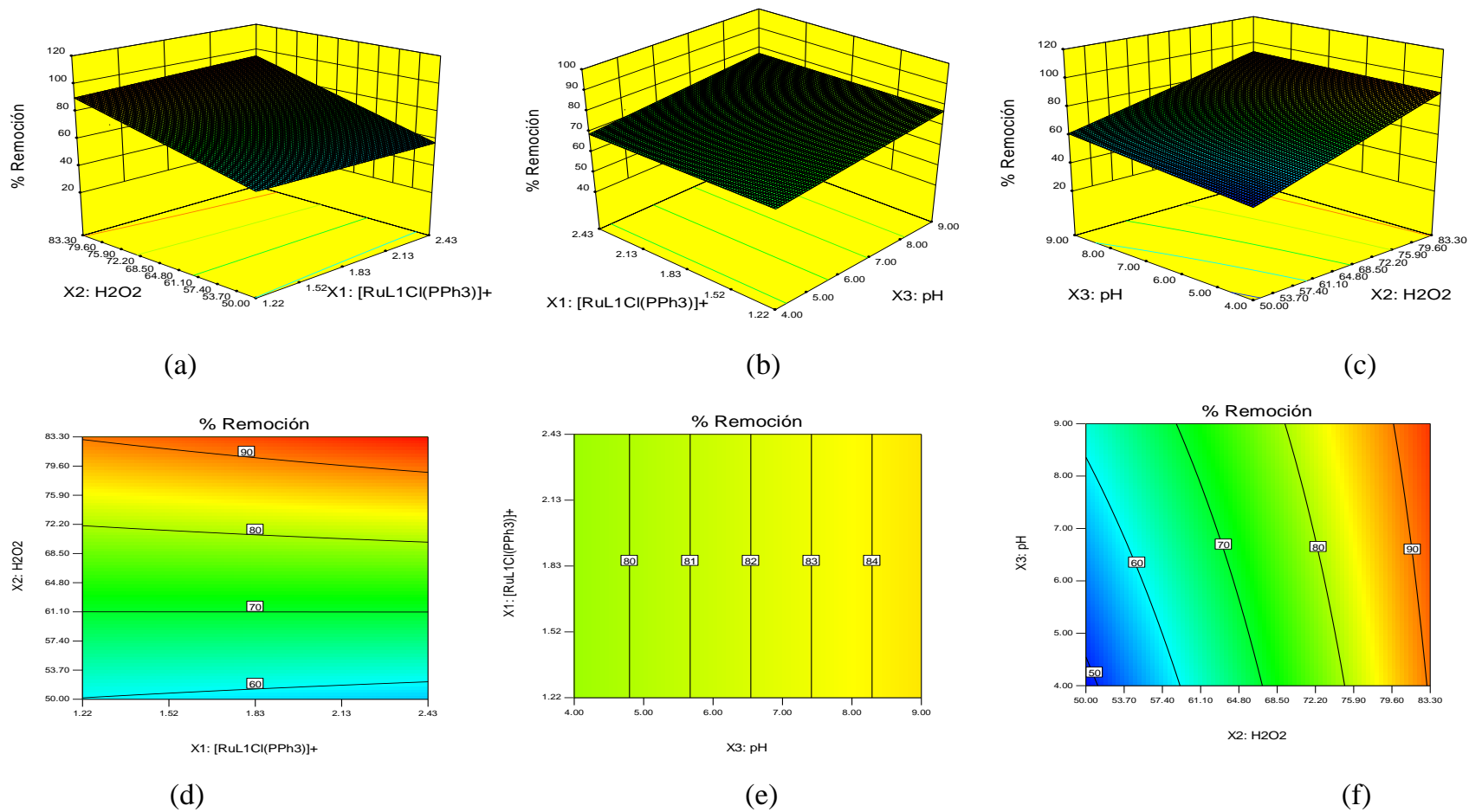


Figura 5.12. Gráficas tridimensionales del % de remoción del 2,4,6-triclorofenol (a, b, c) superficie de respuesta y (d, e, f) gráficas de contorno

5.2.3. Modelo matemático obtenido para cada sistema

Con los valores de los efectos mostrados en la Tabla 5.13, el uso del método de mínimos cuadrados y el paquete computacional del software Design-Expert, se obtuvieron los modelos matemáticos para cada sustrato. Las ecuaciones de predicción completas obtenidas del diseño de experimentos factorial 2^3 explican de manera matemática las interacciones que hay entre cada uno de las combinaciones en sus distintos niveles (-) y (+) y sólo son válidas para aplicarse en las condiciones bajo la región experimental. De lo contrario, deberán hacerse más corridas experimentales para comprobar si la misma ecuación aplica o no. Esta ecuación de forma polinomial puede ser utilizada en la creación de modelos matemáticos [125].

La Tabla 5.18, muestra el modelo matemático de predicción completo, obtenido del análisis estadístico para simular y buscar las mejores condiciones de oxidación de fenoles por el empleo de la reacción de Fenton con complejos de rutenio.

Tabla 5.19. Modelos matemáticos para cada fenol oxidado

	<i>Sustrato</i>	<i>Modelo matemático completo</i>	<i>Modelo matemático ajustado (Design-Expert)</i>
	fenol	$y=73.61+2.13*X_1+10.70*X_2+1.67*X_3-1.38*X_1*X_2+4.13*X_1*X_3-0.065*X_2*X_3-2.02*X_1*X_2*X_3$	$y=73.610+2.125*X_1+10.698*X_2+1.667*X_3+4.128*X_1*X_3$
[RuL ¹ Cl(PPh ₃) ⁺	4-clorofenol	$y=80.84+0.10*X_1+8.61*X_2+0.51*X_3+0.35*X_1*X_2+0.76*X_1*X_3-0.41*X_2*X_3-0.51*X_1*X_2*X_3$	$y=80.841+0.104*X_1+8.609*X_2+0.506*X_3+0.759*X_1*X_3$
	2,4,6-triclorofenol	$y=73.50+0.61*X_1+18.38*X_2+4.03*X_3+1.78*X_1*X_2-1.57*X_1*X_3-2.53*X_2*X_3-1.26*X_1*X_2*X_3$	$y=73.50+18.38*X_2+4.03*X_3-2.53*X_2*X_3$
RuCl ₃ xH ₂ O	fenol	$y=53.01+0.82*X_1+19.63*X_2-6.32*X_3-1.19*X_1*X_2+5.00*X_1*X_3+6.59*X_2*X_3-1.95*X_1*X_2*X_3$	$y=53.01+0.82*X_1+19.63*X_2-6.32*X_3+5.00*X_1*X_3+6.59*X_2*X_3$

Simulación en el modelo matemático completo del fenol

Se simularon diferentes condiciones de tratamiento dentro de los intervalos máximos y mínimos establecidos para cada variable, sustituyendo los valores en las variables codificadas. La Tabla A-8 muestra los resultados obtenidos de la simulación para el fenol, en donde se observó que a pH bajo (4.0) (Figura A-12),

las mejores condiciones para degradar a los compuestos fenólicos mediante la reacción de Fenton basada en compuestos de rutenio fueron: 1.40×10^{-3} mM de $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ en promedio y 2.94×10^2 mM de $[\text{H}_2\text{O}_2]$, logrando alcanzar un porcentaje de remoción del 94.14 %. Mientras que a pH alto (9.0), las mejores condiciones fueron: 1.40×10^{-3} mM de $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ y 4.90×10^2 mM de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ alcanzando porcentajes de remoción del 88.63 %, como se muestra en la Tabla A-9, Figura A-13.

Resultados similares se obtuvieron en la simulación de la oxidación para los compuestos fenólicos (4-clorofenol y 2,4,6-triclorofenol), Tabla 5.19.

Tabla 5.20. Condiciones obtenidas de la simulación usando el modelo experimental para cada compuesto fenólico

Reactivo	Sustratos	$[\text{Fenol}]_0$ [M]	$[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ [mM]	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ [mM]	pH	Relación másica $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+ : [\text{H}_2\text{O}_2]$	%remoción
$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} / [\text{H}_2\text{O}_2]$	Fenol	1.0×10^{-3}	1.40×10^{-3}	4.90×10^2	9.0	77:1:68	82.80
			1.40×10^{-3}	4.90×10^2	4.0	77:1:68	94.14
$[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+ / [\text{H}_2\text{O}_2]$	Fenol	1.0×10^{-3}	1.40×10^{-3}	4.90×10^2	9.0	77:1:68	88.63
	4-clorofenol	1.0×10^{-3}	1.40×10^{-3}	4.90×10^2	9.0	106:1:68	89.00
	2,4,6-triclorofenol	1.0×10^{-3}	1.40×10^{-3}	4.90×10^2	9.0	164:1:68	93.80

Los resultados obtenidos por el método fueron corroborados posteriormente en forma experimental y con ellos se realizaron los estudios cinéticos para determinar la constante de velocidad y orden de reacción. Los estudios se realizaron por triplicado, tomando una muestra cada 10 minutos a diferente valor de pH (4.0, 7.0 y 9.0) y posteriormente, se compararon los resultados obtenidos con los datos de la reacción de Fenton convencional reportados en literatura.

5.3 Degradación de fenoles con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$

La degradación de fenoles por compuestos de rutenio (II) (Figura 5.13) se llevó a cabo.

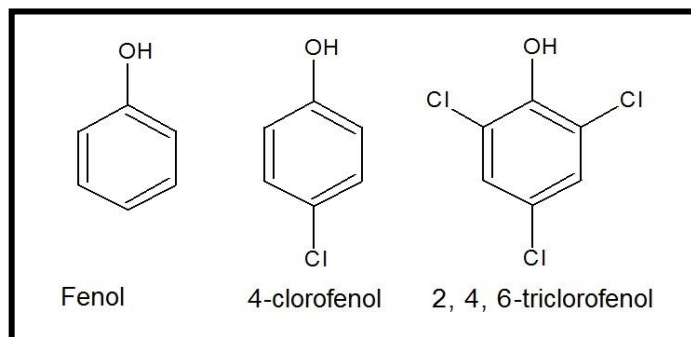


Figura 5.13. Fenoles estudiados para la oxidación por la reacción modificada de Fenton

La concentración de los fenoles fue determinada por la técnica colorimétrica a través de la 4-aminoanitipirina (4-AAP). Durante la adición de este colorante a la solución del fenol, se forma un complejo coloreado el cual exhibe su absorbancia a una longitud de onda de 500 nm en la región visible. Las pruebas del experimento se realizaron por triplicado para consistencia de los resultados. La disoluciones de los fenoles se prepararon de la siguiente forma, el fenol y el 4-clorofenol en agua y el 2,4,6-triclorofenol con una mezcla de disolventes MeOH:H₂O (50:50) v/v, debido a su diferencia de solubilidad. Además, las curvas de calibración de los fenoles se derivaron utilizando diferentes concentraciones $[4.00 \times 10^{-5}, 8.00 \times 10^{-5}, 1.20 \times 10^{-4}, 1.60 \times 10^{-4}$ y 2.00×10^{-4} M] a temperatura ambiente y los coeficientes de correlación (r^2) que resultaron fueron altos. Ver anexo C.

5.3.1 Reacciones de oxidación de fenoles por medio de la reacción modificada de Fenton basada en compuestos de rutenio.

En los experimentos de oxidación de los fenoles, se utilizaron las condiciones óptimas obtenidas en el diseño de experimentos. Además, el tratamiento de fenoles (5.0 mL, 1.0×10^{-3} M) con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+ / [\text{H}_2\text{O}_2]$ se estudiaron a tres valores de pH (4.0, 7.0 y 9.0), adicionando H₂SO₄ (0.1 M) o NaOH (0.1 N). Después del tratamiento de los fenoles a diferente tiempo, las concentraciones se ajustaron en la curva de calibración para observar el comportamiento de la oxidación.

Finalmente, el porcentaje de remoción se calculó por medio de la ecuación 5.19

$$(\% \text{ remoción}) = \frac{\text{Concentración inicial} - \text{Concentración final}}{\text{Concentración inicial}} \times 100 \quad 5.19$$

Estudio de la degradación del Fenol:

El fenol (1.0×10^{-3} M) fue tratado por la reacción de $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ (1.40×10^{-3} mM)/ $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (4.90×10^2 mM) a diferentes valores de pH (4.0, 7.0 y 9.0). Los resultados (Figura 5.14), muestra que la concentración del fenol disminuyó considerablemente conforme avanzó el tiempo de reacción, pasando de una concentración inicial de 2.33×10^{-4} M para un pH de 4.0 a una concentración final de (2.69×10^{-6} M) en un tiempo de reacción de 150 minutos; en el caso de pH 7.0 la disminución de la concentración fue de 2.14×10^{-4} M a una concentración final de 4.84×10^{-6} M para un tiempo de reacción de 110 minutos; mientras que a pH igual 9.0 la concentración (2.30×10^{-4} M) disminuyó rápidamente a 4.42×10^{-6} M en un tiempo de reacción de 150 minutos.

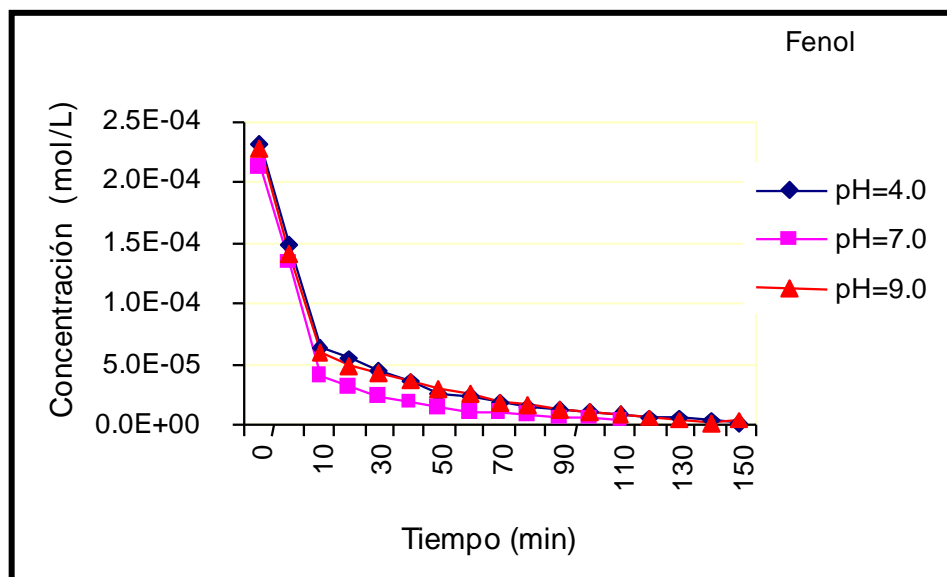


Figura 5.14. Degradación del fenol por la reacción modificada de Fenton basada en el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+ / [\text{H}_2\text{O}_2]$ a diferentes valores de pH. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.94 \times 10^2$ a 4.90×10^2 mM, $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+ = 1.40 \times 10^{-3}$ a 2.29×10^{-3} mM.

Cálculo del porcentaje de remoción del fenol a diferente valor de pH:

$$[\% \text{remoción}] = \left(\frac{2.33 \times 10^{-4} - 2.69 \times 10^{-6} \text{ mol/L}}{2.33 \times 10^{-4} \text{ mol/L}} \right) \times 100 = 98.87\% \quad \text{pH}=4.0$$

$$[\% \text{remoción}] = \left(\frac{2.14 \times 10^{-4} - 4.84 \times 10^{-6} \text{ mol/L}}{2.14 \times 10^{-4} \text{ mol/L}} \right) \times 100 = 97.88\% \quad \text{pH}=7.0$$

$$[\% \text{remoción}] = \left(\frac{2.30 \times 10^{-4} - 4.42 \times 10^{-6} \text{ mol/L}}{2.30 \times 10^{-4} \text{ mol/L}} \right) \times 100 = 97.95\% \quad \text{pH}=9.0$$

Después de analizar los resultados (Tabla 5.20) se observó que la oxidación del fenol fue de alrededor del 98 % en todos los valores de pH. Lo cual indica que la eficiencia de degradación del fenol fue mayor que lo reportado en la literatura por Fenton normal. Por ejemplo, en reportes anteriores para una concentración de (0.1 mM) por Fenton normal la degradación fue del 85%; en el caso del presente estudio la degradación del fenol para una concentración (1.0 mM) fue del 98%.

Estudio de la degradación del 4-cp y 2,4,6-triclorofenol

Todos los procedimientos de los experimentos se realizaron de forma similar al estudio del fenol. Los resultados (Figura 5.15 y 5.16) de la degradación del 4-clorofenol y 2,4,6-triclorofenol, indican que para obtener el 97% de remoción, se requiere sólo un tiempo de reacción de 90 min para el 4-CP y de 30 minutos para el 2,4,6-TCP. Ver detalles (Tablas 5.21 y 5.22). Este estudio sugiere que a pH ácido como a pH básico el reactivo del complejo de rutenio con peróxido de hidrógeno degrada efectivamente a los fenoles.

5. Resultados y Discusion

Tabla 5.21. Oxidación del fenol por $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+ / [\text{H}_2\text{O}_2]$ a diferentes valores de pH a 20 °C.

t (min)	pH=4.0					%remoción (y)	Desviación Estándar s^2
	fenol [M]	% remoción de fenol					
		Exp1	Exp2	Exp3			
0	2.33×10^{-4}	00.00	00.00	00.00			
5	1.01×10^{-4}	54.40	53.97	54.10	54.15	1.15	
10	6.33×10^{-5}	75.16	74.63	70.84	73.54	2.357	
20	5.45×10^{-5}	77.43	76.88	76.25	76.85	0.589	
30	4.42×10^{-5}	81.49	80.91	81.16	81.19	0.286	
40	3.65×10^{-5}	85.60	85.00	83.60	84.74	1.029	
50	2.61×10^{-5}	87.83	87.21	90.55	88.53	1.778	
60	2.45×10^{-5}	90.24	89.61	89.37	89.74	0.451	
70	1.95×10^{-5}	92.24	91.59	91.67	91.83	0.353	
80	1.57×10^{-5}	93.91	93.25	93.27	93.48	0.377	
90	1.26×10^{-5}	95.29	94.62	94.53	94.81	0.414	
100	1.04×10^{-5}	96.26	95.59	95.51	95.79	0.412	
110	8.61×10^{-6}	97.06	96.38	96.22	96.55	0.446	
120	7.20×10^{-6}	97.75	97.06	96.74	97.18	0.514	
130	6.07×10^{-6}	98.27	97.58	97.20	97.68	0.542	
140	5.29×10^{-6}	98.58	97.89	97.55	98.01	0.526	
150	2.69×10^{-6}	98.84	98.15	99.61	98.87	0.733	
pH=7.0							
0	2.14×10^{-4}	00.00	00.00	00.00			
5	1.12×10^{-4}	47.62	47.20	46.96	47.26	0.500	
10	4.2×10^{-5}	77.56	79.51	81.75	79.61	2.095	
20	3.18×10^{-5}	81.47	84.69	85.64	83.93	2.187	
30	2.44×10^{-5}	85.48	88.53	88.67	87.56	1.803	
40	1.94×10^{-5}	88.37	91.14	90.79	90.10	1.507	
50	1.50×10^{-5}	91.10	93.21	92.76	92.36	1.113	
60	1.17×10^{-5}	93.24	94.93	94.14	94.11	0.845	
70	9.73×10^{-6}	94.74	95.76	95.17	95.22	0.511	
80	7.84×10^{-6}	95.99	96.59	96.10	96.22	0.320	
90	6.64×10^{-6}	97.01	97.13	96.68	96.94	0.232	
100	5.52×10^{-6}	97.72	97.63	97.22	97.52	0.263	
110	4.84×10^{-6}	98.16	97.94	97.55	97.88	0.311	
pH=9.0							
0	2.30×10^{-4}	00.00	00.00	00.00			
5	1.21×10^{-4}	47.27	47.15	47.47	47.30	2.564	
10	6.00×10^{-5}	79.04	73.87	74.12	75.67	2.914	
20	4.98×10^{-5}	84.09	78.12	78.48	80.23	3.349	
30	4.33×10^{-5}	86.12	81.09	81.20	82.80	2.876	
40	3.60×10^{-5}	88.42	84.28	84.39	85.70	2.360	
50	3.02×10^{-5}	90.70	86.83	86.84	88.12	2.232	
60	2.49×10^{-5}	92.82	89.28	89.07	90.39	2.110	
70	1.99×10^{-5}	93.97	91.42	91.24	92.21	1.529	
80	1.63×10^{-5}	95.28	93.02	92.80	93.70	1.369	
90	1.32×10^{-5}	96.10	94.35	94.12	94.86	1.080	
100	1.08×10^{-5}	96.73	95.45	95.14	95.77	0.846	
110	8.89×10^{-6}	97.20	96.24	96.01	96.48	0.630	
120	6.07×10^{-6}	97.57	96.84	96.68	97.03	0.478	
130	5.29×10^{-6}	97.82	97.39	97.20	97.47	0.322	
140	2.69×10^{-6}	98.07	97.71	97.56	97.78	0.262	
150	4.42×10^{-6}	98.28	98.04	97.86	97.95	0.125	

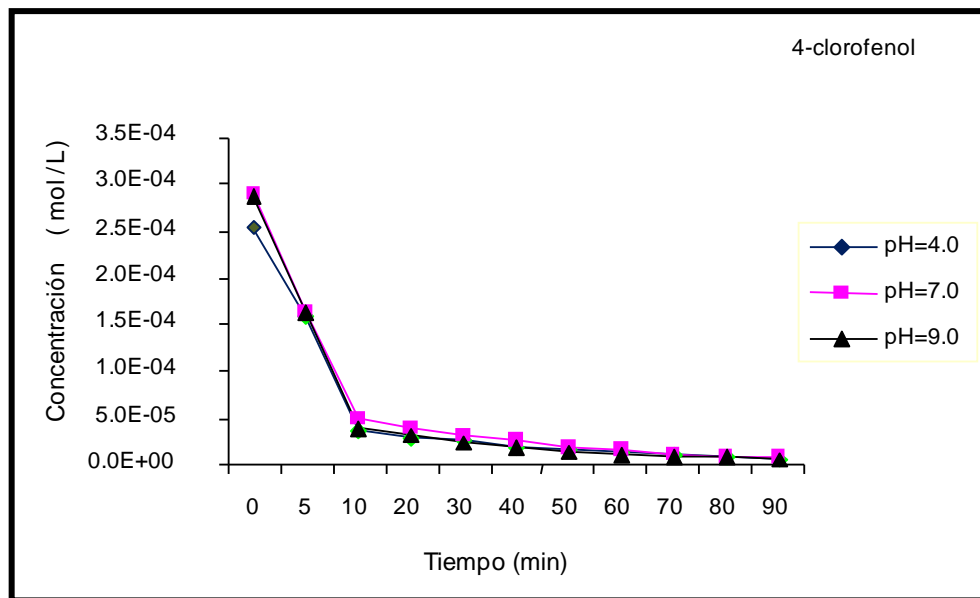


Figura 5.15 Degradación del 4-clorofenol por la reacción modificada de Fenton basada en el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+ / [\text{H}_2\text{O}_2]$ a diferentes valores de pH. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.94 \times 10^2$ a 4.90×10^2 mM, $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+ = 1.40 \times 10^{-3}$ a 2.29×10^{-3} mM.

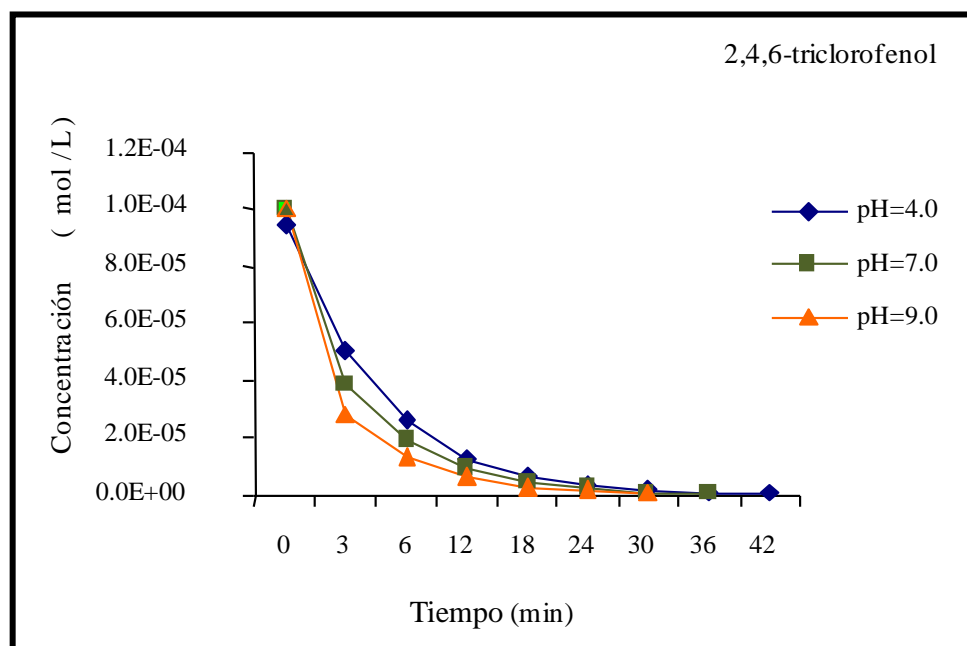


Figura 5.16. Degradación del 2,4,6-triclorofenol por la reacción modificada de Fenton basada en el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+ / [\text{H}_2\text{O}_2]$ a diferentes valores de pH. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.94 \times 10^2$ a 4.90×10^2 mM, $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+ = 1.40 \times 10^{-3}$ a 2.29×10^{-3} mM.

5. Resultados y Discusion

Tabla 5.22. Oxidación del 4-clorofenol por $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+ / [\text{H}_2\text{O}_2]$ a diferentes valores de pH a 20 °C.

pH=4.0						
t (min)	4-clorofenol	% remoción de fenol			%remoción (y)	Desviación Estándar s^2
	[M]	Exp1	Exp2	Exp3		
0	2.55×10^{-4}	00.00	00.00	00.00		
5	3.54×10^{-5}	37.38	38.61	38.96	38.32	0.83
10	2.95×10^{-5}	85.91	86.32	84.99	85.74	0.681
20	2.39×10^{-5}	88.31	88.5	88.29	88.37	0.116
30	1.99×10^{-5}	90.69	90.51	88.71	89.97	1.095
40	1.57×10^{-5}	92.48	91.86	91.15	91.83	0.666
50	1.25×10^{-5}	94.18	93.47	93.09	93.58	0.553
60	9.97×10^{-6}	95.29	94.87	94.67	94.94	0.316
70	8.11×10^{-6}	96.37	95.8	95.85	96.01	0.316
80	6.41×10^{-6}	97.12	96.52	96.98	96.87	0.314
90	5.69×10^{-6}	97.71	97.26	97.41	97.46	0.229
pH=7.0						
0	2.906×10^{-4}	00.00	00.00	00.00		
5	4.81×10^{-5}	43.50	43.61	43.84	43.65	0.17
10	3.99×10^{-5}	83.46	82.29	83.15	83.19	0.252
20	3.21×10^{-5}	86.25	85.67	85.93	85.95	0.291
30	2.50×10^{-5}	88.92	88.45	88.88	88.75	0.261
40	1.93×10^{-5}	91.33	91.1	90.86	91.10	0.235
50	1.47×10^{-5}	93.14	93.13	92.56	92.94	0.332
60	1.13×10^{-5}	94.76	94.84	94.15	94.58	0.377
70	8.87×10^{-6}	95.96	96.01	96.30	96.09	0.184
80	6.89×10^{-6}	96.78	96.98	96.10	96.62	0.461
90	5.99×10^{-6}	97.51	97.6	97.16	97.42	0.232
pH=9.0						
0	2.88×10^{-4}	00.00	00.00	00.00		
5	3.72×10^{-5}	42.66	43.20	44.05	43.30	0.70
10	2.93×10^{-5}	87.40	86.77	87.19	87.12	0.321
20	2.24×10^{-5}	89.58	90.07	89.93	89.86	0.252
30	1.74×10^{-5}	91.94	92.52	92.33	92.26	0.296
40	1.34×10^{-5}	93.46	94.44	94.05	93.98	0.493
50	1.04×10^{-5}	94.79	95.88	95.44	95.37	0.548
60	7.53×10^{-6}	95.90	96.91	96.51	96.44	0.509
70	6.49×10^{-6}	97.15	97.63	97.49	97.42	0.247
80	5.04×10^{-6}	97.76	97.73	97.86	97.79	0.058
90	4.05×10^{-6}	98.11	98.4	98.21	98.14	0.058

El cálculo del porcentaje de remoción del 4-CP o 2,4,6-TCP se realizaron como lo indica la ecuación 5.19. Además, el orden de degradación fue 2,4,6-tcp>4-cp>Fenol con respecto al tiempo de reacción.

La Tabla 5.23 muestra un resumen de los porcentajes de remoción de los fenoles oxidados por la reacción de Fenton con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$.

5. Resultados y Discusion

Tabla 5.23. Oxidación del 2,4,6-triclorofenol por compuestos de rutenio a diferentes valores de pH a 20 °C.

t (min)	[RuL ¹ Cl(PPh ₃) ⁺]/[H ₂ O ₂]					Desviación Estándar s ²
	2,4,6-triclorofenol [M]	pH=4.0 % remoción de fenol			%remoción (y)	
		Exp1	Exp2	Exp3		
0	9.44×10 ⁻⁵	00.00	00.00	00.00		
6	2.60×10 ⁻⁵	72.46	74.70	73.48	73.55	1.121
12	1.29×10 ⁻⁵	86.37	86.75	86.46	86.53	0.199
18	6.89×10 ⁻⁶	92.7	92.65	92.58	92.64	0.060
24	3.45×10 ⁻⁶	96.35	96.19	96.17	96.24	0.099
30	2.14×10 ⁻⁶	97.73	97.87	97.70	97.77	0.091
36	1.38×10 ⁻⁷	98.54	98.61	98.48	98.54	0.065
42	9.85×10 ⁻⁷	98.96	99.23	99.00	99.06	0.146
pH=7.0						
0	1.01×10 ⁻⁴	00.00	00.00	00.00		
6	1.90×10 ⁻⁵	81.13	81.51	81.42	81.35	0.199
12	9.55×10 ⁻⁶	90.54	89.82	90.28	90.21	0.365
18	4.75×10 ⁻⁶	95.3	95.57	95.54	95.47	0.148
24	2.49×10 ⁻⁶	97.54	98.08	97.91	97.84	0.276
30	1.44×10 ⁻⁶	98.57	98.83	98.8	98.73	0.142
36	8.33×10 ⁻⁷	99.17	99.30	99.34	99.27	0.089
pH=9.0						
0	1.07×10 ⁻⁴	00.00	00.00	00.00		
6	1.37×10 ⁻⁵	86.38	85.28	86.11	85.92	0.573
12	6.48×10 ⁻⁶	93.58	93.51	93.44	93.51	0.070
18	3.30×10 ⁻⁶	96.73	96.96	96.75	96.81	0.127
24	1.96×10 ⁻⁶	98.06	98.49	98.17	98.24	0.223
30	1.23×10 ⁻⁶	98.78	99.11	98.84	98.91	0.176

Tabla 5.24. Comparación de remoción de fenoles a diferentes pHs y tiempos de reacción

Sustrato	pH	% de remoción	
		(10 min)	(30 min)
Fenol	4.0	73.54 (2.357)	81.19 (0.286)
	7.0	79.61(2.095)	87.56(1.805)
	9.0	75.67(2.914)	82.80(2.876)
4-Clorofenol	4.0	85.74(0.681)	89.97(1.095)
	7.0	83.19(0.252)	88.88(0.261)
	9.0	87.12(0.321)	92.26(0.296)
2,4,6-Triclorofenol	4.0	86.53(0.199)	97.77(0.092)
	7.0	90.21(0.365)	98.73(0.142)
	9.0	93.51(0.070)	98.91(0.639)

La desviación estándar se presenta entre paréntesis

A pHs altos (9.0), la descomposición del peróxido de hidrógeno en radicales ·OH y/o oxo (O₂⁻) por el Ru(II) fue posible. Esto ratificó que la reacción de Fenton

basada en compuestos de rutenio funcionó adecuadamente en el intervalo de pHs (4.0 a 9.0), que es un intervalo grande de pH y adecuado para el tratamiento de aguas residuales y está muy por encima de lo establecido por Fenton normal cuyo intervalo de pH sólo funciona a pH ácido (2.5 y 4.0). Esto corroboró la hipótesis propuesta, que la reacción de Fenton basada en compuestos de rutenio, oxida a los compuestos fenólicos en un amplio intervalo de pH con altos porcentajes de remoción, lo cual es una propuesta para el pre-tratamiento de aguas residuales [126-127]. La reacción de Fenton basada en compuestos de rutenio forma oxo complejos (Ru=O) en mayor cantidad que los radicales $\cdot\text{OH}$ a pH básico y eso favorece más fácilmente la oxidación del 2,4,6-triclorofenol [17-18], sugiriendo que este tipo de reactivo puede aplicar para degradar contaminantes en un amplio intervalo de pH.

5.3.2 Degradación de fenoles y sus estudios cinéticos por $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$

La oxidación cinética de los fenoles (fenol, 4-clorofenol y 2,4,6-triclorofenol) (1.0 mM) por complejo de rutenio (1.40×10^{-3} mM) y peróxido de hidrogeno (4.90×10^2 mM) fueron estudiados en una relación milimolar Fenol: $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+:\text{H}_2\text{O}_2$ ($1.0 \times 10^{-3}:1.40 \times 10^{-3}:4.90 \times 10^2$) respectivamente. Las disoluciones del fenol y el 4-clorofenol se prepararon en agua, mientras que para el 2,4,6-triclorofenol una mezcla MeOH:H₂O (50:50) se usó como medio de disolución. La velocidad de reacción fue calculada midiendo la velocidad de consumo de los fenoles por espectroscopia de UV-visible. Para determinar la concentración de los fenoles en la región visible del espectro, una reacción colorimétrica entre los diferentes fenoles se llevó a cabo para obtener sus derivados benzoquinonas que absorben en la región visible. La absorción de los fenoles fue monitoreado a 500 nm.

Análisis del estudio cinético de la oxidación de fenoles

Los comportamientos del estudio cinético de la oxidación de fenoles fueron analizados tomando en cuenta el orden de reacción, velocidad de reacción (k), energía libre de Gibbs (ΔG) y tiempo de vida media ($t_{1/2}$).

La velocidad de reacción de primer orden se presenta en la ecuación 5.20

$$v = -\left(\frac{\partial[C_{\text{fenol}}]}{\partial t}\right) = -kC_{\text{fenol}} \quad 5.20$$

Donde:

C_{fenol} = concentración del fenol (mg/L)

k = constante de velocidad (min^{-1})

t = tiempo de reacción (min)

Al separar las variables e integrar la ecuación 5.20 se convierte en:

$$\ln\left(\frac{C_{fo}}{C_f}\right) = kt + c \quad 5.21$$

El presente trabajo describe la velocidad de reacción de la degradación de los fenoles para saber el comportamiento en el proceso de oxidación.

5.3.3. Estudio cinético de degradación de fenoles

La constante de velocidad (k) y orden de reacción fueron determinados empleando la ecuación 5.22 y por el uso del método integral y gráfico.

Fenol

$$k_{fenol} = \frac{\left[\ln\frac{C_{fo}}{C_f}\right]}{t} \quad 5.22$$

$$k_{fenol} = \frac{\left[\ln\frac{C_{fo}}{C_f}\right]}{t} = \frac{\left[\ln\left(\frac{2.329 \times 10^{-4} \frac{\text{Mol}}{\text{L}}}{5.3 \times 10^{-6} \frac{\text{Mol}}{\text{L}}}\right)\right]}{140 \text{ min}} = 2.70 \times 10^{-2} \left(\frac{1}{\text{Min}}\right) \quad \text{pH}=4.0$$

$$k_{fenol} = 3.45 \times 10^{-2} \left(\frac{1}{\text{Min}}\right) \quad \text{pH}=7.0$$

$$k_{fenol} = 2.64 \times 10^{-2} \left(\frac{1}{\text{Min}}\right) \quad \text{pH}=9.0$$

De forma similar se determinó la constante de velocidad para el 4-clorofenol y 2,4,6-triclorofenol.

En las Figuras 5.17, 5.18 y 5.19, se muestran las graficas de la concentración contra el tiempo de reacción ($\ln(C_{fo}/C_f)$ vs t), para determinar la constante de velocidad (k) y orden de reacción. El comportamiento lineal observado con un

coeficiente de correlación de (0.98-0,99), mostraron que la oxidación de los fenoles sigue una cinética de primer orden.

Por otro lado, se observó que la linealidad de las reacciones fue disminuyendo en el siguiente orden de correlación lineal (r^2): fenol (0.999)>4-clorofenol (0.998)>2,4,6-triclorofenol (0.989), esto se debe a que en el caso de las moléculas con sustituyentes cloro, la velocidad de reacción no es constante a todo momento. Los sustituyentes cloro van saliendo sucesivamente de la molécula por el medio alcalino alterando momentáneamente la velocidad de la reacción.

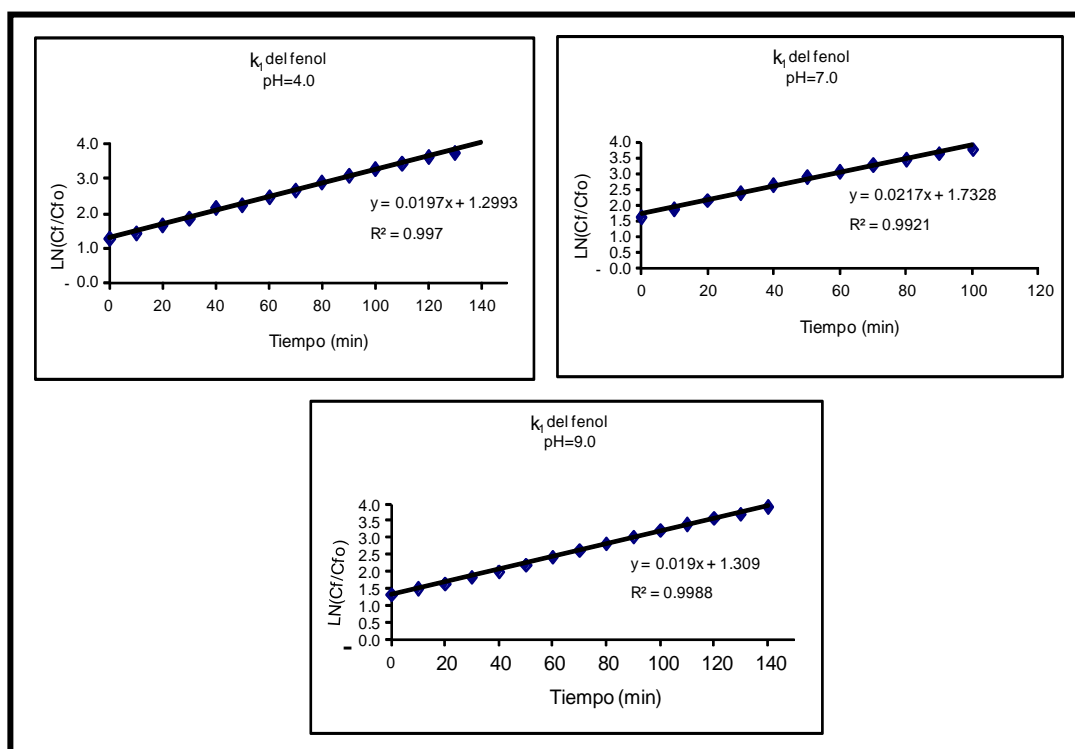


Figura 5.17. Constantes de velocidad de primer orden obtenidas en la degradación del fenol por el método gráfico a tres valores de pH (4.0, 7.0 y 9.0).

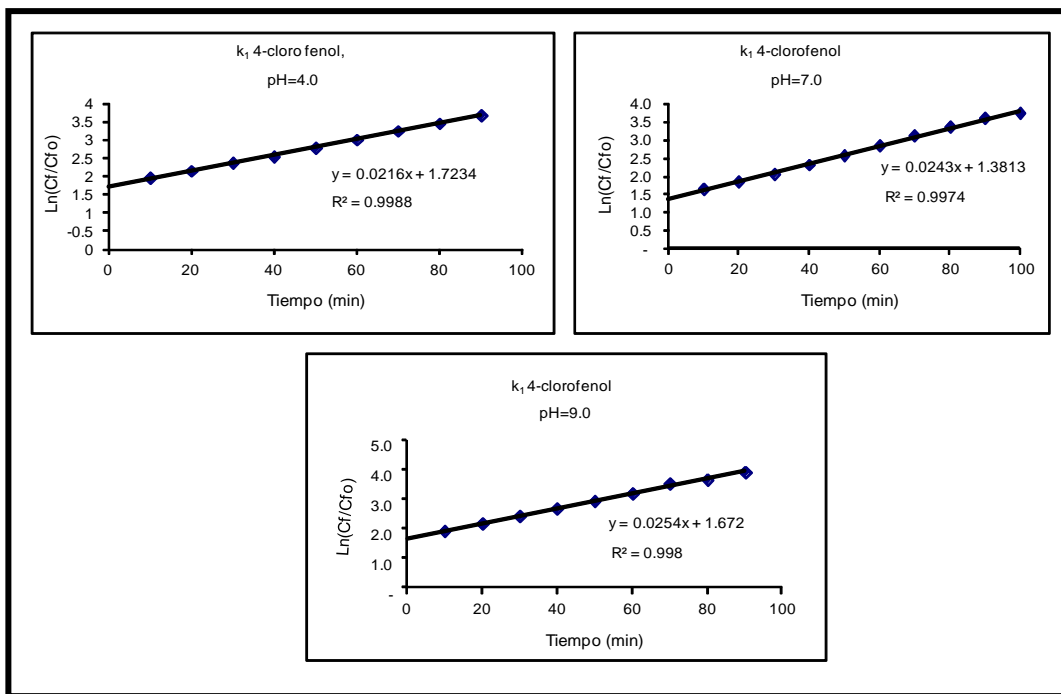


Figura 5.18. Constantes de velocidad de primer orden obtenidas en la degradación del 4-cp por el método gráfico a tres valores de pH (4.0, 7.0 y 9.0).

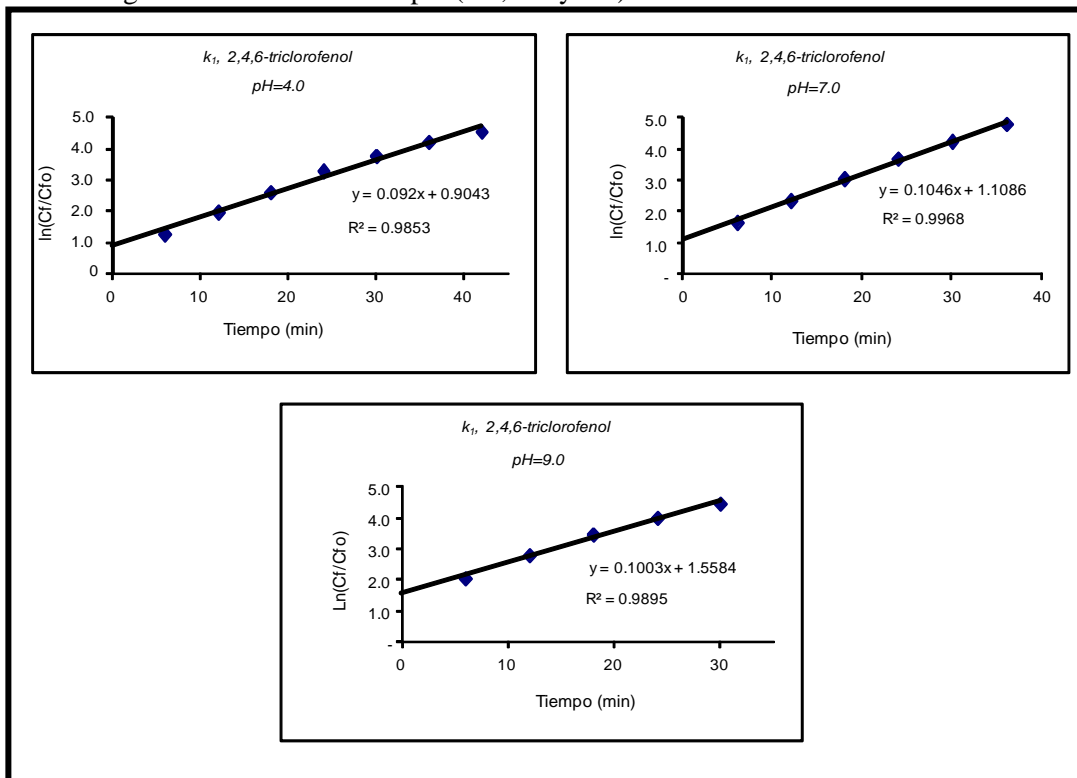


Figura 5.19. Constantes de velocidad de primer orden obtenidas en la degradación del 2,4,6-tcp por el método gráfico a tres valores de pH (4.0, 7.0 y 9.0).

El presente estudio predice que la velocidad de reacción de la degradación de fenoles en presencia de $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+ / [\text{H}_2\text{O}_2]$ fue $\text{fenol} < 4\text{-CP} < 2,4,6\text{-TCP}$ (Figura 5.20). Esta tendencia podría explicarse de tres maneras: (1) las posibilidades de formar puentes de hidrógeno inter/intramolecular son mayores en los TCP que en los otros fenoles. Esta deducción coincide con otros estudios [128], lo que indica que los meta cloro sustituyentes retrasan las velocidades de degradación a través de la inhibición estereoquímica y/o enlaces de hidrógeno intramolecular. Similarmente se reporta que los enlaces de hidrógeno intramoleculares tienen fuertes efectos sobre la velocidad de degradación [129]. (2) los iones cloros generados en el TCP tienen mayor riqueza de electrones en el anillo en comparación a los otros clorofenoles, indicando que el pH de la solución del TCP se acidifique más fácilmente, por lo tanto, la velocidad de reacción del TCP es más rápida. (3) finalmente, cuando el radical $\bullet\text{OH}$ electrofílico ataca al TCP sobre la abundancia de electrones, una carga negativa se construye en el anillo debido a un mayor número de átomos de cloro enlazados, la atracción Coulombica resultante entre el anillo negativo y el radical $\bullet\text{OH}$ electrofílico aumentan la velocidad de degradación. Sin embargo, para los anillos del 4-CP o fenol, donde hay menor densidad electrónica en el anillo en comparación al TCP, hay mayor repulsión, por lo tanto, la velocidad de degradación disminuye. Se establece claramente que la adición del radical $\bullet\text{OH}$ electrofílico en el anillo aromático del TCP debe ser más fácil.

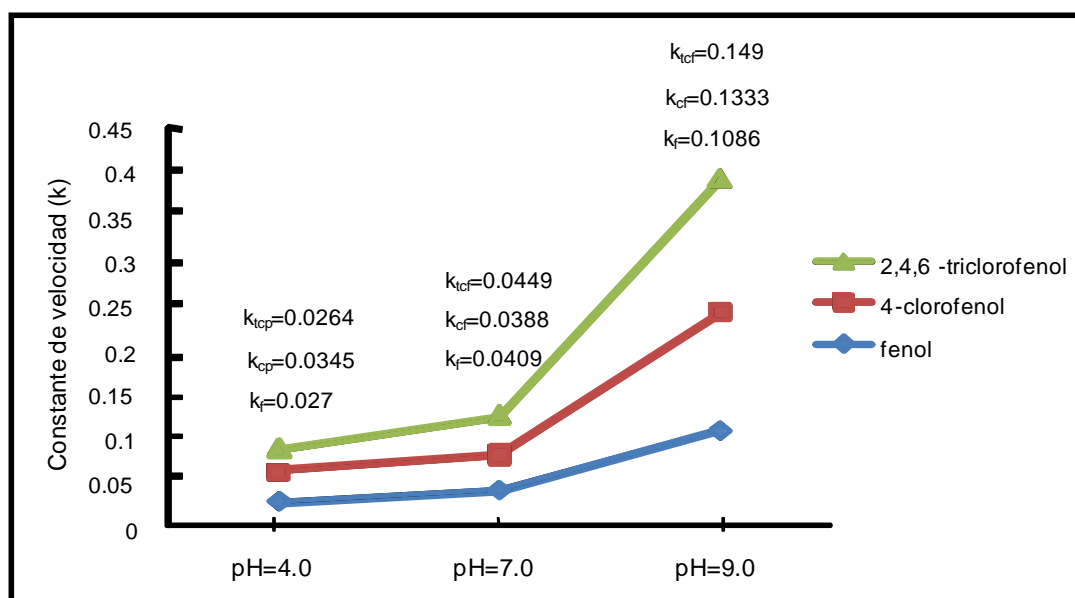


Figura 5.20. Comparación de las velocidades de reacción de los fenoles oxidados a diferente valor de pH.

Además, el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) y energía libre de Gibbs (ΔG) fueron obtenidas. Después de analizar los datos de la energía libre de Gibbs (Tabla 5.24), se encontró que el valor más negativo resultó para el fenol en lugar de los otros compuestos degradados por su reacción con $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+ / [\text{H}_2\text{O}_2]$; sin embargo, su constante de velocidad es más pequeña, comparado a los otros compuestos oxidados que tienen una constante de velocidad mayor y una ΔG menor, pero ambas son espontáneas. La introducción de grupos donadores de electrones tales como Cl^- en la estructura aromática del fenol aumenta la densidad electrónica en el anillo, facilitando el ataque del radical $\cdot\text{OH}$ u Oxo-Ru sobre el anillo del fenol deficiente de electrones, particularmente, la abstracción de H del fenol por OH u Oxo-Ru resulta ser más fácil. Sin embargo, el 2,4,6-triclorofenol se vuelve más inestable y por lo tanto, más fácil de oxidar proporcionando una constante de velocidad mayor que el 4-clorofenol y el fenol. El siguiente orden resultó para la oxidación de los fenoles: 2,4,6-triclorofenol > 4-clorofenol > fenol.

Tabla 5.25. Valores experimentales de los parámetros cinéticos a pH igual 9.0

<i>Parámetros cinéticos</i>	<i>Compuestos fenólicos</i>		
	<i>Fenol</i>	<i>4-clorofenol</i>	<i>2,4,6-triclorofenol</i>
K (min^{-1})	2.64×10^{-2}	4.49×10^{-2}	14.90×10^{-2}
$t_{1/2}$ (min)	26.260	15.440	4.650
ΔG (kJ/mol)	-8.820	-7.693	-4.719

La gráfica ΔG vs Log k para todos los fenoles estudiados a pH igual a 9.0 (Figura 5.21) muestra que la energía libre de Gibbs (ΔG) correlaciona linealmente con el número de cloros sustituidos en la molécula de fenol, demostrando que el 2,4,6-triclorofenol se oxida en mayor grado y velocidad a diferencia del fenol y el 4-clorofenol.

De acuerdo a trabajos publicados en la literatura [130] basta con que la molécula de fenol tenga un átomo de cloro sustituido en el anillo aromático para aumentar la deficiencia de electrones y evitar que el radical $\cdot\text{OH}$ y/o oxo Ru=O puedan sacar electrones del anillo. Sin embargo, esta molécula (2,4,6-triclorofenol) se vuelve más inestable y por lo tanto, fácil de oxidar, contradiciendo los resultados reportados con anterioridad donde la velocidad de reacción para este compuesto disminuye [131-132].

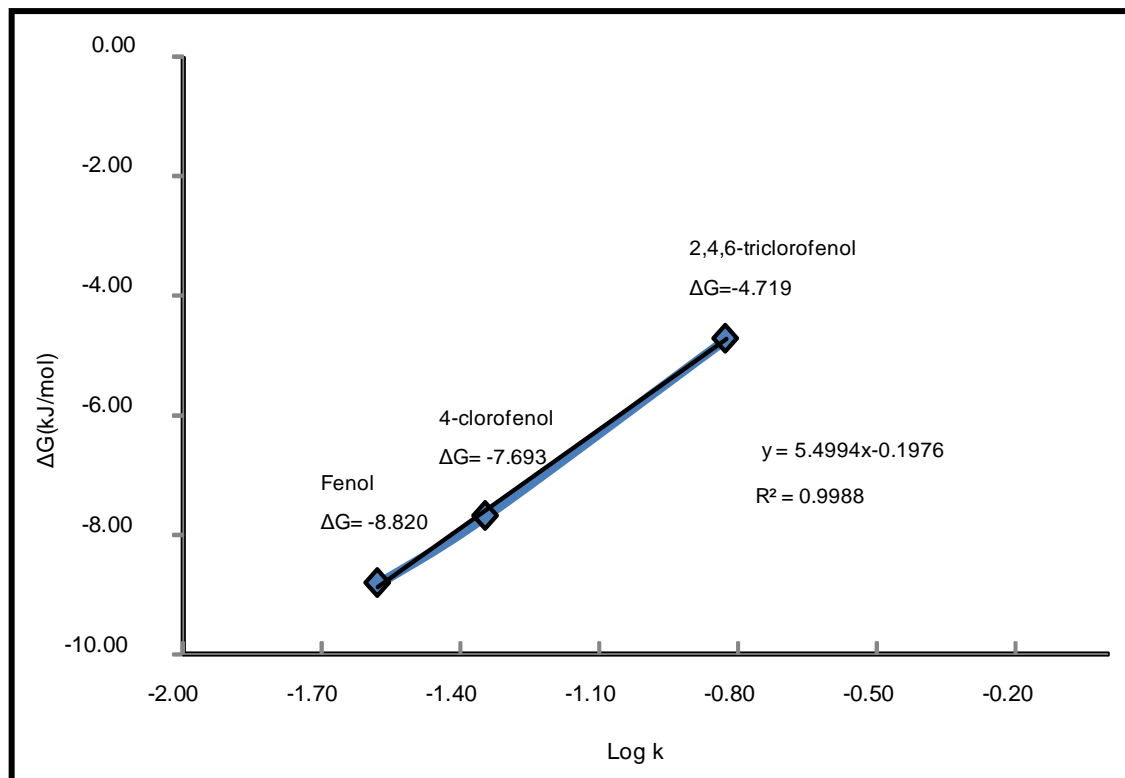


Figura 5.21. Gráfica de ΔG vs Log k para la oxidación de fenoles por $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ a pH de 9.0

Esto puede ser que durante el proceso de oxidación por compuestos de rutenio se favorezca la formación de oxo complejos de rutenio ($\text{Ru}=\text{O}$) en mayor cantidad que los radicales $\cdot\text{OH}$ y eso favorezca más fácilmente la oxidación de los fenoles clorados a pH básico a medida que se incremente el número de átomos de cloro en la molécula del fenol debido a que los grupos oxo-Ru son oxidantes fuertes capaces de oxidar a los compuestos orgánicos en un amplio intervalo de pH de 4.0 a 9.0.

5.3.4 Comparación de los estudios de cinética de degradación de fenoles por diferentes compuestos de rutenio (II)

Procedimientos similares de condiciones de operación fueron utilizadas para llevar a cabo la degradación de los compuestos fenólicos (1.0×10^{-3} M) empleando diferentes complejos $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ y $[\text{RuL}^3\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$: (1.40×10^{-3} mM), $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (4.90×10^2 mM) y pH=9.0. La Figura 5.22, muestra el comportamiento gráfico de la degradación de los fenoles con respecto al tiempo de reacción.

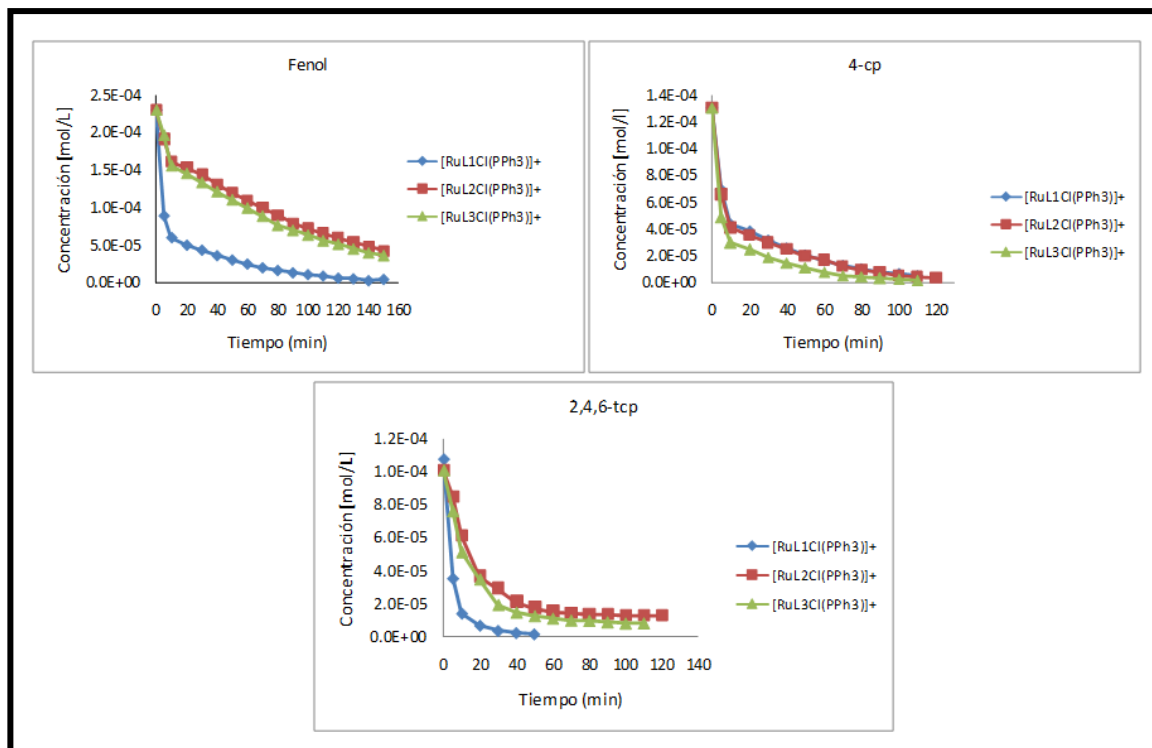


Figura 5.22. Degradación de los compuestos fenólicos usando la reacción de Fenton en diferentes compuestos de rutenio.

Con estos resultados se confirma el papel que juegan los ligantes benzimidazoles enlazados al ion rutenio en la degradación de los compuestos fenólicos, observándose altos porcentajes (%) de remoción a cualquier valor de pH estudiado (4.0 a 9.0) respectivamente. Además, se obtuvieron constantes de velocidad muy similares matemática y gráficamente para cada fenol oxidado a pH=9.0 (Tabla 5.25, Figura 5.23).

Tabla 5.26. Constantes de velocidad obtenidas por la ecuación de primer orden en la degradación de fenoles por Fenton basada en diferentes compuestos de rutenio, pH=9.0

<i>Compuesto/sustrato</i>	$[RuL^1Cl(PPh_3)]^+$	$[RuL^2Cl(PPh_3)]^+$	$[RuL^3Cl(PPh_3)]^+$
	$k (min^{-1})$	$k (min^{-1})$	$k (min^{-1})$
Fenol	4.40×10^{-2}	1.40×10^{-2}	1.60×10^{-2}
4-clorofenol	7.80×10^{-2}	6.70×10^{-2}	6.00×10^{-2}
2,4,6-triclorofenol	21.72×10^{-2}	3.50×10^{-2}	4.10×10^{-2}

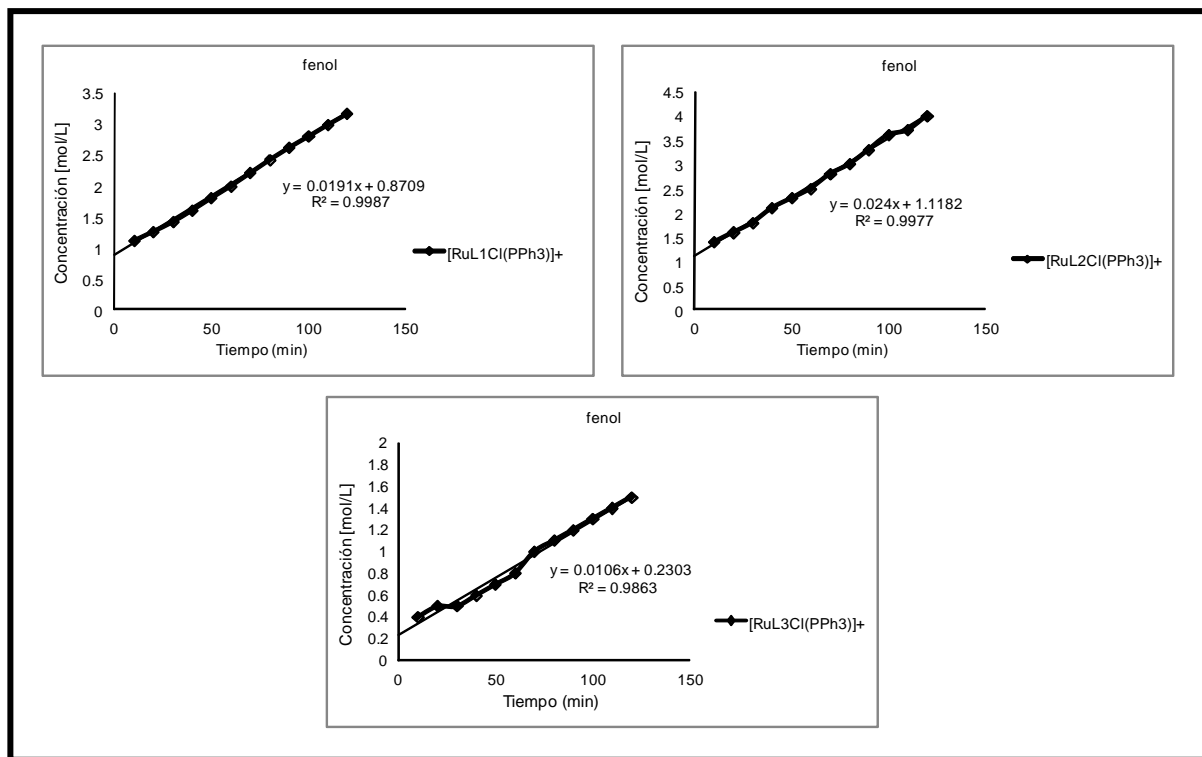


Figura 5.23. Constantes de velocidad de primer orden obtenidas en la degradación del fenol por el método gráfico usando diferentes compuestos de rutenio

Los resultados de este estudio muestran que la reacción modificada de Fenton basada en compuestos de rutenio (II) con ligantes benzimidazoles, es eficiente para la degradación de compuestos fenólicos (Fenol, 4-clorofenol y 2,4,6-triclorofenol) a sus respectivas benzoquinonas a pH básico (pH=9.0), bajo ciertas condiciones (dosis de reactivos) [78].

5.4 Determinación de los productos obtenidos por HPLC

El último paso de la fase experimental consistió en la identificación de los productos y subproductos de la reacción de oxidación de fenoles formados por la reacción de Fenton basada en compuestos de rutenio.

Es posible que la reacción modificada de Fenton basada en compuestos de rutenio, se lleve a cabo mediante diferentes mecanismos de reacción: **1)** generación de los radicales hidroxilo por el uso de compuestos de rutenio con bajos estados de oxidación (Ru(II), Ru(III) y Ru(V)) en presencia de H_2O_2 y **2)** la participación de un mecanismo basado en el grupo oxo rutenio (Ru=O) por el empleo de compuestos con estados de oxidación altos (Ru(IV), Ru(VI), Ru(VII) y

Ru(VIII)) en presencia de H_2O_2 a pHs altos (4.0 a 9.0) favoreciendo reacciones por transferencia de electrones, transferencia de átomos de oxígeno, por inserción C-H y por transferencia de electrones protón acoplado [16]. Sin embargo, aun no se sabe cómo actúan estas especies para oxidar compuestos orgánicos. Aunque en la reacción tipo Fenton convencional [133,134], la generación del radical hidroxilo acuoso está bien definido y conocido el mecanismo de la producción del radical [135-137], no se duda que el mecanismo de reacción usando compuestos de rutenio sea similar.

En la oxidación química del fenol, se ha reportado [138-140] que la formación de benzoquinonas, es un intermediario prominente, pero ese proceso de formación aun no está resuelto totalmente, es posible que la abstracción de H del OH fenólico durante la reacción puedan formar las benzoquinonas. Sin embargo, su formación es ineficaz, debido a que esta forma produce sólo una pequeña cantidad (5.0%) [141]. La producción de benzoquinonas por la oxidación del fenol a través del ataque del radical $\cdot OH$ en el analito fenólico, es todavía un tema de estudio, aunque está confirmada la detección de la benzoquinona en la oxidación del fenol por HPLC.

Se midió la concentración final de los fenoles por un espectrofotómetro de UV visible y HPLC. Se encontró que la concentración del fenol disminuyó debido al proceso de oxidación, por ejemplo una concentración inicial del fenol de 1.0×10^{-3} M bajó a 4.33×10^{-5} M, mientras que el 4-clorofenol de una concentración de 1.0×10^{-3} M disminuyó a 3.15×10^{-5} M y el 2,4,6-triclorofenol de 1.0×10^{-3} M a 3.58×10^{-6} M dentro de los 30 minutos de reacción, estos resultados indicaron que el radical $\cdot OH$ o $Ru=O$ que son producidos por la reacción modificada de Fenton basada en compuestos de rutenio, oxidaron efectivamente a los fenoles, observándose que la degradación es de forma inmediata una vez que el complejo de rutenio reacciona con el H_2O_2 oxidándose a Ru(III) o Ru(IV). De acuerdo a los datos reportados en la literatura, se cree que la reacción se recupera a través de la reducción de Ru(III) por la formación de la benzoquinona (BQ) a Ru(II) como sucede con el ion Fe(III) por la formación de la hidroquinona (HQ) a Fe(II), debido a que la regeneración del Fe(II) a través de la reducción de Fe(III) por $[H_2O_2]$, es mucho más lento que la formación de las hidroquinonas [142].

Se encontró que una selectividad conveniente y factores de retención fueron obtenidos cuando la velocidad de flujo de alimentación fue de 0.2 mL/min para el fenol y 0.5 mL/min para el 4-clorofenol y 2,4,6-triclorofenol, (Tabla 5.26).

Tabla 5.27. Determinación de fenoles y subproductos de reacción por HPLC, $\lambda=240$ nm, fase acetonitrilo-metanol (80:20) v/v, columna C-18

Compuesto	Flujo (mL/min)	Tiempo de retención (min)	Comentarios
fenol	0.2	9.38	Hay un mayor porcentaje de fenol transformado a <i>p</i> -benzoquinona.
4-clorofenol	0.5	3.94	Hay una muy alta formación de benzoquinona clorada.
2,4,6-triclorofenol	0.5	4.44	Hay un mayor porcentaje de formación de benzoquinona clorada y ácidos carboxílicos.
<i>p</i> -benzoquinona	0.2	9.20	Hay formación de benzoquinona clorada y ácidos carboxílicos.

Productos del fenol oxidado

La oxidación del fenol permite una alta conversión a *p*-benzoquinona, si bien puede haber otros compuestos formados tales como clorofenoles o quinonas cloradas, sus formaciones fueron en proporciones muy pequeñas difíciles de detectar aún en HPLC (Figura 5.24 y 5.25).

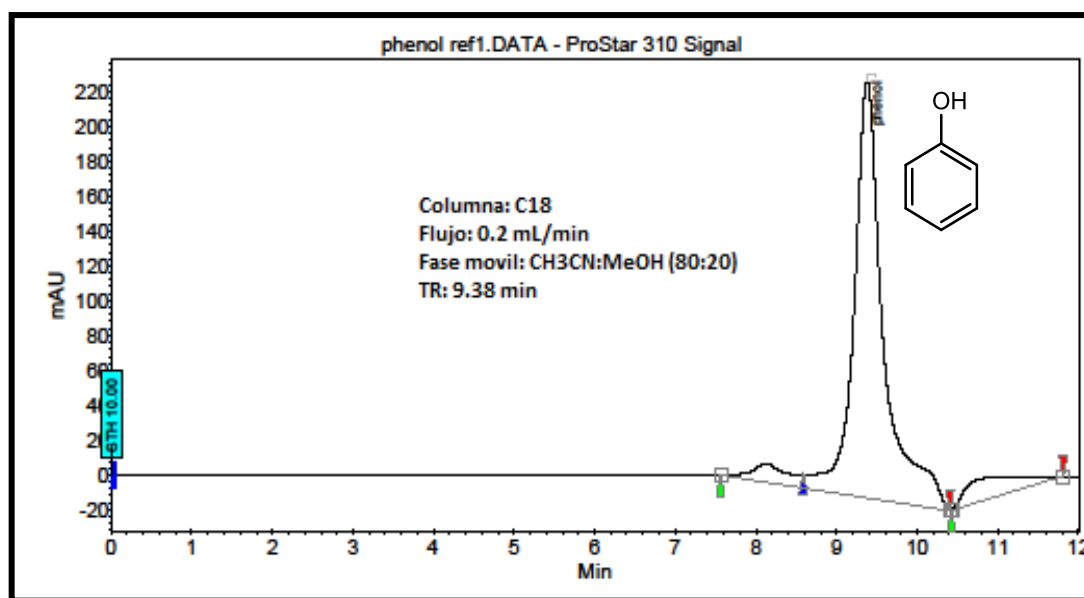


Figura 5.24. Estándar del fenol. HPLC Varian 310, $\lambda=240$ nm

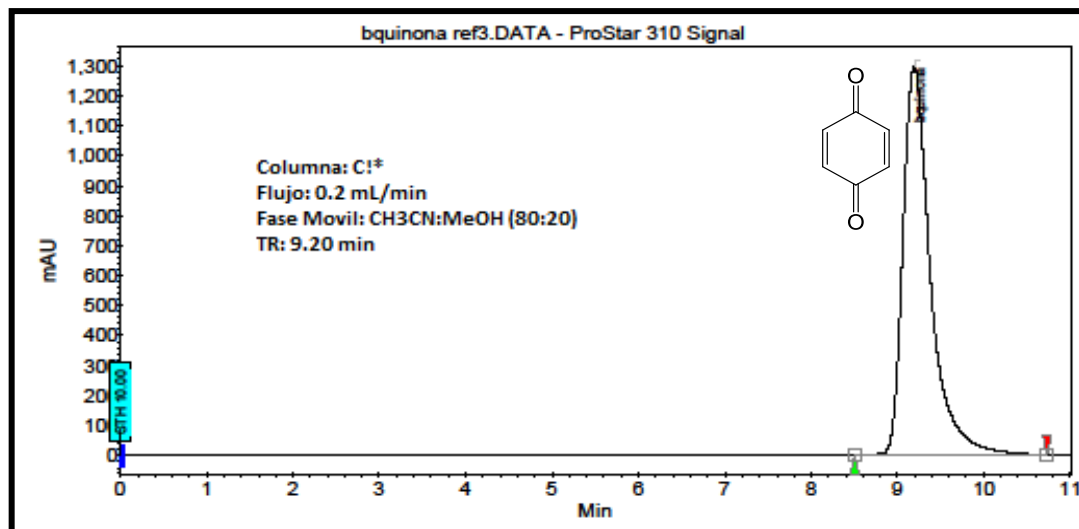


Figura 5.25. Estándar de la *p*-benzoquinona. HPLC Varian 310, $\lambda=240$ nm

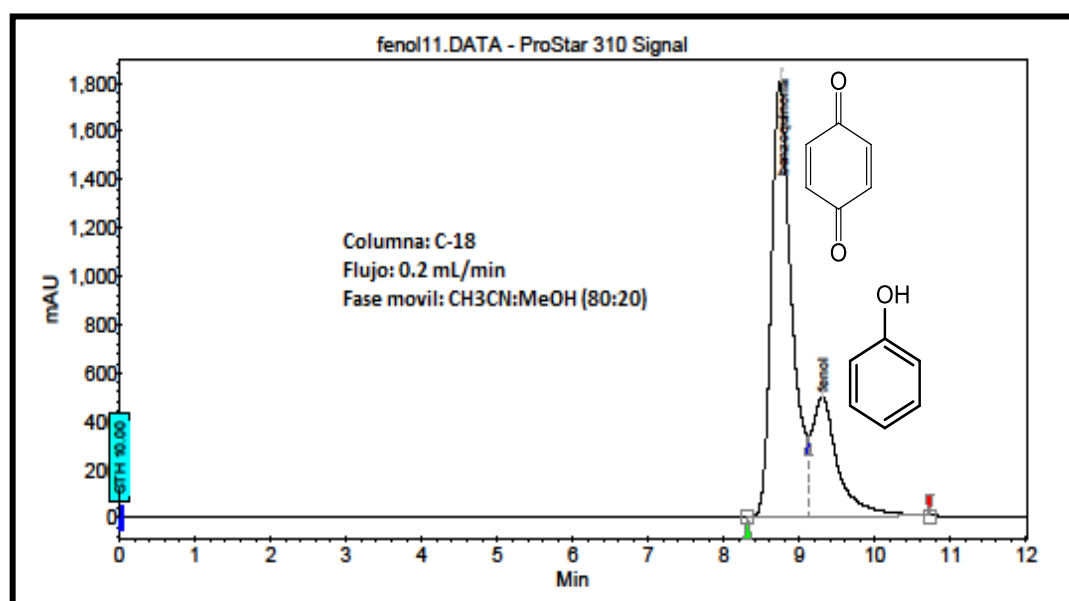


Figura 5.26. Productos de oxidación del fenol por compuestos de rutenio. HPLC Varian 310, $\lambda=240$ nm

Entre el fenol y la benzoquinona, hay una gran semejanza en los tiempos de retención (T_R) debido a la similitud en las estructuras de fenol (C_6H_5OH) y *p*-benzoquinona ($C_6H_4O_2$), por tanto, para la identificación y separación de estos compuestos se utilizó un flujo de 0.2 mL/min. El fenol tiene en estas condiciones un $T_R=9.38$ min, la benzoquinona $T_R=9.20$ min, una vez llevada a cabo la reacción de oxidación, se puede observar en la Figura 5.26 que el producto mayoritario tiene un $T_R=8.74$ min, el cual se identificó como benzoquinona,

mientras que el pico del fenol disminuyó a medida que se oxidó y se formó el nuevo compuesto.

El mismo procedimiento experimental en HPLC que se aplicó para analizar los productos del fenol también se aplicaron al 4-CP y 2,4,6-TCP. Los resultados fueron los siguientes:

El 4-clorofenol, una molécula más compleja que el fenol, su oxidación fue más rápida en mayor proporción que el fenol. Para una velocidad de flujo de 0.5 mL/min el 4-clorofenol tuvo un TR=3.86 min y la p-benzoquinona un TR=3.50 min. En el estandar, se puede apreciar que un segundo pico con un TR=3.34 min corresponde a trazas de contaminantes inherentes de estos productos (Figura 5.27).

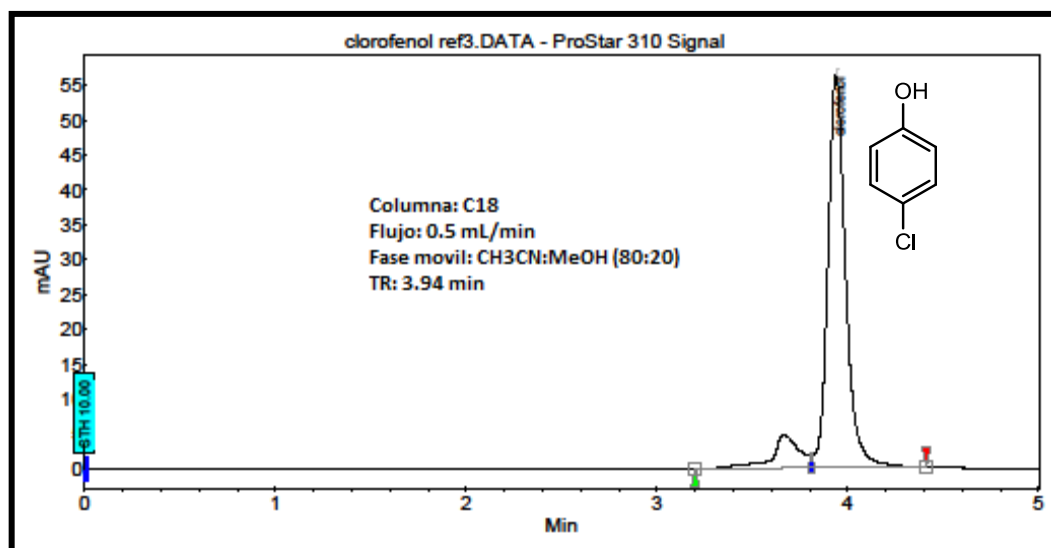


Figura 5.27. Estándar del 4-clorofenol. HPLC Varian 310, $\lambda=240$ nm

Cuando se llevó a cabo la reacción de oxidación por Fenton basada en compuestos de rutenio (Figura 5.28), se observó que el pico del 4-clorofenol a un tiempo de residencia de 3.86 min disminuyó a medida que creció la benzoquinona a un tiempo de residencia de 3.50 minutos.

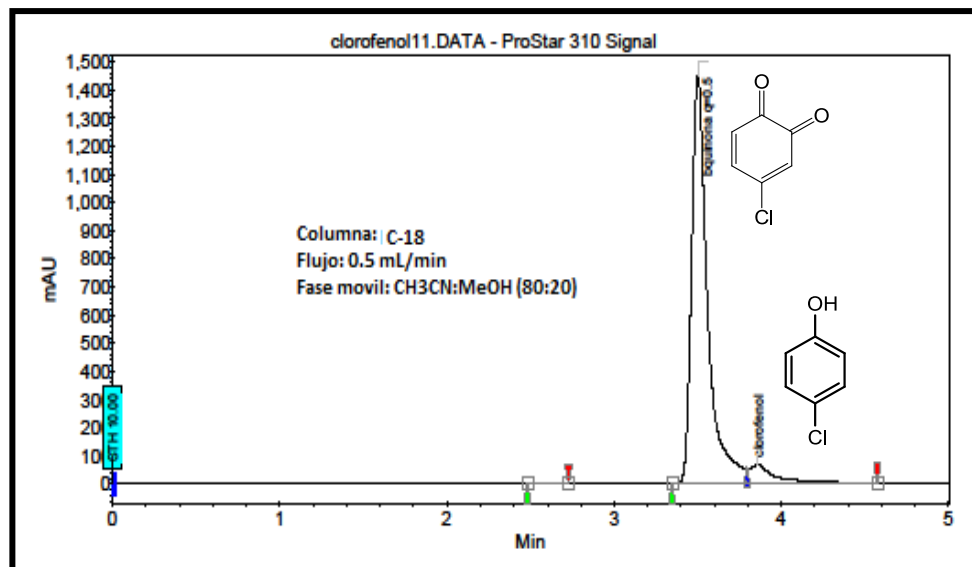


Figura 5.28. 4-clorofenol oxidado. HPLC Varian 310, $\lambda=240$ nm

En el caso del 2,4,6-triclorofenol, se obtuvo un TR=4.44 min, además de una señal a TR=3.64 min correspondiente a algún contaminante (Figura 5.29). La reacción de oxidación de este compuesto, dió como resultado a la p-benzoquinona como producto mayoritario a un TR=3.57 min, además se pudo observar un remanente de 2,4,6-triclorofenol sin reaccionar en un TR=4.25 min (Figura 5.30). A pesar de que es una molécula polisustituida la reacción se lleva a cabo en un sólo paso. Lo que permitió afirmar que la oxidación de los compuestos fenólicos con compuestos de rutenio es posible.

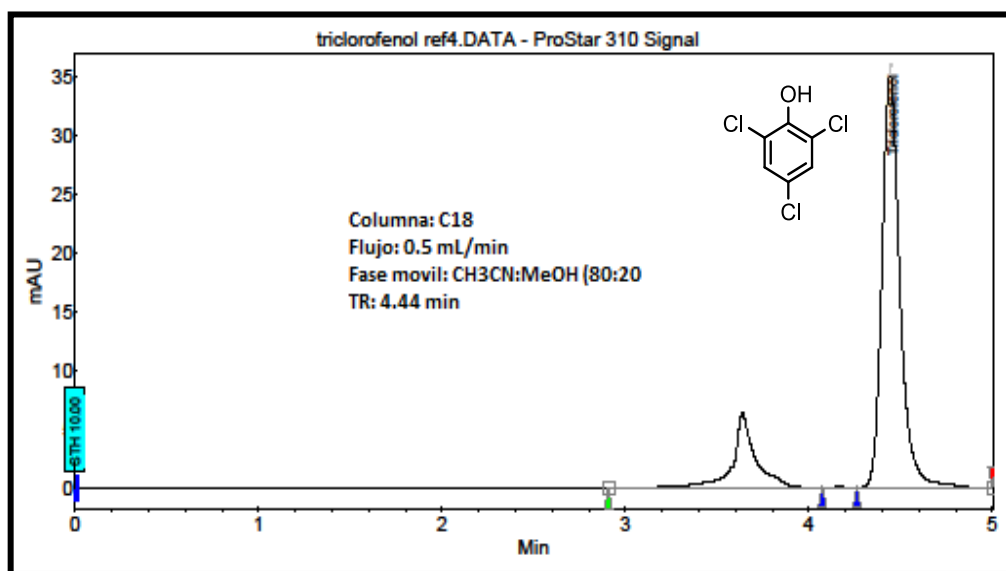


Figura 5.29 Estándar del 2,4,6-triclorofenol. HPLC Varian 310, $\lambda=240$ nm

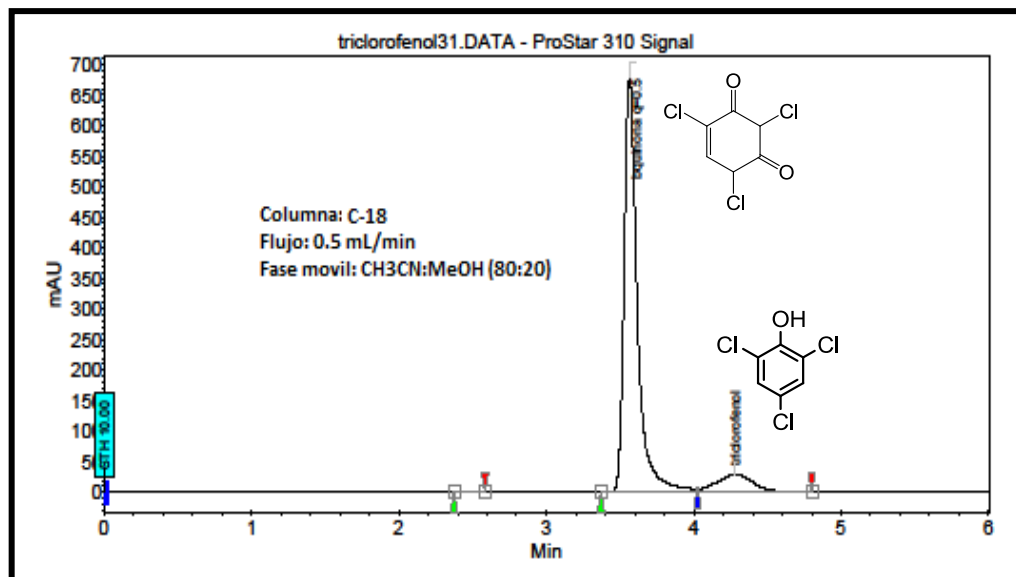


Figura 5.30. 2,4,6-triclorofenol oxidado. HPLC Varian 310, $\lambda=240$ nm

La formación de benzoquinona por la oxidación del fenol es bien conocida y estudiada. Sin embargo, la ruta de la formación de la benzoquinona a través de la oxidación del fenol por complejos de rutenio y especies oxidantes a compuestos orgánicos simples y solubles, etc., es aun controversial y no ha sido claramente explicada.

Aunque en la oxidación química del fenol, hay varios trabajos que hablan de la formación de la benzoquinona como prominente intermediario, el proceso de formación de este mismo producto no ha sido resuelto completamente [16, 143]. Por ejemplo, la forma más común de oxidación está involucrada en la pérdida inicial de un electrón (e^-) o de un protón (H^+) del compuesto fenólico para formar el radical fenóxido, seguido por subsecuentes oxidaciones o acoplamiento hasta llegar a formar la benzoquinona. Sin embargo, la producción de benzoquinona a través de la oxidación del fenol por ataque del radical en el anillo fenólico es aun, un tema a estudiar. La Figura 5.31, muestra un esquema del mecanismo de reacción con compuestos de rutenio a pH de 4.0, mientras que la Figura 5.32 a pH 9.0.

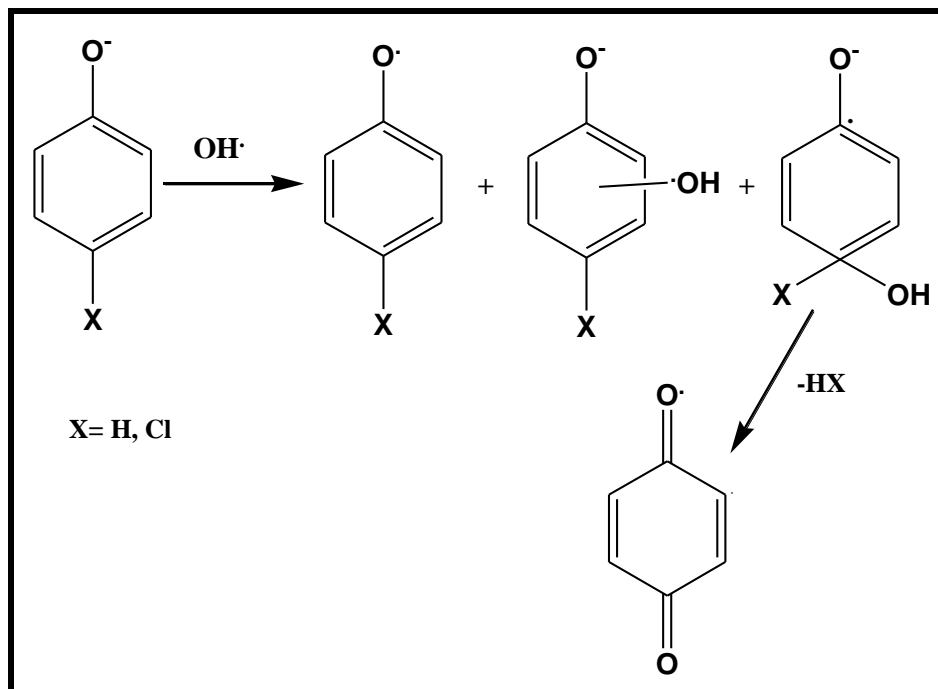


Figura 5.31. Esquema del mecanismo de oxidación de fenoles por complejos de rutenio a pH 4.0

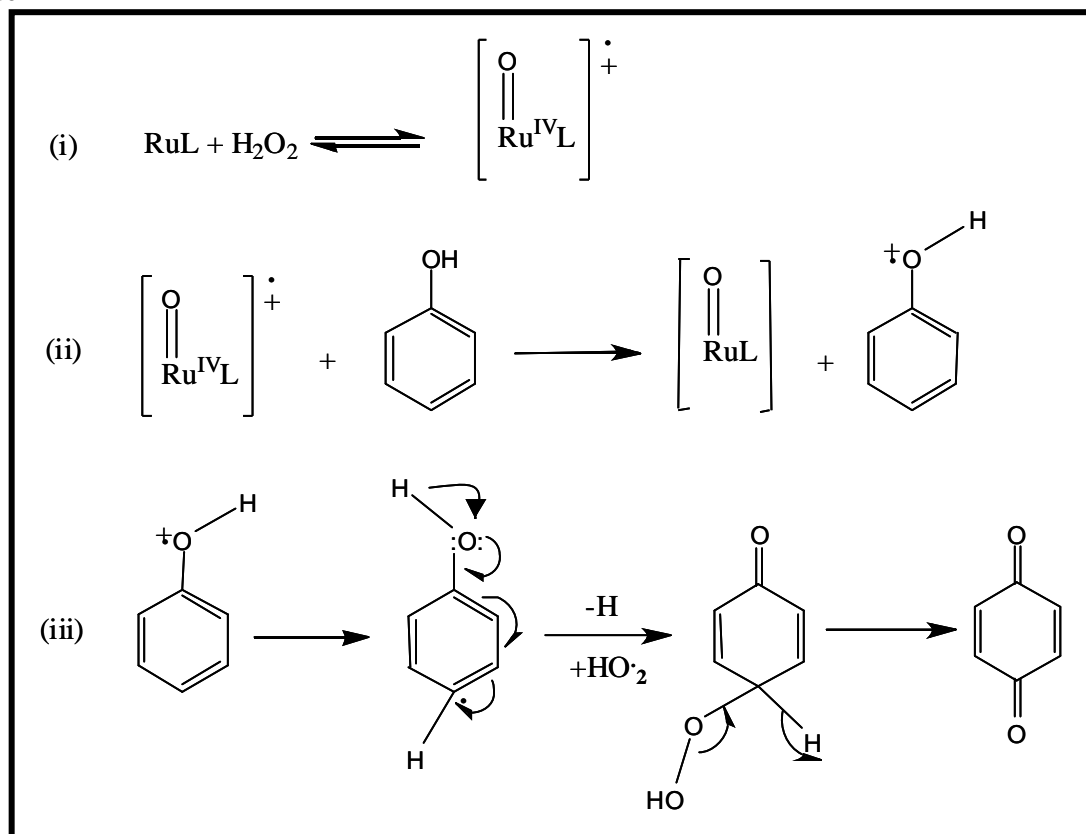


Figura 5.32. Esquema del mecanismo de oxidación de fenoles por complejos de rutenio a pH=9.0.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. Conclusiones

- Se sintetizaron y caracterizaron espectroscópicamente los complejos de rutenio con ligantes de benzimidazol N,N,N-tris(benzimidazol-2il-metil)amina (L^1), N,N-bis(benzimidazol-2il-metil)hidroxietilamina (L^2) y N,N'-bis(benzimidazol-2il-etil)etilendiamina (L^3). Estos complejos se utilizaron en la reacción de Fenton modificada para oxidar a los fenoles investigados en este estudio.
- La eficiencia de remoción de fenoles (fenol, 4-clorofenol y 2,4,6-triclorofenol) por complejos de rutenio (II), varió desde 83% para L^1 hasta 42% para L^3 . Así mismo, el análisis de la influencia del pH en las reacciones investigadas, muestra que la remoción de contaminantes, es eficiente en un intervalo de pH mayor (4.0 - 9.0) con respecto a la reacción de Fenton tradicional (2.5 – 4.0).
- El producto principal de estas oxidaciones fue la p-benzoquinona, la cual fue identificada por cromatografía líquida (HPLC). Esto permitió proponer un mecanismo vía radicales libres ($\cdot\text{OH}$) para las reacciones en medio ácido y la formación de especie rutilo ($\text{O}=\text{Ru}$) cuando ocurren en condiciones básicas.
- Las eficiencias para la remoción de fenoles con compuestos de rutenio son mayores a las reacciones de tipo Fenton convencionales.
- Se optimizaron las condiciones de reacción (pH, concentraciones de peróxido de hidrógeno y del complejo) para llevar a cabo las reacciones de Fenton modificadas investigadas por medio del Programa Computacional Design-Expert 2^k y estas fueron $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+ = 1.40 \times 10^{-3}$ mM; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4.90 \times 10^2$ mM para trabajar a en un intervalo de pH de 4.0 a 9.0.

6.2. Recomendaciones

1. Establecer y aplicar la metodología para realizar pruebas con muestras reales de aguas residuales.
2. Desarrollar a nivel piloto un reactor para evaluar el empleo de la reacción modificada de Fenton usando compuestos de rutenio en el tratamiento de aguas residuales que contengan fenoles.
3. Obtener nuevos modelos matemáticos para muestras reales de aguas residuales.
4. Determinar las pruebas de toxicidad de los efluentes tratados y buscar metodología para reciclar el complejo de rutenio.

CAPITULO 7

REFERENCIAS

- [1] Aditya R., Souhail, R., Al-Abed, D., Dionysiou, D., (2009). **Effect of inorganic, synthetic and naturally occurring chelatingagents on Fe(II) mediated advanced oxidation of chlorophenols.** Water Res. 43, 684–694.
- [2] Fenton, H.J.H., (1894). **Oxidation of Tartaric Acid in presence of Iron.** J. Chem. Soc., 65, 899–910.
- [3] Wai P. y Bettina M. Voelker. (2002). **Decomposition of Hydrogen Peroxide and Organic Compounds in the Presence of Disolved Iron and Ferrihydrite.** Environ. Sci. Technol., 36, 1467-1476.
- [4] Pignatello, J.J., (1992). **Dark and photo-assisted Fe³⁺ catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide.** Environ. Sci. Technol. 26, 944–951.
- [5] Zazo, J.A.; Casas, J. A.; A. F. M ohedano, A. F.; M . A . Gilarranz, M.A.; and Rodriguez, J.J. (2005). **Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton’s Reagent.** Environ. Sci. Technol. 39, 9295-9302.
- [6] Ruppert R., Bauer R. and Heisler G., (1993). **The photo-Fenton reaction — an effective photochemical wastewater treatment process.** J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 73, 75-78.
- [7] Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J.R. and Cater, S. R., (1996). **The use of iron in advanced oxidation processes.** Adv. Oxid. Technol. 1, 18-26.
- [8] Sudoh M., Kodera T., Sakai K., Zhang J. Q. and Koide K., (1986). **Oxidative degradation of aqueous phenol effluent with electrogenerated Fenton's reagent.** J. Chem. Eng. Jpn. 19, 513-518.
- [9] Hsiao Y. and Nobe K., (1993). **Oxidative reactions of phenol and chlorobenzene with in situ electrogenerated Fenton's reagent.** Chem. Eng. Commun. 126, 97-110.
- [10] Sun and Pignatello J.J., (1993). **Activation of hydrogen peroxide by iron(III) chelates for abiotic degradation of herbicides and insecticides in water.** J. Agric. Food. Chem. 41, 308-312.
- [11] Winterboun C.C., (1995). **Toxicity of iron and hydrogen peroxide: the Fenton reaction.** Toxicol. Lett. 82, 969-974.
- [12] Gales J.B., Dumats J., Genard S., Destree O., Pichaud P., Cctroux P., Marrot L., Beck I., Fernandez B. and Barre G., (1996). **N,N'-Bis-(3,4,5-**

trimethoxybenzyl) Ethylenediamine N,N'-diacetic Acid as a New Iron Chelator with Potential Medicinal Applications against Oxidative Stress. *Biochem. Pharmacol.* 51,103-115.

[13] Lopez, K.B., Schulman, H.M. and Hermes-Lima, M., (1999). **Polyphenol tannic acid inhibits hydroxyl radical formation from Fenton reaction by complexing ferrous ions.** *Biochim. Biophys. Acta.* 1472, 142-152.

[14] Evan S. Beach, Jennifer L. Duran, Colin P. Horwitz, and Terrence J. Collins. (2009). **Activation of Hydrogen Peroxide by an Fe-TAML Complex in Strongly Alkaline Aqueous Solution: Homogeneous Oxidation Catalysis with Industrial Significance.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 7072-7076.

[15] Collins, T. J., (2002). **TAML Oxidant Activators: A New Approach to the Activation of Hydrogen Peroxide for Environmentally Significant Problems.** *Acc. Chem. Res.* 35, (9), 782-790. (b) Sen Gupta, S.; Stadler, M.; Noser, C. A.; Ghosh, A.; Steinhoff, B.; Lenoir, D.; Horwitz, C. P.; Schramm, K.-W.; Collins, T. J., (2002). **Rapid total destruction of chlorophenols by activated hydrogen peroxide.** *Science (Washington, DC, U. S.)* 296, (5566), 326-328.

[16] a) William, W. Y. Lams, Shek-Man Yiu, Douglas T. Y. Yiu, Tai-Chu Lau, Wing-Ping Yip, and Chi-Ming Che, (2003). **Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Alkylaromatic Compounds by a trans-Dioxoruthenium(VI) Complex.** *Inorg. Chem.* 42, 8011. b) William W. Y. Lam, Mendy F. W. Lee, and Tai-Chu Lau*. (2006). **Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Hydroquinones by a trans-Dioxoruthenium(VI) Complex.** *Inorg. Chem.* 45, 315-321; c) Jasmine R. Bryant and James M. Mayer. (2003). **Oxidation of C-H Bonds by [(bpy)₂(py)Ru^{IV}O]²⁺. Occurs by Hydrogen Atom Abstraction.** *J. AM. CHEM. SOC.* 125, 10351-10361; d) Chi-Ming Che,* Wai-Tong Tang, Wing-Tak Wong, and Ting-Fong Lait. (1989). **Novel Ruthenium-Oxo Complexes of Saturated Macrocycles with Nitrogen and Oxygen Donors and X-ray Crystal Structure of trans-[Ru^{IV}(L)O(H₂O)](ClO₄)₂.** *J. Am. Chem. SOC.* 111, 9048-9056.

[17] Douglas, T. Y. Yiu; Mendy, F. W. Lee; William W. Y. Lam; and Tai-Chu Lau, (2003). **Kinetics and Mechanisms of the Oxidation of Phenols by a trans-Dioxoruthenium(VI) complexes.** *Inorg. Chem.* 42, 1225-1232.

[18] Thomas, J. Meyer and My Hang V. Huynh, (2003). **The remarkable Reactivity of High Oxidation State Ruthenium and Osmium Polypyridyl Complexes.** *Inorg. Chem.* 42, 8140-8160.

- [19] Chi-Ming Che, Wai-Tong Tang, Wai-On Lee, Kwon-Yin Wong and Tai-Chu Lau. (1992). **Mechanism of Alcohol Oxidation by trans-Dioxoruthenium(VI): The Effect of Driving Force on Reactivity**. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1551-1556.
- [20] Jianhua, W., Yuan-Qing F., Garry S. H., Frederique L. and Sebastiano C. (2005). **Synthesis and Properties of the Elusive Ruthenium(II) Complexes of 4-cyano-2,2':6',2''-terpyridine**. Inorg. Chem. 44, 5-7.
- [21] Allan G. Blackman. (2005). **The coordination chemistry of tripodal tetraamine ligands**. Polyhedron 24, 1-39.
- [22] Popescu, D. L., Chanda, A., Stadler, M. J., Mondal, S., Tehranchi, J., Ryabov, A. D. and Collins, T. J. (2008). **Mechanistically inspired design of Fe-III-TAML peroxide-activating catalyst**. J. Am. Chem. Soc., 130, 12260-
- [23] Zuofeng Chen, Javier J. Concepcion, Jonah W. Jurss, and Thomas J. Meyer. (2009). **Single-Site, Catalytic Water Oxidation on Oxide Surfaces**. J. Am. Chem. Soc. 131, 15580-15581.
- [24] Salkinoja S.M., Uotila J., Jokela J., Laine M. and Sasaki E. (1995). **Organic Halogens in the Environment: Studies of Environmental Biodegradability and Human Exposure**. Environ. Health Persp. 103, 63-69.
- [25] Zhao F., Mayura K., Hutchinson R.W., Lewis R.P., Burghardt R. C. and Phillips T.D. (1995). **Developmental toxicity and structure-activity relationships of chlorophenols using human embryonic palatal mesenchymal cells**. Toxicol. Lett. 78, 35-42.
- [26] Droste, R.J., 1997. *Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment*. John Wiley and Sons, New York, 450 pp.
- [27] Agency for toxic substances and disease registry (1999). **Toxicological Profile for chlorophenols**. ATSDR, Atlanta Georgia, EUA. (b) Agency for toxic substances and disease Registry (2001). **Toxicological Profile for pentachlorophenol**. ATSDR, Atlanta, Georgia, EUA.
- [28] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (2001). **Toxicological profile of phenol**. ATSDR, Atlanta Georgia, EUA.
- [29] Agency for toxic substances and disease Registry (1992). **Toxicological Profile for nitrophenols**. ATSDR, Atlanta Georgia, EUA

- [30] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (2008). **Toxicological profile of phenol**. ATSDR, Atlanta Georgia, EUA
- [31] Esplugas, S., Gimenez, J.; Contreras, S.; Pascual, E.; Rodriguez, M.I, (2002). **Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation**. Water. Res. 36, 1034-1042.
- [32] Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M. A; Jiménez J. Esplugas S., (2004). **Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review**. Appl. Catal. B. 47, 219-256. b) Autenrieth R.L., Bonner J.S., Akgerman A., Okaygum M. and McCreary E.M., (1991). **Biodegradation of phenolic wastes**. J. Hazard Mater. 28, 29–53.
- [33] Glaze, W.H. (1987). **Drinking-water treatment with ozone**. Environ. Sci. Technol. 21: 224-230.
- [34] Hirvonen, A.; Trapido, M.; Hentunen, J.; Tarhanen, J. (2000). **Formation of hydroxylated and dimeric intermediates during oxidation of chlorinated phenols in aqueous solution**. Chemosphere. 41, 1211-1218.
- [35] Bacardit, J.; Garcia-Molina, V.; Bayarri, B.; Gimenez, J.; Chamarro, E.; Sans C. and Esplugas, S. (2007). **Coupled photochemical-biological system to treat biorecalcitrant wastewater**. Water Sci. Technol. 55, 95–100.
- [36] *Martínez, E. y López, G.* (2001). **Tratamiento químico de contaminantes orgánicos - El proceso. Fenton**. Ingeniería Química, España; 375, 149-153.
- [37] Perez, M., Torrades, F., Doménech, X., Peral, (2002). **J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents**. Water Res. 36, 2703-2710.
- [38] Juang, L-C.; Tseng, D-H.; Yang, S-C. (1997). **Treatment of petrochemical wastewater by UV/H₂O₂ photodecomposed system**. Water. Sci. Technol. 36, 357-365.
- [39] Bolduc, L.; Anderson, W.A. (1997). **Enhancement of biodegradability of model wastewater containing recalcitrant or inhibitory chemical compounds by photocatalytic pre-oxidation**. Biodegradation. 8, 237-249.
- [40] Gulyas, H.; Bockelmann, D.; Hemmerling, L.; Bahnemann, D.; Sekoulov, (1994). **Treatment of recalcitrant organic compounds in oil reclaiming wastewater by ozone/hydrogen peroxide and UV/titanium dioxide**. Water. Sci. Technol. 29, 129-132.

- [41] Zhou, H. and Smith, D. W. (2002). **Advanced technologies in water and wastewater treatment**. *J. Environ. Eng. Sci.* 1, 247-264.
- [42] Suty, H., De Traversay, C., and Cost, M. (2004). **Applications of advanced oxidation processes: present and future**. *Water. Sci. Technol.*, 49, 227-233.
- [43] Alnaizy, R. Akgerman U. A. (2000). **Advanced oxidation of phenolic compounds**. *Adv. Environ. Res.* 4, 233-244.
- [44] Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. (1999). **Advanced Oxidation Processes (AOP) for water purification and recovery**. *Catal. Today*, 53, 51-59.
- [45] Yao, Y. Yao; G. Li; S. Ciston; R. M. Lueptow; K. Gray (2008). "Photoreactive TiO₂/Carbon Nanotube Composites: **Synthesis and Reactivity**". *Environ. Sci. Technol.* 42, 4952–4957.
- [46] Rodríguez, N. M.; Ben Abderrazik, Contreras a, S.; Chamarro a, E.; Gimenez, J.; Esplugas S. (2003). **Iron(III) photooxidation of organic compounds in aqueous solutions**. *Appl. Catal. B.* 37, 131–137.
- [47] Pignatello, J. J., Oliveros, E. and Mackay, A., (2006). **Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry**. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36: 1-84.
- [48] Haber F. and Weiss J. (1934). **The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts**. *Proc. Royal Society A.* 134, 332-351.
- [49] Hislop, K.A. and Bolton, J. R. (1999). **The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV-vis/ferrioxalates/H₂O₂ system**. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3119-3126.
- [50] Goldstein, S. and D. Meyerstein (1999). **Comments on the mechanism of the "Fenton like" reaction**. *Acc. Chem. Res.* 32, 54-550.
- [51] Kremer, M. L. (1999). **Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for new intermediate**. *Phys. Chem. Phys.* 1, 3595-3605.
- [52] Bossman, S. H., Oliveros, E., Gob, S. Siegwart, S., Dahlen, E.P., Payawan, L., Straub, M., Worner, M. and Braun, M. (1998). **New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions**. *J. Phys. Chem. A.* 102, 5542-5550.

- [53] Bard, A. J. Faulkner, L. R., (1951). L. R. **Electrochemical Methods: Fundamental Applications**. Wiley, New York. pp. 213–241.
- [54] Pignatello, J.J., Liu, D., and Huston, P. (1999). **Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction**. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1832–1839.
- [55] Chamarro, E. (2001). **Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability**. *Water. Res.* 35, 1047-1051.
- [56] Kavitha, V.; Palanivelu, K. (2004). **The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol**. *Chemosphere* 55, 1235–1243.
- [57] Zazo, J.A.; Casas, J.A.; A . F . M ohedano, A. F.; M . A . Gilarranz, M.A.; and Rodriguez, J.J. (2005). **Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton’s Reagent**. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9295-9302.
- [58] Walling C. (1975). **Fenton’s Reagent Revisited**. *Acc. Chem. Res.* Vol. 8, 125-131.
- [59] Jose de Laat and Hervea Gallard. (1999). **Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Fe(III) in Homogeneous Aqueous Solution: Mechanism and Kinetic Modeling**. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2726-2732.
- [60] Kwon, B. G., Lee, D.S., Kang, N. and Yoon J. (1999). **Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton reagent**. *Water. Res.* 33, 2110-2118.
- [61] Chen, R. and Pignatello, J. (1997). **Role of Quinone Intermediates as Electron Shuttles in Fenton and Photoassisted Fenton Oxidations of Aromatic Compounds**. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2399-2406.
- [62] Iurascu, B., Siminiceanu, I., Vione, D., Vicente, M.A., Gil, A., (2009). **Phenol degradation in water through a heterogeneous Photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite**. *Water. Res.* 43, 1313-1322.
- [63] Turchi C.S. and Ollas D. F. (1990). **Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack**. *J. Catal.* 122, 178-192.
- [64] Gogate P.R. y Pandit A.B. (2004b). **A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods**. *Adv. Environ. Res.* 8, 553-597.

- [65] De Laat, J., Truong, Le, G., Legube, B. (2004). **A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂.** *Chemosphere* 55, 715–723.
- [66] Li Y.C., Bachas L.G., Bhattacharyya D. (2005). **Kinetics Studies of Trichlorophenol destruction by chelate-based Fenton Reaction.** *Environ. Eng. Sci.* 22, 756-771.
- [67] Bianchi D., Betoli., Tassinari R., Ricci M. y Vignola R. (2003). **Ligand effect on the iron-catalysed biphasic oxidation of aromatic hydrocarbons by hydrogen peroxide.** *J. Molec. Catal. A*, 204, 419-424.
- [68] Mwebi, N.O. (2005). **Fenton and Fenton-like reactions: The nature of oxidizing intermediaries involved.** Tesis de doctorado, Universidad de Maryland.
- [69] Gozzo, F. (2001). **Radical and non-radical chemistry of the Fenton-like systems in the presence of organic substrates.** *J. Mol. Catal. A: Chem.* 171, 1–22.
- [70] Jeffrey S. Moore. (2008). **Molecular Design of Thin Film Optoelectronic Materials for Solar Cells.** *J. Am. Chem. Soc.* 130, 12201–12203.
- [71] Adrian L. Guckian,^a Wesley R. Browne,^{a†} Johan Hjelmb and Johannes G. Vos. (2007). **Synthesis and Characterization of Dinuclear Ruthenium(II) Complexes Based on 4,4-Bipyridyl Type Bridging Ligands.** *Journal of the Chinese Chemical Society*, 54, 1151-1161.
- [72] Che, C. M.; Wong, K. Y.; Mak, T. C. W. (1985). **Characterization of a high-valent ruthenyl (Ru^{IV}=O) cation stabilized by the macrocyclic 1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetra-azacyclotetradecane (tmc) ligand: crystal and molecular structure of trans-[Ru^{IV}(tmc)O(MeCN)][PF₆]₂.** *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 546-548. (b) Che, C. M.; Leung, W. H. (1987). **cis-dioxoruthenium(VI) complex as active oxidant of chloride and organic substrates; preparation, characterization, and reactivity of cis-[Ru^{VI}(6,6'-Cl₂bpy)₂O₂]²⁺ (6,6'-Cl₂bpy = 6,6'-dichloro-2,2'-bipyridine).** *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1376. (c) Che, C. M.; Yam, V. W. (1987). **Model complexes for the cis-ruthenium(VI)-dioxo system. Novel chemistry of [Ru^(III)(N₄O)(OH₂)] [ClO₄]₂ (N₄OH = bis[2-(2-pyridyl)ethyl][2-hydroxy-2-(2-pyridyl)ethyl]amine).** *J. Am. Chem. Soc.* 109, 1262. (d) Wong, K. Y.; Che, C.M.; Anson, F. C.(1987). **Monooxo complexes of ruthenium(V) as**

homogeneous redox catalysts for the electrooxidation of benzyl alcohol. Inorg. Chem. 26. 737

[73] Recent works on Ru=O complexes by other researchers: (a) Rcecker, L.; Meyer, T. J. (1987). **Hydride transfer in the oxidation of alcohols by [(bpy)₂(py)Ru(Q)]²⁺. A kH/kD kinetic isotope effect of 50.** J. Am. Chem. Soc. 109, 746-747. (b) Griffith, W. P.; Ley, S. V.; Whiteombe, G. P.; White, A. D. (1987). **Preparation and use of tetra-n-butylammonium per-ruthenate (TBAP reagent) and tetra-n-propylammonium per-ruthenate (TPAP reagent) as new catalytic oxidants for alcohols.** J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1625-1627. (c) El-Hendawy, A. M.; Griffith, W. P.; Piggott, B.; Williams, D. J. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1988, 1983. (d) Marmion, M. E.; Takeuchi, K. J. (1988). **Ruthenium(IV)-oxo complexes: the novel utilization of tertiary pnico-gen ligands.** J. Am. Chem. Soc. 110, 1472. (e) Llobet, A.; Doppelt, P.; Meyer, T. J. (1988). **Redox properties of aqua complexes of ruthenium(II) containing the tridentate ligands 2,2':6',2''-terpyridine and tris(1-pyrazolyl)methane.** Inorg. Chem. 27, 514.

[74] Chi-Ming Che, Wai-Tong Tang, Wai-On Lee, Kwok-Yin Wong and Tai-Chu Lau. (1992). **Mechanism of alcohol oxidation by trans-dioxoruthenium(VI): The effect of driving force on reactivity.** J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1551-1556.

[75] Basu, S. and Wei, I.W., (1998a). **Advanced chemical oxidation of 2,4,6 trichlorophenol in aqueous phase by Fenton's reagent: Part I : Effects of the amounts of oxidant and catalyst on the treatment reaction.** Chem. Eng. Commun. 164, 111-137.

[76] Basu, S. and Wei I.W., (1998b). **Advanced chemical oxidation of 2,4,6 trichlorophenol in aqueous phase by Fenton's reagent: Part II : Effects of various reaction parameters on the treatment reaction.** Chem. Eng. Commun. 164, 139-151.

[77] Thompson, L.K., Ramaswamy, B.S., Seymour, E.A. (1977). **Cobalt(II) and Zinc(II) complexes of tripod ligand tris(2-benzimidazylmethyl)amine – some 5-coordinate derivates and some with mixed stereochemistries.** Can. J. Chem. 55, 878.

[78] Roque, J. M., Pandiyan, T., Cruz, J. and Garcia-Ochoa, E. (2008). **DFT and electrochemical studies of tris(bencimidazole-2-ylmethyl?amine as an efficient corrosion inhibidor for carbon steel surfacc.** Corros. Sci. 50, 614-624.

- [79] Takahashi, K., Ogawa, E., Oishi, N., Nishida, Y., Kida, S. (1982). **Bioinorganic approach to the type-I and type-II copper proteins. Synthesis and properties of copper(II) complexes with tripod-like ligands containing three or four donor species.** Inorg. Chim. Acta. 66, 97-103.
- [80] Chao, M.S., Chung, C.S. (1981). **Copper(II) complexes of N,N'-bis(beta-carbamoylethyl)trimethylenediamine in aqueous-solution.** J. Chem. Soc Dalton Trans. 683-686.
- [81] Usha, S., Thangarasu P. and Mallayan P. (1993). **Synthesis of certain multidentate benzimidazole-derive ligands.** Indian J. Chem. B. 32, 572-576.
- [82] Stephenson, T. A.; Wilkinson, G. (1966). **New complexes of ruthenium (2) and (3) with triphenylphosphine triphenylarsine trichlorostannate pyridine and other ligands.** J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 945-
- [83] Luis A. Ortiz-Frade, Lena R.-R., Ignacio G., Armando M.-B., Manuel A., José G. A.-R. y Rafael M.-E. (2003). **"Synthesis and Spectroelectrochemical Studies of Mixed Heteroleptic Chelate Complexes of Ruthenium(II) with 1,8-Bis(2-pyridyl)-3,6-dithiaoctane (pdto) and Substituted 1,10-Phenanthrolines"**. Inorg. Chem. 42, 1825-1834.
- [84] Fan, Z. Y., J. L. Huang, et al. (2004). **"Kinetics of aniline oxidation with chlorine dioxide."** J. Environ. Sci. China. 16, 238-241.
- [85] Addison, A.W., Hendriks, H.M.J., Reedijk, J., Thompson, L.K. (1981). **Copper Complexes of the "Tripod" Ligand Tris(2-benzimidazolylmethyl)amine: Five and Six-Coordinate Copper(II) Derivatives and Some Copper(I) Derivatives.** Inorg. Chem. 20, 103-110.
- [86] Reedijk, J.; Driessen, W. L.; Rijn, J.V. (1986). **"In Biological and Inorganic Copper Chemistry"**. Adenine Press: New York.
- [87] Pandiyan, T.; Nayuri, R.P.P.; Toscano, R.A. (2005). **Synthesis, structure, spectra and redox chemistry of mono- and dinuclear copper(II) complexes containing pyridyl groups.** J. Coord. Chem. 58, 1087.
- [88] Rychlewska, U.; Radanovic, D.D.; Dimitrijevic, M.D.; Ristanovic, D.M.; Vasojevic, M.M.; Radanovic, D.J. (2001). **Square-pyramidal copper(II) chelate complexes of edta-type and related ligands forming six-membered rings. Crystal structure of magnesium (ethylenediamine-N,N,N'-tri-3-propionato-N-3-propionate)copper(II) decahydrate, Mg[Cu(edtp)]·10H₂O.** Polyhedron. 20, 2523.

- [89] Oki, A.R.; Gogineni, P.; Yurchenko, M.; Young, V.G. (1997). **Manganese(II) complex of the 'tripod' ligand tris(2-benzimidazolylmethyl)amine. Seven-coordinate Mn(II) in the crystal structure.** *Inorg. Chim. Acta.* 257, 279-283.
- [90] Nie, F. M.; Chen, J.; Lu, F. (2011). **Synthesis, crystal structures and magnetic studies of terephthalato- and fumarato-bridged dinickel(II) complexes with tripodal poly-benzimidazole ligand.** *Inorg. Chim. Acta.* 365, 190-195.
- [91] Cai, Y.P.; Su, C.Y.; Chen, C.L.; Li, Y.M.; Kang, B.S.; Chan, A.S.C.; Kaim, W. (2003). **Formation of Racemate and Mesocate Complexes from an Achiral Tripodal Ligand Containing Three Benzimidazole Groups.** *Inorg. Chem.* 42, 163-168.
- [92] Lah, M.S.; Chun, H. (1997). **Synthesis and Structural Characterization of Five-, Six-, and Seven-Coordinate Manganese(II) Complexes of the Tripodal Ligand Tris(2-benzimidazolylmethyl)amine.** *Inorg. Chem.* 36, 1782-1785.
- [93] London, D.G.; Craig, D.C.; Colbran, S.B. (2006). **Rhodium, palladium and platinum complexes of tris(pyridylalkyl)amine and tris(benzimidazolylmethyl)amine N4-tripodal ligands.** *Dalton Trans.* 3785-3797.
- [94] Lu, W.B.; Zhou, X.H. (2005). **Synthesis and crystal structure of a copper(II) complex of the tripodal tetradentate ligand tris(2-benzimidazolylmethyl)amine.** *J. Coord. Chem.* 58, 1653-1658.
- [95] Sletten, J.; Grove, H. (1997). **Copper(II) complex of the tripodal ligand tris((benzimidazol-2-yl)methyl)amine and its bonding to a sulfur ligand of thiolate character.** *Acta Chem. Scand.* 51, 822-831.
- [96] Kwak, B.; Cho, K.W.; Pyo, M.; Lah, M.S. (1999). **Synthesis and characterization of a ferric complex of the tripodal ligand tris(2-benzimidazolylmethyl)amine—a superoxide dismutase mimic.** *Inorg. Chim. Acta.* 290, 21-27.
- [97] Buchanan, R.M.; O'Brien, R.J.; Richardson, J.F.; Latour, J.M. (1993). **Synthesis and properties of a binuclear (μ -oxo) diiron(III) complex containing a tripodal polybenzimidazole ligand.** *Inorg. Chim. Acta.* 214, 33-40.

- [98] Wang, S.X.; Luo, Q.H.; Wang, X.M.; Wang, L.F.; Yu, K.B. (1995). **Synthesis, crystal structures and physical properties of μ -oxo- μ -carboxylato-diiron(III) complexes with tripodal polybenzimidazole ligands containing distinct iron sites.** *J. Chem. Soc. Dalton*. 2045-2055.
- [99] Yang, X.P.; Kang, B.S.; Wong, W.K.; Su, C.Y.; Liu, H.Q. (2003). **Syntheses, Crystal Structures, and Luminescent Properties of Lanthanide Complexes with Tripodal Ligands Bearing Benzimidazole and Pyridine Groups.** *Inorg. Chem.* 42, 169.
- [100] Wietzke, R.; Mazzanti, M.; Latour, J.M.; Pecaut, J. (1999). **Strong intramolecular p–p interactions favor the formation of 2 : 1 (L :M) lanthanide complexes of tris(2-benzimidazolylmethyl)amine.** *Chem. Commun.* 209-210.
- [101] Yang, X.P.; Su, C.Y.; Kang, B.S.; Feng, X.L.; Xiao, W.L.; Liu, H.Q. (2000). **Studies on lanthanide complexes of the tripodal ligand bis(2-benzimidazolylmethyl)(2-pyridylmethyl)amine. Crystal structures and luminescence properties.** *J. Chem. Soc. Dalton*. 3253-3260.
- [102] Wietzke, R.; Mazzanti, M.; Latour, J.M.; Pecaut, J. (2000). **Solution and solid state structures of uranium(III) and lanthanum(III) iodide complexes of tetradentate tripodal neutral N-donor ligands.** *J. Chem. Soc. Dalton*, 4167-4173.
- [103] Lah, M.S.; Moon, M. (1997). **Synthesis and Structural Characterization of Five- and Six-Coordinate Cobalt(II) Complexes of Tripodal Liand, Tris(2-benzimidazolylmethyl)amine** *Bull. Korean Chem. Soc.* 18, 406-409.
- [104] Taylor, R. Kennard, O. (1982). **Crystallographic Evidence for the Existence of C-H \cdots O, C-H \cdots N, and C \cdots H \cdots Cl Hydrogen Bonds.** *J. Am. Chem. Soc.* 104, 5063.
- [105] Pearson, R.G. (1998). **Electronic properties of some inorganic solids.** *Inorg. Chim. Acta.* 270, 252-260.
- [106] Hernández J. G., Jayanthi N., Thangarasu P. (2011). **Synthesis, molecular structure and spectral analysis: DFT–TDDFT computational study of ruthenium complex of tetradentate N,N0-bis(benzimidazole-2yl-ethyl)-ethylenediamine.** *J. Mol. Struct.* 989, 70–79.
- [107] Bard, J.; Faulkner, L. R. (1990). **Electrochemical Methods: Fundamental Applications.** Wiley, New York. 213–241.

- [108] Maria A., Henriette W., Olof J., Jan L., Mikael K., Lars E., Per-Ola N., Jonas B., Licheng S., Bjom A., and Leif H. (2005). **A New Strategy for the Improvement of Photophysical Properties in Ruthenium(II) Polypyridyl Complexes. Synthesis and Photophysical and Electrochemical Characterization of Six Mononuclear Ruthenium(II) Bisterpyridine-Type Complexes.** *Inorg. Chem.* 44, 3215-3225.
- [109] Nickita Nickita, Matthew J. Belousoff, Anand I. Bhatt, Alan M. Bond, Glen B. Deacon, Gilles Gasser, and Leone Spiccia. (2007). **Synthesis, Structure, Spectroscopic Properties, and Electrochemical Oxidation of Ruthenium(II) Complexes Incorporating Monocarboxylate Bipyridine Ligands.** *Inorg. Chem.* 46, 8638-8651.
- [110] Paul Rillema, D.; Ram Sahai, Philomina Matthews, Kirk Edwards, A.; Randy J. Shaver, and Larry Morgan (1990). **Multimetallic Ruthenium(II) Complexes Based on Biimidazole and Bibenzimidazole: Effect of Dianionic Bridging Ligands on Redox and Spectral Properties.** *Inorg. Chem.* 29, 1990.
- [111] Partha Majumdar, Shie-Ming Peng and Sreebrata Goswami. (1998). **Biimidazole complexes of ML_2^{2+} [M = Ru or Os, L = 2-(phenylazo)-pyridine]. Synthesis, structure and redox properties of mono- and di-nuclear complexes.** *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1569–1574.
- [112] Hernández J. Guadalupe, E. García-Ochoa, P.J. Maldonado-Rivas, J. Cruz, T. Pandiyan. (2011). **A combined electrochemical and theoretical study of N,N0-bis(benzimidazole-2yl-ethyl)-1,2-diaminoethane as a new corrosion inhibitor for carbon steel surface.** *J. Electroanal. Chem.* 655, 164–172.
- [113] Comninellis, Ch.; Pulgarian C. (1993). **Electrochemical oxidation of phenol for waste-water treatment using SNO_2 anodes.** *J. Appl. Electrochem.* 23, 108-112.
- [114] Canizares, P.; Dominguez, J. A.; Rodrigo, M. A.; Villasensor, J.; Rodriguez, J. (1999). **Effect of the current intensity in the electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes at an activated carbon and steel anode.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 3779-3785.
- [115] Gutiérrez, P. H.; Dela Vara, S. R. (2008). *Análisis y Diseño de experimentos 2ª Ed.* McGraw-Hill, México, pp. 545.
- [116] Islam, M. A.; Sakkas, V.; Albanis, T. A. (2009). Application of statistical design of experiment with desirability function for the removal of

organophosphorus pesticide from aqueous solution by low-cost material. *Journal of Hazardous Materials*, 170 (1): 230-238.

[117] Rigas, F.; Papadopoulou, K.; Dritsa, V.; Doulia, D. (2007). Biorremediation of soil contaminated by lindane utilizing the fungus *Ganoderma austral* via response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 140 (1-2): 325-332.

[118] Tir, M., Moulai-Mostefa, N. (2008). Optimization of oil removal from oily wastewater by electrocoagulation using response surface method. *Journal of Hazardous Materials*, 158 (1): 107-115.

[119] Douglas C. Montgomery (2011). **Diseño y análisis de experimentos**. 2a edición, México, Limusa Wiley.

[120] William, W. Y. Lams, Shek-Man Yiu, Douglas T. Y. Yiu, Tai-Chu Lau, Wing-Ping Yip, and Chi-Ming Che, (2003). **Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Alkylaromatic Compounds by a trans-Dioxoruthenium(VI) Complex**. *Inorg. Chem.* 42, 8011.

[121] Wolfram Research, I. (2008). **Wolfram Mathematica** New York.

[122] Design-Expert Software, versio, 8.0.6.1, (2008). **User's Guide, Technical Manual**. Stat-Ease Inc., Minneapolis, MN.

[123] Maciel, R., Sant_Anna G.L., Dezotti, Jr., M. (2004). **Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions**. *Chemosphere*. 57, 711–719.

[124] Box, E.P. George, Hunter, J Stuart and Hunter, G. William. (2005). **Statistics for Experiments**. New Jersey: John Wiley and Sons, Inc.

[125] Montgomery, D. C. and G. C. Rugner (2002). **Applied statistics and probability for engineers**. New York, John Wiley & Sons, Inc.

[126] Degrémont (1989). **Manual técnico del agua**. Paris, Urmo S.A. de Ediciones.

[127] Wade, L. G. J. (1993). **Química Orgánica**. México, Prentice Hall Hispanoamericana, S.A. de C.V.

[128] Androulaki, E.; Hiskia, A.; Dimotikali, D.; Minero, C.; Calza, P.; Pelizzetti, E.; Papaconstantinou, E. (2000). **Light Induced Elimination of Mono- and**

Polychlorinated Phenols from Aqueous Solutions by $PW_{12}O_{40}^{3-}$. The Case of 2,4,6-Trichlorophenol. Environ. Sci. Technol. **34**, 2024.

[129] D'Oliveira, J.C.; Minero, C.; Pelizzetti, E.; Pichat, P. (1993). **Photodegradation of dichlorophenols and trichlorophenols in TiO_2 aqueous suspensions: kinetic effects of the positions of the Cl atoms and identification of the intermediates.** J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **72**, 261.

[130] Ganiev, I. M., E. S. Suvorkina, et al. (2003). **"Reaction of chlorine dioxide with phenol"**. Russ. Chem. Bull. **52**, 1123-1128.

[131] Ison, A., I. N. Odeh, et al. (2006). **"Kinetics and mechanisms of chlorine dioxide and chlorite oxidations of cysteine and glutathione"**. Inorg. Chem. **45**, 8768-8775.

[132] Stewart, D. J., M. J. Napolitano, et al. (2008). **"Kinetics and mechanisms of chlorine dioxide oxidation of tryptophan"**. Inorg. Chem. **47**, 1639-1647.

[133] Sehested, K. Bjergbak, Rasmusse, E. O1 and H. Fricke. (1969). **Reactions of H_2O_2 in pulse-Irradiated $Fe(II)-O_2$ System.** J. Chem. Phys. **51**, 3159-3166.

[134] Rush J. D. and Bielski B. H. J. (1985). **Pulse radiolytic studies of HO_2/O_2^- with $Fe(II)/Fe(III)$ ions. The reactivity of HO_2/O_2^- with ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber±Weiss reaction.** J. Phys. Chem. **89**, 5062-5066.

[135] Harber, F. and Weiss, J. (1934). **The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts.** Proc. J. Roy. Soc. London A. **147**, 332-351.

[136] Koppenol, W. H. (1993). **The centennial of the Fenton reaction. Free radical.** Biol. Med. **15**, 645-651.

[137] Masarwa, M., Cohen, H., Meyerstein, D., Hickman, D.I., Bakac, A. and Espenson, J.H. (1988). **Reactions of Low-Valent Transition-Metal Complexes with Hydrogen-Peroxide – Are They Fenton-Like or Not. 1. The case of Cu^+_{aq} and Cr^{2+}_{aq} .** J. Am. Chem. Soc. **110**, 4293-4297.

[138] Raghavan, N. V. and Steenken, S. (1980). **Electrophilic reactions of the OH radicals with Phenol – Determination of the distribution of isomeric dihydroxycyclohexadienyl radicals.** J. Am. Chem. Soc. **102**, 3495-3499.

[139] Minero C., Mariella G., Maurino V., Vione D. and Pelizzetti E. (2000). **Photocatalytic Transformation of Organic Compounds in the Presence of**

Inorganic Ions. 2. Competitive Reactions of Phenol and Alcohols on a Titanium Dioxide-Fluoride System. Langmuir, 16, 8964-8972.

[140] Pandiyan, T. Rivas, O. M., Martinez, J. O., Amezcua, G. B. and Martinez-Carrillo, M. A. (2002). **Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophenols.** J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 146, 149-145.

[141] Lundqvist M. J. and Eriksson, L. A. (2000). **Hydroxyl radical reactions with phenols as a model for generation of biologically reactive tyrosyl radicals.** J. Phys. Chem. B. 104, 848-855.

[142] Chen R.Z. and Pignatello, J.J. (1997). **Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds.** Environ. Sci. Technol., 31, 2399-2406.

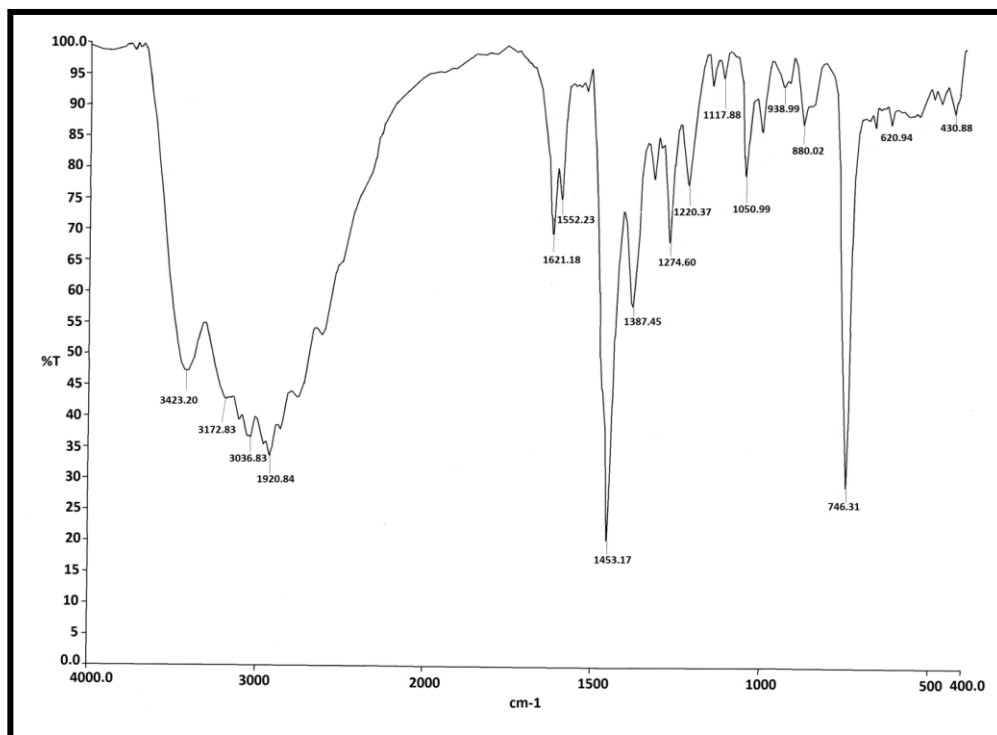
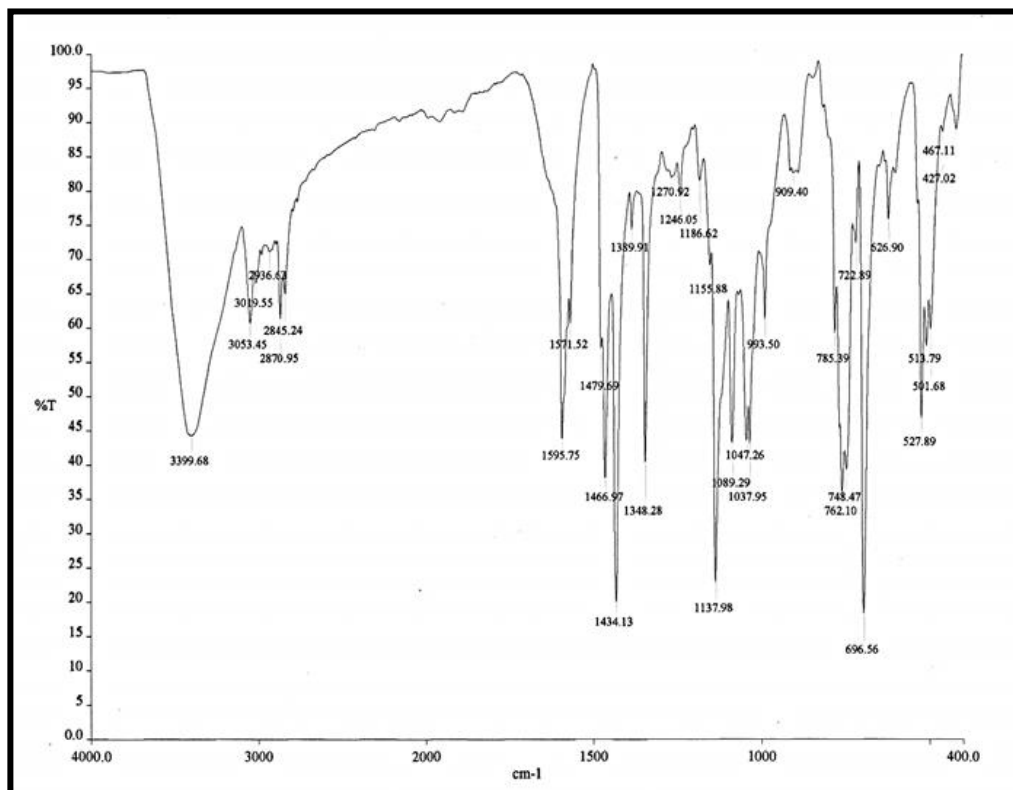
[143] Won K. Seok and Thomas J. Meyer. (1988). **Multiple Electron Oxidation of Phenols by an Oxo Complex of Ruthenium(IV).** J. Am. Chem. Soc. 110, 7358-7367.

[144] Lazhard H. F. (2009). **Interacción purina/complejos de rutenio(II) con fosfinas solubles en agua. Estudios de los compuestos resultantes.** Tesis doctoral, Universidad de Almeria, España.

ANEXOS

CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCOPICA

Espectroscopía Infraroja (IR)

Figura A-1. Espectroscopía i.r. de $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ en metanol a 25°CFigura A-2. Espectroscopía ir de $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ en metanol a 25°C

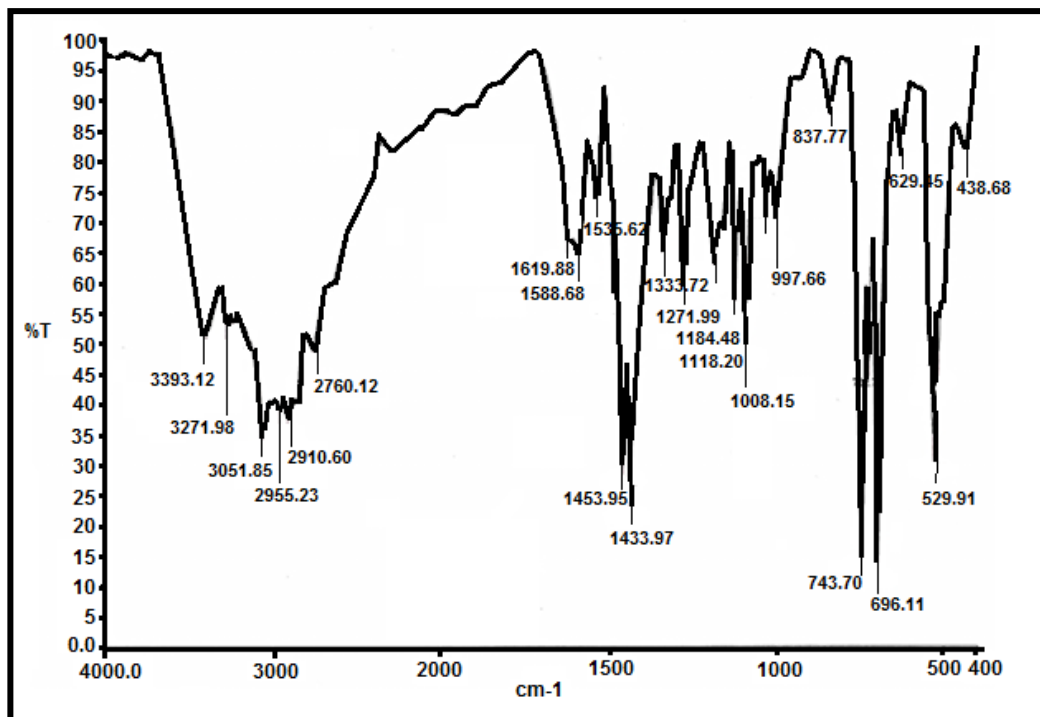


Figura A-3. Espectroscopia ir de $[\text{RuL}^3\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ en metanol a 25°C

Espectrometría de masas

Espectrometría de masas por impacto directo (ID)

La espectrometría de masas para N, N, N-*tris* (benzimidazol-2il-metil) amina (L^1) y $\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ se muestran (Figura A-4 y Figura A-5) donde las señales del catión L^{1+} y $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ fueron identificadas como $(m/z) = 407$ (M^+ , $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_7$) y $(m/z) = 719$ (M^+ , $\text{C}_{36}\text{H}_3\text{N}_5\text{OPRu}$).

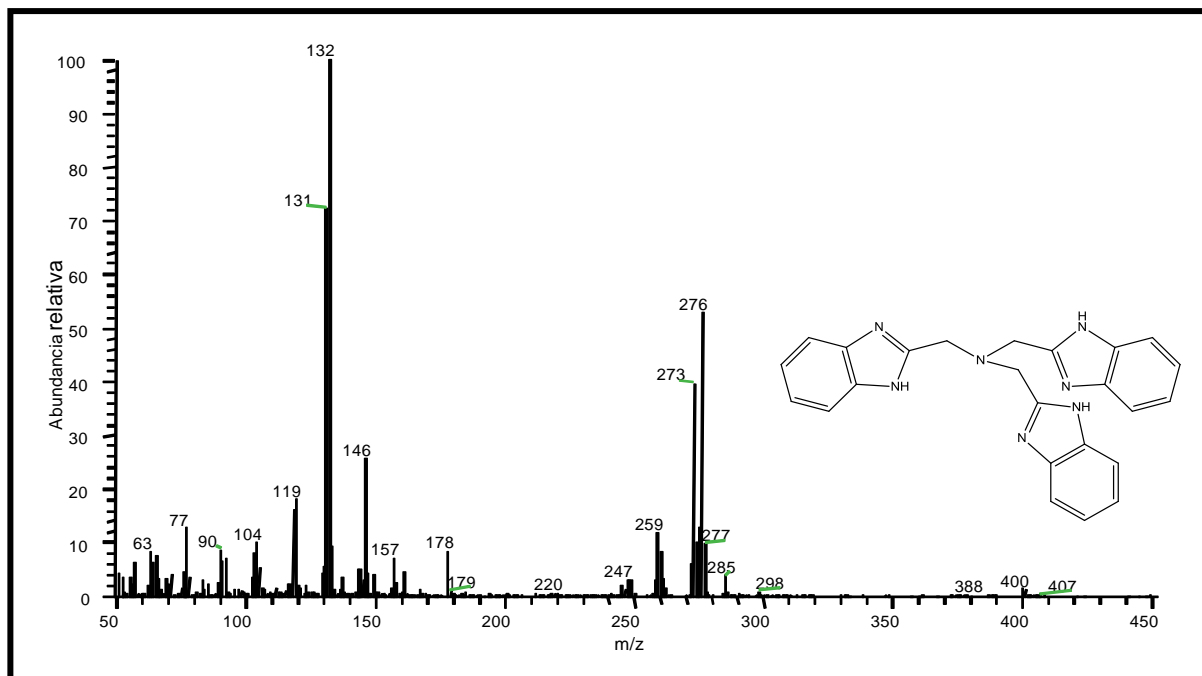


Figura A-4. Espectrometría de masas por impacto directo del N, N, N- tris (benzimidazol-2il- metil) amina (L¹), en metanol a 25oC

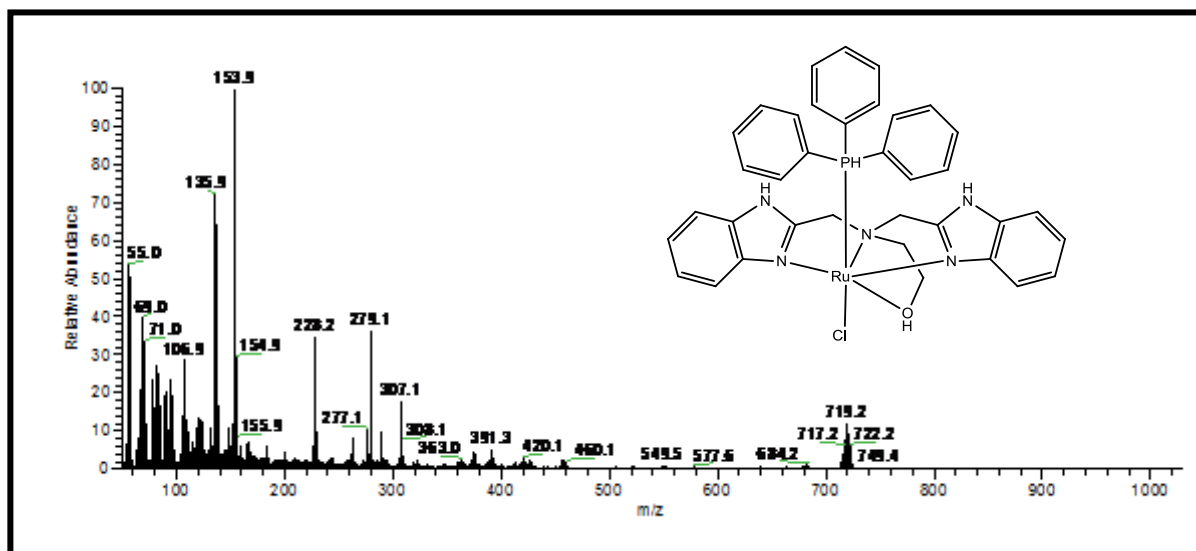


Figura A-5. Espectroscopia de masas por FAB, del compuesto de rutenio [RuL²Cl(PPh₃)]Cl en metanol a 25°C

Espectroscopía de RMN para los complejos de rutenio

Resonancia magnética nuclear para $[RuL^1Cl(PPh_3)]^+$

La Figura A-6, muestra los espectros de RMN para el ligante (L^1) y su complejo de rutenio $[RuL^1Cl(PPh_3)]^+$. Como se observa (Figura A-6a) el espectro muestra un singulete a un desplazamiento químico (δ) de 6.77 ppm que fue asignado a los protones del grupo N-H, un desplazamiento de 6.45 ppm fijado para el anillo aromático de los grupos benzimidazoles y un singulete de 4.11 ppm establecido para los 6 protones metilenos unidos a la amina terciaria y grupos benzimidazoles. La coordinación de un equivalente del ligante (L^1) para producir el complejo $[RuL^1Cl(PPh_3)]Cl$ asimétrico separado como una mezcla no racémica (Figura A-6b), mostró las señales de los protones del grupo N-H con un desplazamiento químico de 9.63 ppm, un desplazamiento de 8.28-7.02 ppm asignado al anillo aromático de los grupos benzimidazoles y un singulete a 4.87 ppm representando los 6 protones metilenos. Se observó que todas las señales fueron desplazadas a campo alto más desprotegido corroborando la coordinación del ligante con el metal rutenio (II).

Las señales más importantes del espectro $^{13}C \{^1H\}$ -RMN (Figura A-6c) se asignan a los siguientes grupos funcionales: a 48.99 ppm aparece el triplete debido al carbono metileno; entre 113.07 y 120.28 ppm singulete, aparecen los carbonos de la trifenilfosfina $C_{(PPh_3)}$; finalmente los átomos de carbono del anillo aromático benzimidazol se observaron a 128.72 y 135.32 ppm, respectivamente. El espectro $^{31}P \{^1H\}$ -RMN (Figura A-6d) exhibe una señal a 48.26 ppm y con base a su desplazamiento químico mostró la presencia de un átomo de fósforo de la trifenilfosfina coordinado al átomo de rutenio, datos bibliográficos comparativos [143].

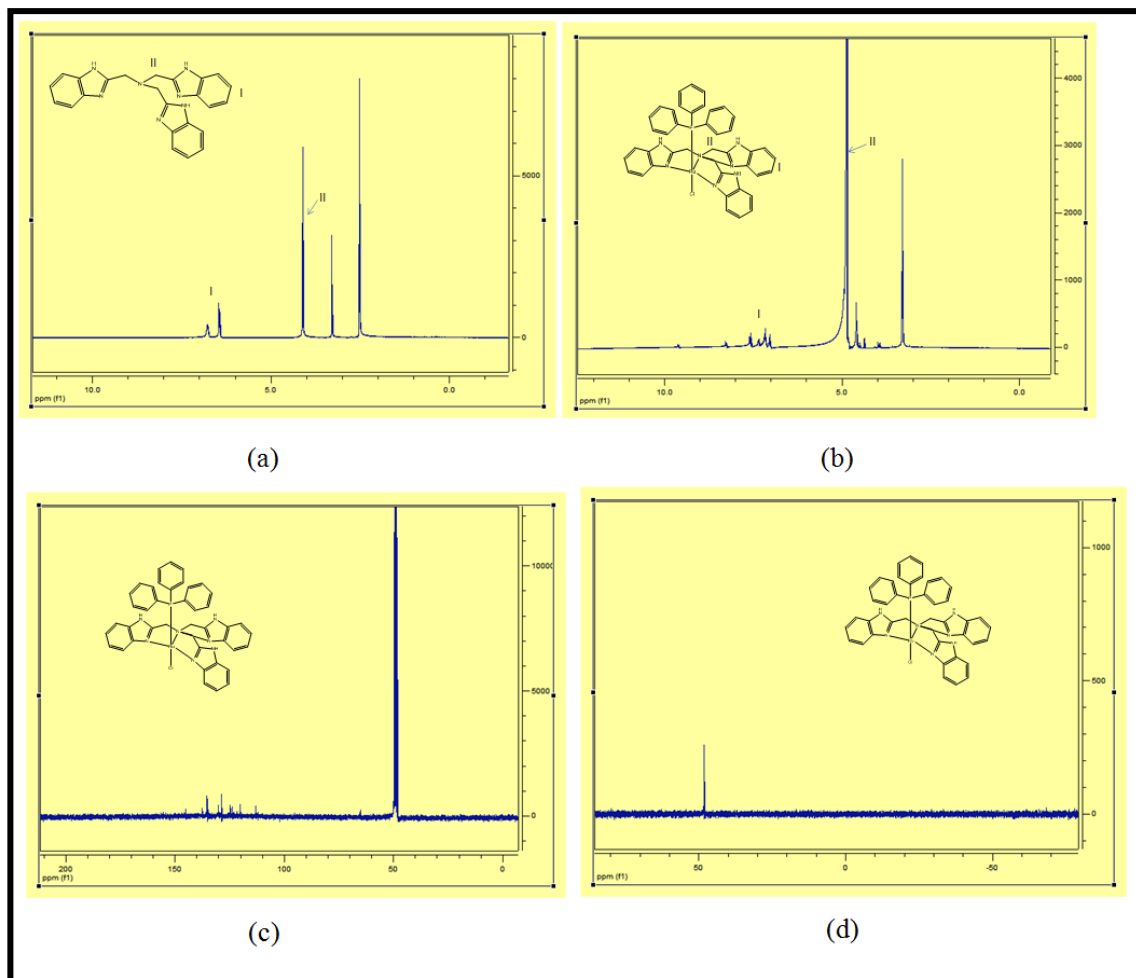


Figura A-6. Resultados obtenidos del análisis de la resonancia magnética nuclear para (a) ^1H RNM (L^1), (b) ^1H RNM $[\text{Ru}L^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$, (c) $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ RNM $[\text{Ru}L^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ y (d) $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ RNM $[\text{Ru}L^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$

Para el complejo $[\text{Ru}L^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$, los picos más significativos en el ligante aparecen a un desplazamiento químico entre 2.76 y 3.67 ppm singulete debidas al grupo $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$; en el intervalo de 4.04 a 4.93 ppm multiplete, se observaron las señales correspondientes al grupo metileno-N- y entre 7.56 y 7.24 ppm multiplete, se situaron las señales propias al anillo aromático del benzimidazol (Figura A-7a).

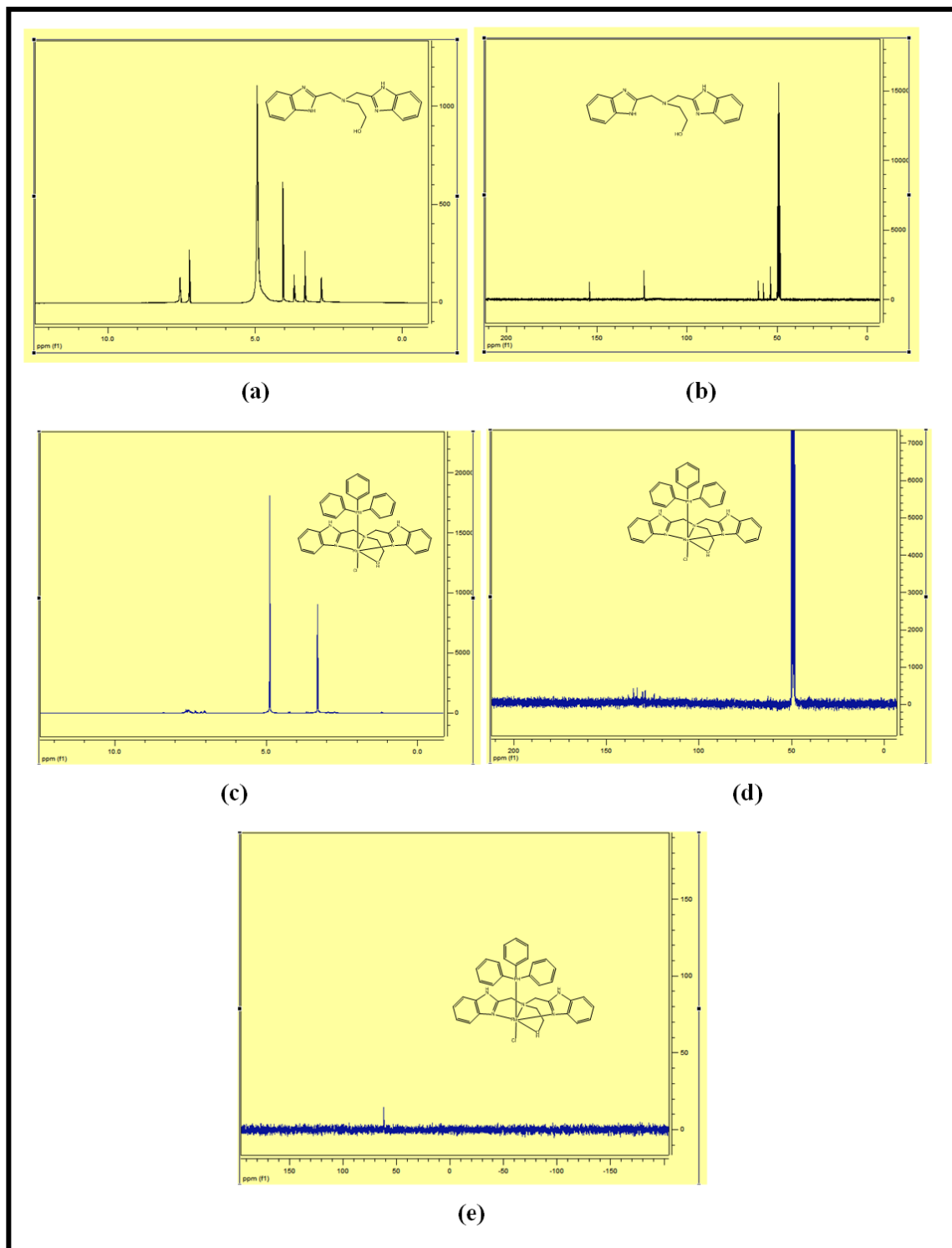


Figura A-7. Espectroscopia del desplazamiento químico del N,N-bis(benzimidazol-2-ilmetil)hidroxietilamina (L^2) y su complejo $[RuL^2Cl(PPh_3)]^+$ en metanol deuterado a 25°C: a) 1H RMN, b) $^{13}C\{^1H\}$ RMN, c) 1H RMN, d) $^{13}C\{^1H\}$ RMN, e) $^{31}P\{^1H\}$ RMN en MeOD a 25°C

Todas las señales observadas en el ligante coordinado presentaron un desplazamiento químico a campo alto desprotegido indicando la coordinación con el ion rutenio (Figura A-7c). Las señales más significativas de su espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (Figura A-7d) son: 49.30 ppm correspondiente al carbono del grupo metileno- N_{amina} , otras señales entre 61.36 y 62.76 ppm se debieron a los átomos de carbonos del grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ y finalmente, apreciaron señales de poca intensidad a 135.37, 133.45, 130.41 y 128.93 ppm que correspondieron a los carbonos del anillo aromático del grupo benzimidazol. El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (Figura A-7e) mostró la presencia de una señal a 61.78 ppm, la cual con base a su desplazamiento químico y a los datos bibliográficos reportados [144] se asignó al átomo de fósforo de la trifenilfosfina coordinado al átomo metálico de rutenio (II).

Las señales más características del espectro ^1H RMN para el ligante (Figura A-8a) fueron un singulete entre 2.80 y 3.31 ppm correspondiente al grupo metileno unido al nitrógeno, un triplete a 4.91 ppm debido al metileno próximo al grupo benzimidazol y entre 7.18 y 7.48 ppm multiplete correspondiente al anillo aromático del benzimidazol.

La coordinación de un equivalente del ligante (L^3) para producir el complejo $[\text{RuL}^3\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ asimétrico, indicaron que las señales ^1H RMN resultaron a un desplazamiento químico entre 2.15 y 3.34 ppm singulete y corresponden a las señales del grupo metileno- N_{amina} , el pico observado a 4.88 ppm multiplete fue debido a los protones del grupo metileno-benzimidazol y entre 7.54 y 7.64 ppm multiplete las señales pertenecen al anillo aromático del grupo benzimidazol y fenólicos de la trifenilfosfina. Todas las señales observadas en el ligante coordinado presentaron un desplazamiento químico a campo bajo desprotegido indicando la coordinación con el ion rutenio (Figura A-8c). Las señales más relevantes del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (Figura A-8d) aparecen entre: 48.41-49.85 ppm triplete que corresponden con los carbonos metilenos- N_{amina} ; un doblete entre 133.80 y 124.71 ppm asignado al anillo aromático del benzimidazol y carbonos de la trifenilfosfina y a 166.37 ppm aparece el singulete correspondiente a los carbonos del carbono metileno unido al anillo benzimidazol. El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (Figura A3-3e) presenta un singulete asignado al átomo de fósforo de la trifenilfosfina a 56.49 ppm. La Tabla A-1 muestra las señales y multiplicidades de todos los compuestos estudiados.

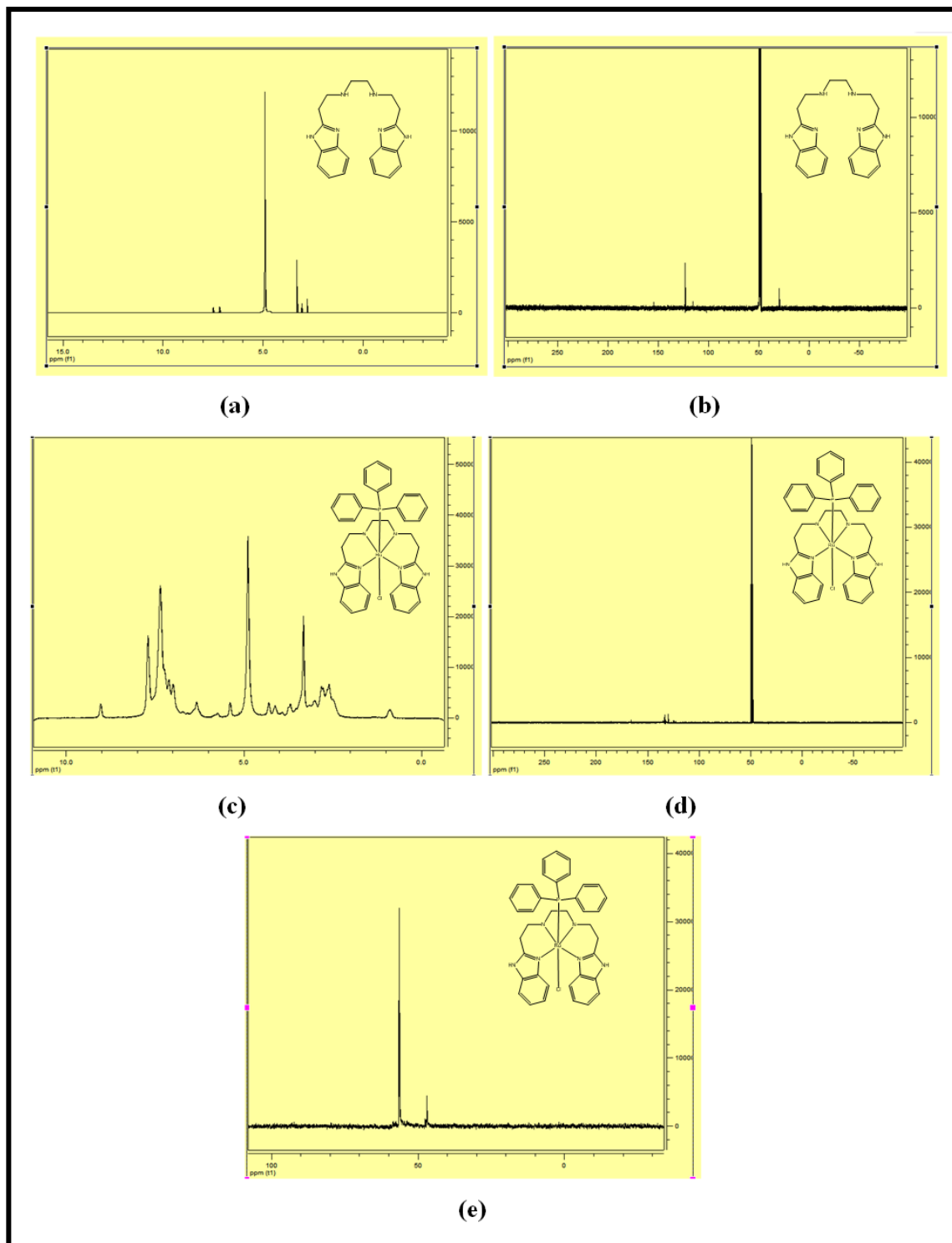


Figura A-8. Espectroscopia del desplazamiento químico del N,N'-bis(benzimidazol-2-ilet)etilendiamina (L^3) y su complejo $[RuL^3Cl(PPh_3)]^+$ en metanol deuterado a 25°C: a) 1H RMN, b) $^{13}C\{^1H\}$ RMN, c) 1H RMN, d) $^{13}C\{^1H\}$ RMN, e) $^{31}P\{^1H\}$ RMN en MeOD a 25°C.

Tabla A-1. Resultados obtenidos del análisis de la resonancia magnética nuclear para ^1H , ^{13}C y ^{31}P RMN para todos los ligantes y sus complejos de rutenio.

<i>Compuesto</i>	<i>RMN</i>	<i>(I) Campo alto (ppm)</i>	<i>(II) Campo bajo (ppm)</i>
L^1	^1H	6.77-6.46 (m, 15H, anillo bzim)	4.11 (s, 6H, bzim- $\text{CH}_2\text{-N}$)
	^{13}C	126.56-155.85 (t, anillo bzim)	51.77 (bzim- $\text{CH}_2\text{-N}$)
L^2	^1H	7.24-7.56 (m, 15H, anillo bzim)	2.76-3.67 (s, 4H, - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) 4.05-4.93 (d, 4H, bzim- $\text{CH}_2\text{-N}$)
	^{13}C	154.18-123.76 (anillo bzim)	49.14 (bzim- $\text{CH}_2\text{-N}$) 53.89-60.49 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$)
L^3	^1H	7.18-7.48 (m, 8H, anillo bzim)	2.80-3.31 (s, 4H, - $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$) 4.91 (t, 8H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-bzim}$)
	^{13}C	154.68 (HN- $\text{CH}=\text{N}$) 123.39-116.41 (anillo bzim)	48.29-49.99 (- $\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-}$) 29.98 (- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-bzim}$)
$[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	^1H	7.02-8.25 (m, 15H, anillo bzim)	4.87 (s, 6H, bzim- $\text{CH}_2\text{-N}$)
	^{13}C	113.07-135.32 (s, anillo bzim)	48.99 (bzim- $\text{CH}_2\text{-N}$)
	^{31}P	48.26 (PPh_3)	
$[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	^1H	7.02-7.8.38 (m, 4H, anillo bzim)	2.14-3.29 (s, 4H, - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) 4.83(t, 4H, bzim- $\text{CH}_2\text{-N}$)
	^{13}C	128.93-135.37 (m, anillo bzim)	49.30 (bzim- $\text{CH}_2\text{-N}$) 61.36-62.76 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$)
	^{31}P	61.78 PPh_3	
$[\text{RuL}^3\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	^1H	7.54-7.64 (m, 8H, anillo bzim)	2.15-3.34 (s, 4H, - $\text{HN-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$) 4.88 (m, 8H, bzim- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$)
	^{13}C	166.36 (s, NH- $\text{CCH}_2=\text{N}$) 133.80-124.71 (anillo-bzim)	49.85 (- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$)
	^{31}P	33.33 PPh_3	

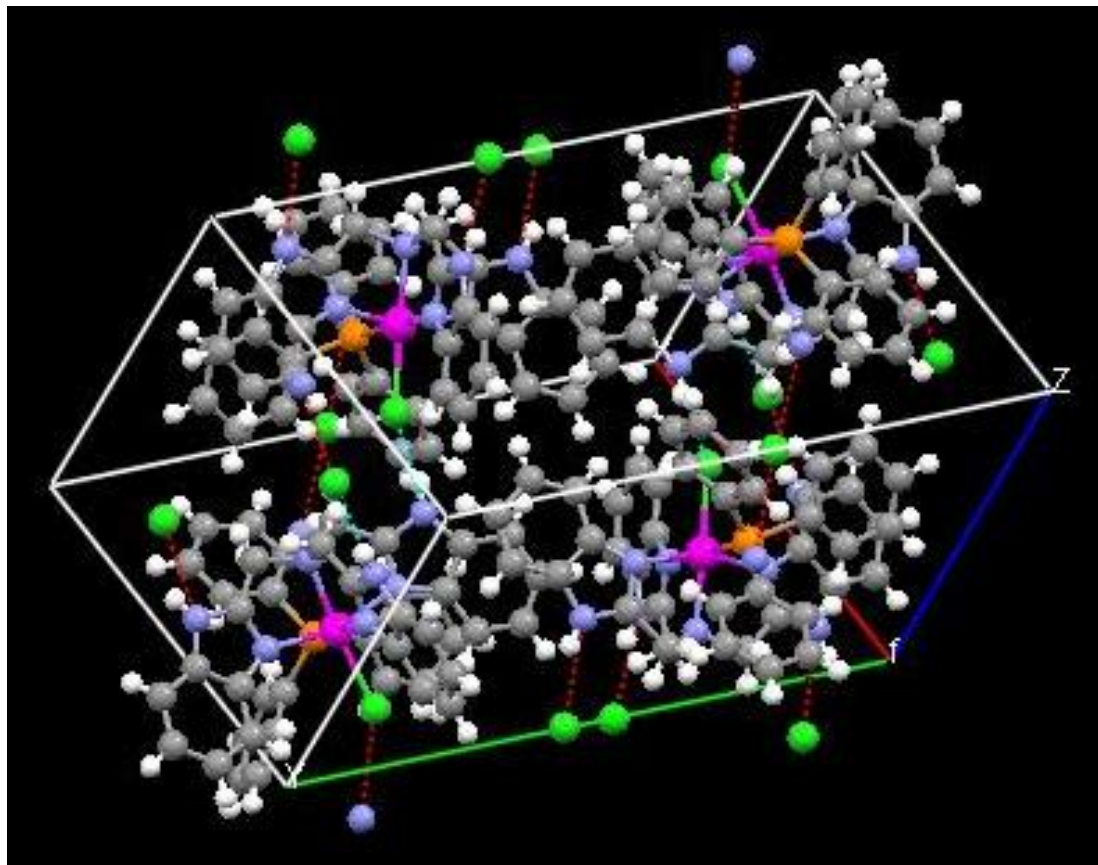


Figura A-9. Diagrama de empaquetamiento de la estructura cristal de $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$.

El diagrama de empaquetamiento (Figura A-9) y los datos cristalográficos (Tabla A-2) muestran que el ligante acomoda a los cuatro iones rutenio (II). La unidad simétrica contiene a los cuatro iones cloruros e iones libres. El plano ecuatorial está formado por dos benzimidazoles, un nitrógeno de la amina terciaria y un ion cloruro.

Tabla A-2. Datos de la estructura cristal de [RuL¹Cl(PPh₃)]Cl

Formula empírica	C ₄₂ H ₃₆ Cl ₂ N ₇ P Ru
Peso formula	841.72
Temperatura (K)	100(2)
Sistema cristalino	monoclínico
Espacio grupal	P2(1)/n
a (Å)	14.6241(18)
b (Å)	18.652(2)
c (Å)	15.3298(19)
? (°)	90
? (°)	115.678(2)
? (°)	90
Volumen (Å ³)	3768.5(8)
Z	4
μ (mm ⁻¹)	0.642
D _{calculated} (Mg/m ³)	1.484
Tamaño cristal (mm ³)	0.21 x 0.19 x 0.16
Colección de datos para el intervalo theta (°)	1.83 a 25.00.
Reflexiones colectadas	17950
Reflexiones independientes,	6573, 0.0777
R(int)	
Parámetros refinados	475
Índice final R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0756, wR2 = 0.1389
Índice R [todos los datos]	R1 = 0.0989, wR2 = 0.1479
Δρ _{max} /Δρ _{max} (e. Å ⁻³)	1.037 y -1.195

ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Análisis de varianza

Ecuaciones matemáticas

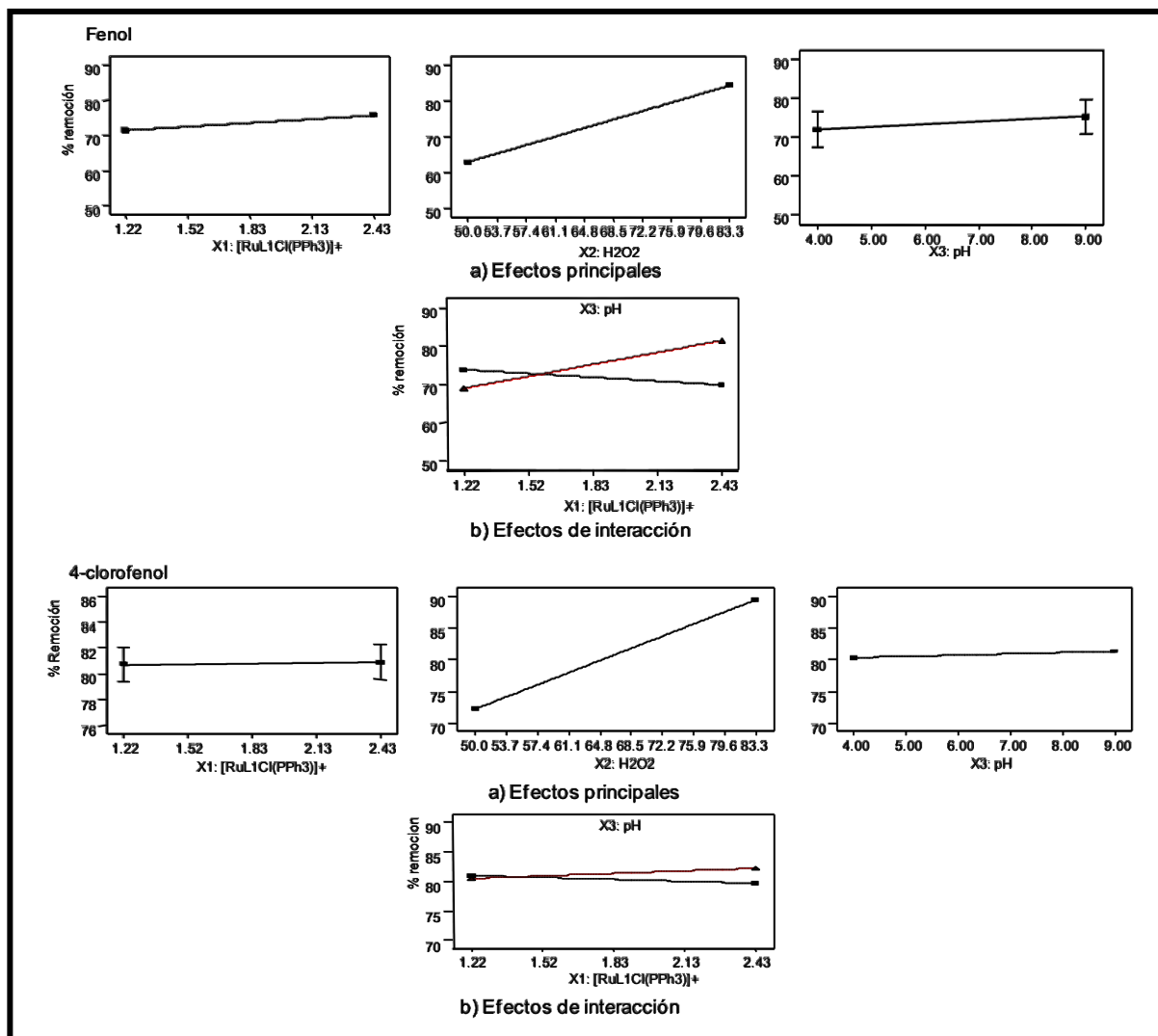


Figura A-10. Gráficas de los efectos principales y sus interacciones para los fenoles oxidados (1/2).

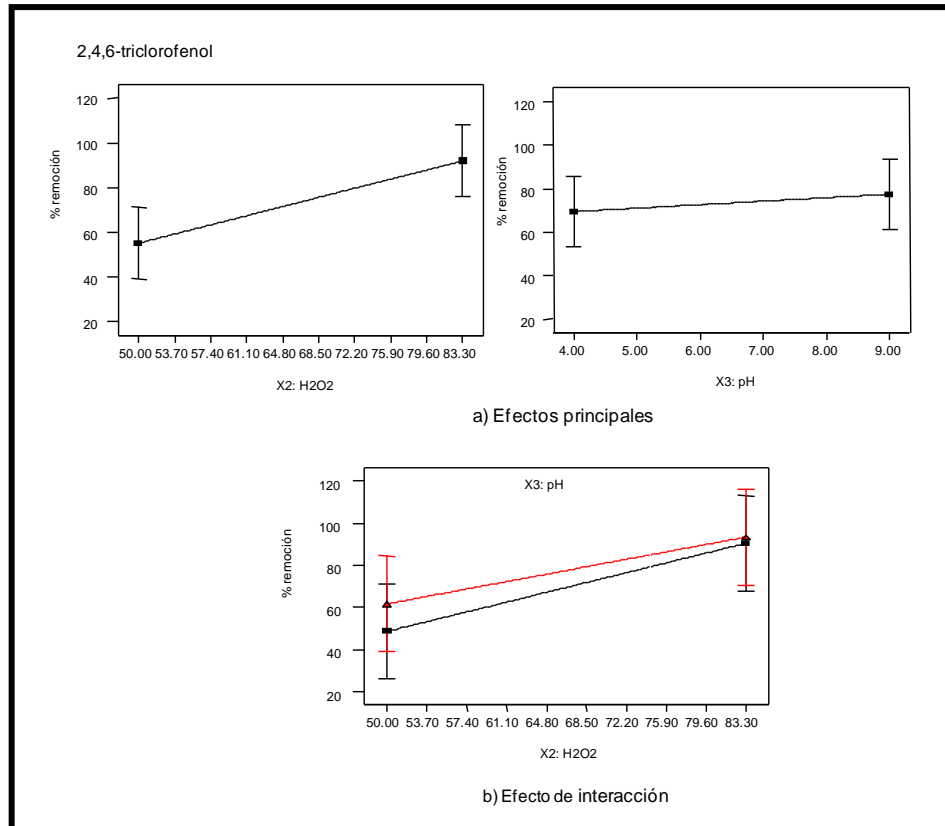


Figura A-10. Gráficas de los efectos principales y sus interacciones para los fenoles oxidados (2/2).

En las Tablas A-3, A-4, A-5 y A-6, se muestran los resultados del software Design-Expert después de eliminar los términos de las interacciones no significativas. El modelo reducido contiene ahora sólo los efectos principales y la interacción: Fenol y 4-clorofenol (X_1 , X_3 y X_1X_3), 2,4,6-triclorofenol (X_2 , X_3 y X_2X_3).

Tabla A-3. Resultados del Design-Expert para el fenol oxidado

Response						
1 % Remoción						
ANOVA for selected factorial model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	1110.15	4	277.54	17.46	0.0204	significant
X1-[RuL1Cl(PPh3)]+	36.13	1	36.13	2.27	0.2288	
X2-H2O2	915.49	1	915.49	57.58	0.0047	
X3-pH	22.24	1	22.24	1.40	0.3221	
X1*X3	136.29	1	136.29	8.57	0.0611	
Residual	47.70	3	15.90			
Cor Total	1157.85	7				
Std. Dev.	3.987			R-Squared	0.9588	
Mean	73.610			Adj R-Squared	0.9039	
C.V. %	5.417			Pred R-Squared	0.7071	
PRESS	339.169			Adeq Precision	10.7543	
Factor	Coefficient Estimate	df	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
Intercept	73.61	1	1.41	69.12	78.10	
X1-[RuL1Cl(PPh3)]+	2.13	1	1.41	-2.36	6.61	1
X2-H2O2	10.70	1	1.41	6.21	15.18	1
X3-pH	1.67	1	1.41	-2.82	6.15	1
X1*X3	4.13	1	1.41	-0.36	8.61	1
Final Equation in Terms of Coded Factors:						
$\% \text{ Remoción} = 73.610 + 2.125 * X1 + 10.698 * X2 + 1.668 * X3 + 4.128 * X1 * X3$						
Final Equation in Terms of Actual Factors:						
$\% \text{ Remoción} = 52.414 - 14.226 * [\text{RuL1Cl(PPh3)}]^+ + 0.642 * \text{H2O2} - 4.313 * \text{pH} + 2.729 * [\text{RuL1Cl(PPh3)}]^+ * \text{pH}$						

Tabla A-4. Resultados del Design-Expert para el 4-clorofenol oxidado

Response						
1 % Remoción						
ANOVA for selected factorial model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	significant
Model	599.63	4	149.91	101.66	0.0016	significant
X1-[RuL1Cl(PPh3)]+	0.09	1	0.09	0.06	0.8246	
X2-H2O2	592.88	1	592.88	402.08	0.0003	
X3-pH	2.05	1	2.05	1.39	0.3233	
X1*X3	4.61	1	4.61	3.12	0.1753	
Residual	4.42	3	1.47			
Cor Total	604.05	7				
Std. Dev.	1.214		R-Squared	0.9927		
Mean	80.841		Adj R-Squared	0.9829		
C.V. %	1.502		Pred R-Squared	0.9479		
PRESS	31.457		Adeq Precision	20.5704		
Factor	Coefficient Estimate	df	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
Intercept	80.84	1	0.43	79.47	82.21	
X1-[RuL1Cl(PPh3)]+	0.10	1	0.43	-1.26	1.47	1
X2-H2O2	8.61	1	0.43	7.24	9.98	1
X3-pH	0.51	1	0.43	-0.86	1.87	1
X1*X3	0.76	1	0.43	-0.61	2.13	1

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned} \% \text{ Remoción} = & 80.841 \\ & 0.104 * X1 \\ & 8.609 * X2 \\ & 0.506 * X3 \\ & 0.759 * X1 * X3 \end{aligned}$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned} \% \text{ Remoción} = & 50.702 \\ & -3.089 * [\text{RuL1Cl(PPh3)}]^+ \\ & 0.517 * \text{H2O2} \\ & -0.713 * \text{pH} \\ & 0.502 * [\text{RuL1Cl(PPh3)}]^+ * \text{pH} \end{aligned}$$

Tabla A-5. Resultados del Design-Expert para el 2,4,6-triclorofenol oxidado

Response						
1 % Remoción						
ANOVA for selected factorial model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	significant
Model	2884.74	3	961.58	63.19	0.0008	significant
X2-H2O2	2703.70	1	2703.70	177.68	0.0002	
X3-pH	129.69	1	129.69	8.52	0.0433	
X2*X3	51.36	1	51.36	3.38	0.1401	
Residual	60.87	4	15.22			
Cor Total	2945.61	7				
Std. Dev.	3.901		R-Squared	0.9793		
Mean	73.504		Adj R-Squared	0.9638		
C.V. %	5.307		Pred R-Squared	0.9173		
PRESS	243.465		Adeq Precision	16.2491		
Factor	Coefficient Estimate	df	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
Intercept	73.50	1	1.38	69.67	77.33	
X2-H2O2	18.38	1	1.38	14.55	22.21	1
X3-pH	4.03	1	1.38	0.20	7.86	1
X2*X3	-2.53	1	1.38	-6.36	1.30	1
Final Equation in Terms of Coded Factors:						
$\% \text{ Remoción} = 73.50 + 18.38 * X2 + 4.03 * X3 - 2.53 * X2 * X3$						
Final Equation in Terms of Actual Factors:						
$\% \text{ Remoción} = -36.93 + 1.50 * \text{H2O2} + 5.67 * \text{pH} - 0.06 * \text{H2O2} * \text{pH}$						

Tabla A-6. Resultados del Design-Expert para fenol oxidado con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Response	1	% Remoción				
ANOVA for selected factorial model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
	Sum of		Mean	F	p-value	
Source	Squares	df	Square	Value	Prob \geq F	significant
Model	3955.14	5	791.03	38.07	0.0258	
A-[RuL1Cl(PPh3)]+	5.40	1	5.40	0.26	0.6610	
B-H2O2	3082.30	1	3082.30	148.33	0.0067	
C-pH	319.92	1	319.92	15.40	0.0592	
AC	199.70	1	199.70	9.61	0.0902	
BC	347.82	1	347.82	16.74	0.0549	
Residual	41.56	2	20.78			
Cor Total	3996.70	7				
Std. Dev.	12.135		R-Squared	0.8526		
Mean	53.006		Adj R-Squared	0.7421		
C.V. %	22.894		Pred R-Squared	0.4104		
PRESS	2356.324		Adeq Precision	6.2402		
	Coefficient		Standard	95% CI	95% CI	
Factor	Estimate	df	Error	Low	High	VIF
Intercept	53.01	1	1.61	46.07	59.94	
X1-[RuL1Cl(PPh3)]+	0.82	1	1.61	-6.11	7.76	1
X2-H2O2	19.63	1	1.61	12.69	26.56	1
X3-pH	-6.32	1	1.61	-13.26	0.61	1
X1X3	5.00	1	1.61	-1.94	11.93	1
X2X3	6.59	1	1.61	-0.34	13.53	1
Final Equation in Terms of Coded Factors:						
	% Remoción	=				
	53.01					
	0.82	* X1				
	19.63	* X2				
	-6.32	* X3				
	5.00	* X1 * X3				
	6.59	* X2 * X3				
Final Equation in Terms of Actual Factors:						
	% Remoción	=				
	96.21					
	-20.11	[RuL1Cl(PPh3)]+				
	0.15	* H2O2				
	-19.12	* pH				
	3.30	uL1Cl(PPh3)]+ * pH				
	0.16	* H2O2 * pH				

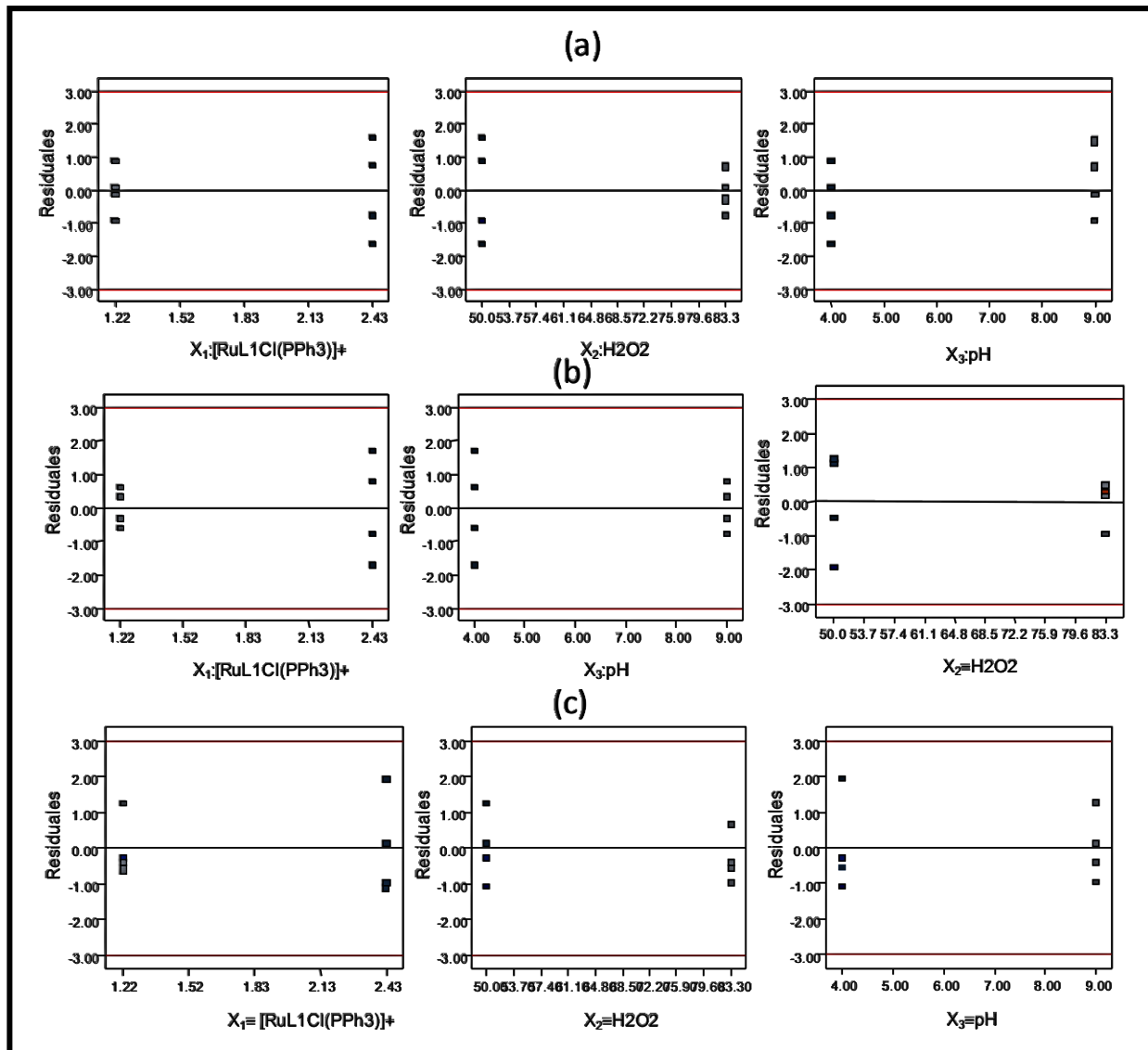


Figura A-11. Gráfica de errores del experimento factorial 2^k contra cada parámetro X_1 , X_2 y X_3 :
a) Fenol, b) 4-clorofenol y c) 2,4,6-triclorofenol

Tabla A-7. Expresiones matemáticas para el cálculo de la variables y análisis de varianza para la significancia de regresión

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Cuadrado medio esperado	F_0
<i>A</i>	SS_A	$a - 1$	MS_A	$\sigma^2 + \frac{bcn \sum \tau_i^2}{a-1}$	$F_0 = \frac{MS_A}{MS_E}$
<i>B</i>	SS_B	$b - 1$	MS_B	$\sigma^2 + \frac{acn \sum \beta_j^2}{b-1}$	$F_0 = \frac{MS_B}{MS_E}$
<i>C</i>	SS_C	$c - 1$	MS_C	$\sigma^2 + \frac{abn \sum \gamma_k^2}{c-1}$	$F_0 = \frac{MS_C}{MS_E}$
<i>AB</i>	SS_{AB}	$(a - 1)(b - 1)$	MS_{AB}	$\sigma^2 + \frac{cn \sum \sum (\tau\beta)_{ij}^2}{(a-1)(b-1)}$	$F_0 = \frac{MS_{AB}}{MS_E}$
<i>AC</i>	SS_{AC}	$(a - 1)(c - 1)$	MS_{AC}	$\sigma^2 + \frac{bn \sum \sum (\tau\gamma)_{ik}^2}{(a-1)(c-1)}$	$F_0 = \frac{MS_{AC}}{MS_E}$
<i>BC</i>	SS_{BC}	$(b - 1)(c - 1)$	MS_{BC}	$\sigma^2 + \frac{an \sum \sum (\beta\gamma)_{jk}^2}{(b-1)(c-1)}$	$F_0 = \frac{MS_{BC}}{MS_E}$
<i>ABC</i>	SS_{ABC}	$(a - 1)(b - 1)(c - 1)$	MS_{ABC}	$\sigma^2 + \frac{n \sum \sum \sum (\tau\beta\gamma)_{ijk}^2}{(a-1)(b-1)(c-1)}$	$F_0 = \frac{MS_{ABC}}{MS_E}$
Error	SS_E	$abc(n - 1)$	MS_E	σ^2	
Total	SS_T	$abcn - 1$			

Diseño y análisis de experimentos [128]

Tabla A-8. Simulación en el modelo matemático para el fenol mediante la sustitución de las variables codificadas a pH=4.0 y diferentes concentraciones del compuesto de rutenio

$[RuL_1Cl(PPh_3)]^+$	H_2O_2	pH	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$	Y (%remoción)
5.74×10^{-5}	2.94×10^2	4.00	-2.93	-1.00	-1.00	2.93	2.93	1.00	-2.93	99.26
1.15×10^{-4}	2.94×10^2	4.00	-2.85	-1.00	-1.00	2.85	2.85	1.00	-2.85	99.05
2.4×10^{-4}	2.94×10^2	4.00	-2.67	-1.00	-1.00	2.67	2.67	1.00	-2.67	98.56
3.6×10^{-4}	2.94×10^2	4.00	-2.50	-1.00	-1.00	2.50	2.50	1.00	-2.50	98.13
4.7×10^{-4}	2.94×10^2	4.00	-2.34	-1.00	-1.00	2.34	2.34	1.00	-2.34	97.69
7.0×10^{-4}	2.94×10^2	4.00	-2.01	-1.00	-1.00	2.01	2.01	1.00	-2.01	96.82
1.4×10^{-3}	2.94×10^2	4.00	-1.00	-1.00	-1.00	1.00	1.00	1.00	-1.00	94.14
2.1×10^{-3}	2.94×10^2	4.00	-0.00	-1.00	-1.00	0.00	0.00	1.00	-0.00	91.50
2.2×10^{-3}	2.94×10^2	4.00	0.12	-1.00	-1.00	-0.12	-0.12	1.00	0.12	91.16
2.3×10^{-3}	2.94×10^2	4.00	0.29	-1.00	-1.00	-0.29	-0.29	1.00	0.29	90.72
2.4×10^{-3}	2.94×10^2	4.00	0.45	-1.00	-1.00	-0.45	-0.45	1.00	0.45	90.28
2.5×10^{-3}	2.94×10^2	4.00	0.62	-1.00	-1.00	-0.62	-0.62	1.00	0.62	89.85
2.6×10^{-3}	2.94×10^2	4.00	0.79	-1.00	-1.00	-0.79	-0.79	1.00	0.79	89.41
2.8×10^{-3}	2.94×10^2	4.00	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	1.00	1.00	88.84
2.9×10^{-3}	2.94×10^2	4.00	1.12	-1.00	-1.00	-1.12	-1.12	1.00	1.12	88.53
3.0×10^{-3}	2.94×10^2	4.00	1.33	-1.00	-1.00	-1.33	-1.33	1.00	1.33	87.96
3.1×10^{-3}	2.94×10^2	4.00	1.50	-1.00	-1.00	-1.50	-1.50	1.00	1.50	87.52
3.25×10^{-3}	2.94×10^2	4.00	1.66	-1.00	-1.00	-1.66	-1.66	1.00	1.66	87.09
3.36×10^{-3}	2.94×10^2	4.00	1.83	-1.00	-1.00	-1.83	-1.83	1.00	1.83	86.65
3.44×10^{-3}	2.94×10^2	4.00	1.94	-1.00	-1.00	-1.94	-1.94	1.00	1.94	86.34
7.0×10^{-4}	2.94×10^2	4.00	-2.01	-0.10	-1.00	0.20	2.01	0.10	-0.20	79.60
1.4×10^{-3}	2.94×10^2	4.00	-1.00	-0.10	-1.00	0.10	1.00	0.10	-0.10	77.51
2.1×10^{-3}	2.94×10^2	4.00	-0.00	-0.10	-1.00	0.00	0.00	0.10	-0.00	75.44
2.8×10^{-3}	2.94×10^2	4.00	1.00	-0.10	-1.00	-0.10	-1.00	0.10	0.10	73.36
7.0×10^{-4}	2.94×10^2	4.00	-2.01	1.00	-1.00	-2.01	2.01	-1.00	2.01	58.60
1.4×10^{-3}	2.94×10^2	4.00	-1.00	1.00	-1.00	-1.00	1.00	-1.00	1.00	57.22
2.1×10^{-3}	2.94×10^2	4.00	-0.00	1.00	-1.00	-0.00	0.00	-1.00	0.00	55.86
2.8×10^{-3}	2.94×10^2	4.00	1.00	1.00	-1.00	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	54.49

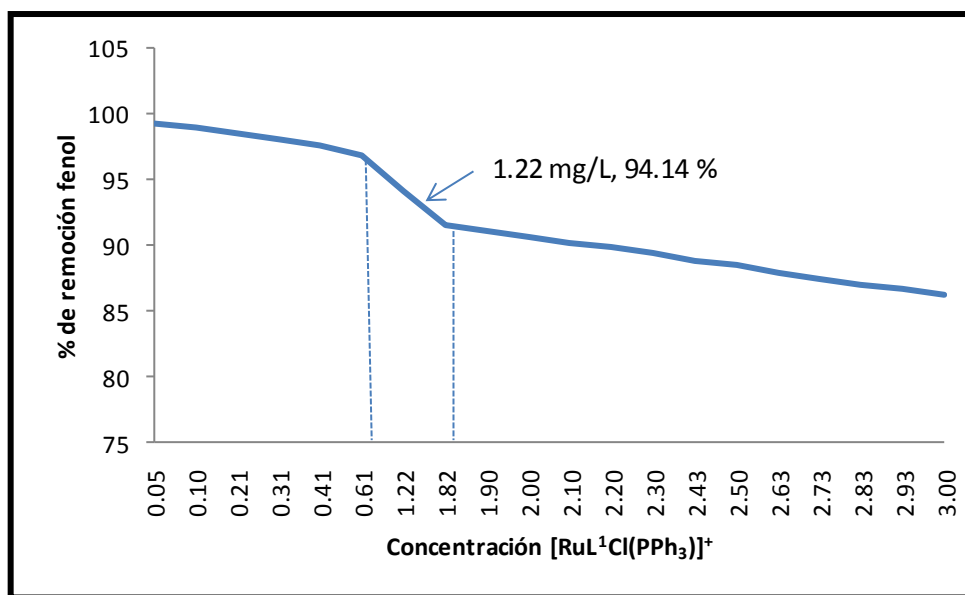


Figura A-12. Resultados de la simulación en el modelo matemático para el fenol a pH bajo (4.0), condiciones más adecuadas de degradación

Tabla A-9. Simulación en el modelo matemático para el fenol mediante la sustitución de las variables cofificadas a pH=9.0 y diferentes concentraciones del compuesto de rutenio

$[\text{RuL}_1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$	H_2O_2	pH	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$	y (%remoción)
5.74×10^{-5}	4.90×10^2	9.00	-2.93	1.00	1.00	-2.93	-2.93	1.00	-2.93	83.10
1.15×10^{-4}	4.90×10^2	9.00	-2.85	1.00	1.00	-2.85	-2.85	1.00	-2.85	83.34
2.4×10^{-4}	4.90×10^2	9.00	-2.67	1.00	1.00	-2.67	-2.67	1.00	-2.67	83.85
3.6×10^{-4}	4.90×10^2	9.00	-2.50	1.00	1.00	-2.50	-2.50	1.00	-2.50	84.33
4.7×10^{-4}	4.90×10^2	9.00	-	1.00	1.00	-	-	1.00	-	91.49
7.0×10^{-4}	4.90×10^2	9.00	-2.01	1.00	1.00	-2.01	-2.01	1.00	-2.01	85.73
1.4×10^{-3}	4.90×10^2	9.00	-1.00	1.00	1.00	-1.00	-1.00	1.00	-1.00	88.63
2.1×10^{-3}	4.90×10^2	9.00	-0.00	1.00	1.00	-0.00	-0.00	1.00	-0.00	91.48
2.2×10^{-3}	4.90×10^2	9.00	0.12	1.00	1.00	0.12	0.12	1.00	0.12	91.84
2.3×10^{-3}	4.90×10^2	9.00	0.29	1.00	1.00	0.29	0.29	1.00	0.29	92.32
2.4×10^{-3}	4.90×10^2	9.00	0.45	1.00	1.00	0.45	0.45	1.00	0.45	92.79
2.5×10^{-3}	4.90×10^2	9.00	0.62	1.00	1.00	0.62	0.62	1.00	0.62	93.26
2.6×10^{-3}	4.90×10^2	9.00	0.79	1.00	1.00	0.79	0.79	1.00	0.79	93.73
2.8×10^{-3}	4.90×10^2	9.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	94.35
2.9×10^{-3}	4.90×10^2	9.00	1.12	1.00	1.00	1.12	1.12	1.00	1.12	94.68
3.0×10^{-3}	4.90×10^2	9.00	1.33	1.00	1.00	1.33	1.33	1.00	1.33	95.29
3.1×10^{-3}	4.90×10^2	9.00	1.50	1.00	1.00	1.50	1.50	1.00	1.50	95.77
3.25×10^{-3}	4.90×10^2	9.00	1.66	1.00	1.00	1.66	1.66	1.00	1.66	96.24
3.36×10^{-3}	4.90×10^2	9.00	1.83	1.00	1.00	1.83	1.83	1.00	1.83	96.71
3.44×10^{-3}	4.90×10^2	9.00	1.94	1.00	1.00	1.94	1.94	1.00	1.94	97.04

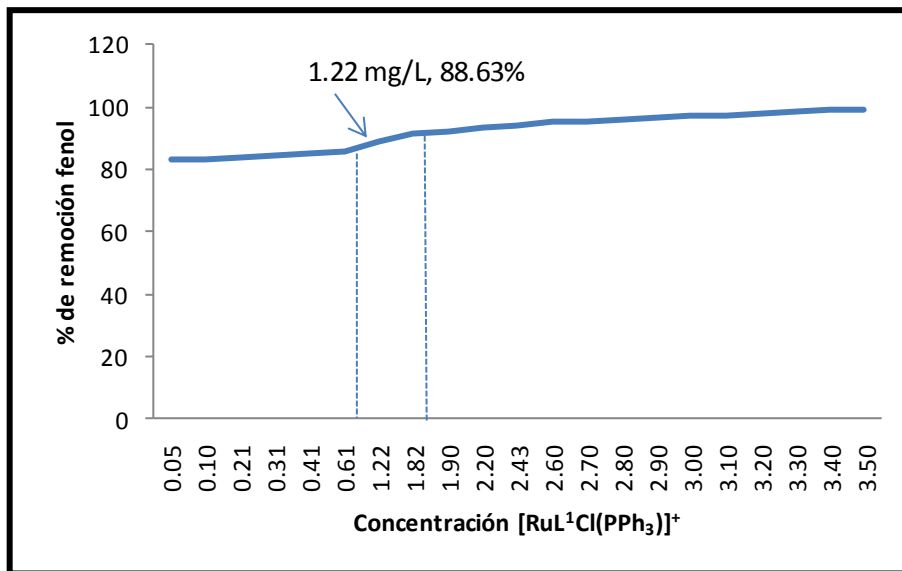


Figura A-13. Resultados de la simulación en el modelo matemático para el fenol a pH alto (9.0), condiciones más adecuadas de degradación.

Curvas de calibración

Oxidación del fenol

La curva de calibración del fenol fue determinada por el método de la 4-aminoantipirina (AAP) empleando espectroscopía de UV visible. Se usaron nueve puntos a concentraciones conocidas desde 0 a 2.00×10^{-4} M, los experimentos fueron hechos por triplicado para cada fenol oxidado y con estos se obtuvo una ecuación para el fenol con un valor del coeficiente $R^2 = 0.9968$ (Figura A-14).

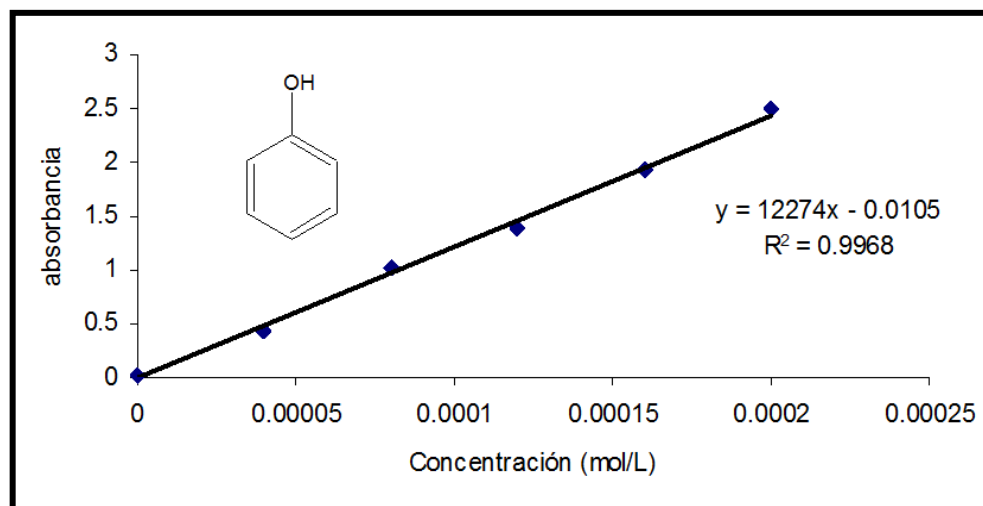


Figura A-14. Curva de calibración a diferentes concentraciones de fenol por el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina

$$y = 12274x - 0.0105$$

Oxidación del 4-clorofenol (4-cp)

Curva de calibración *del 4-clorofenol (4-cp)* realizada con once puntos diferentes de concentraciones conocidas y por triplicado, se obtuvo una linealidad $R^2 = 0.9996$ con una ecuación de la recta (Figura A-15):

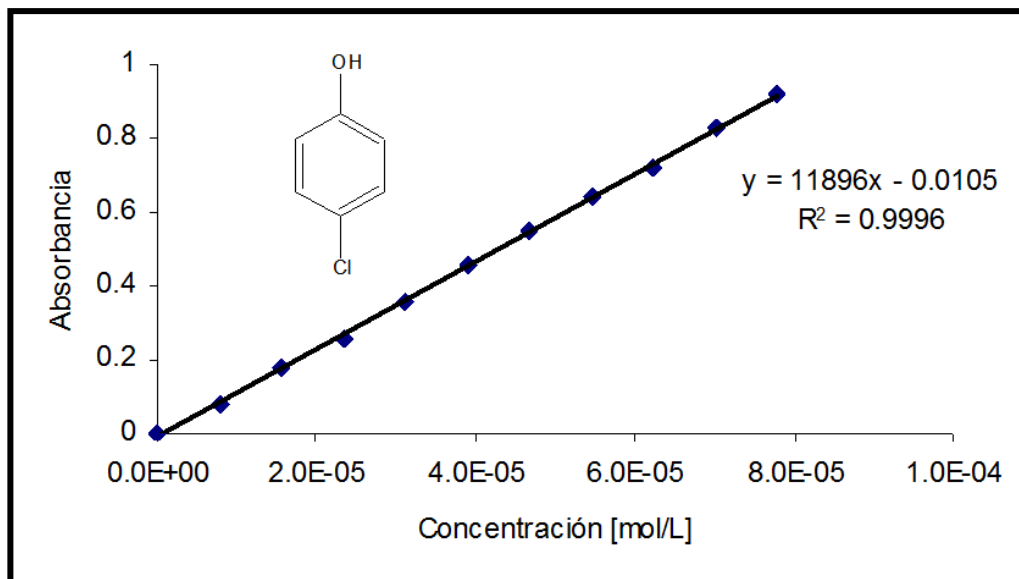


Figura A-15. Curva de calibración a diferentes concentraciones del 4-clorofenol por el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina

$$y = 11896x - 0.0105$$

Oxidación del 2,4,6-triclorofenol

La curva de calibración del 2,4,6-triclorofenol para su determinación por 4-AAP se realizó con diferentes datos con concentraciones conocidas y por triplicado. Se obtuvo una linealidad $R^2 = 0.9937$ con una ecuación de la recta (Figura A-16):

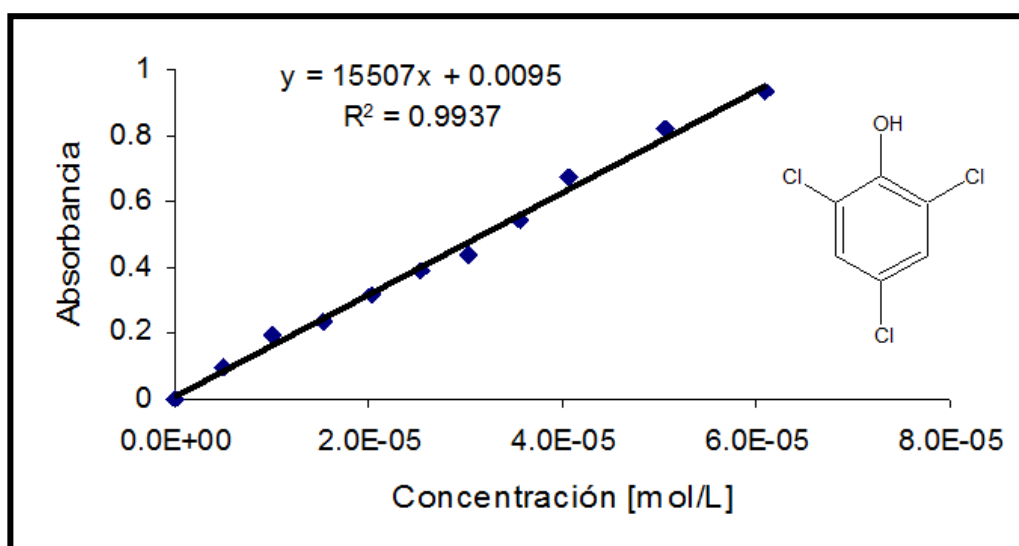


Figura A-16. Curva de calibración a diferentes concentraciones del 2,4,6-triclorofenol por el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina.

Índice de figuras, tablas y esquema

Índice de figuras

Figura 1.1. Diagrama esquemático de la reacción de Fenton en cadena iniciada con Fe(III) [3]	4
Figura 1.2. Complejo de Fe ³⁺ formado con el ligante tetraamidomacro ciclico [15].	5
Figura 1.3. Compuestos de rutenio con diferentes estados de oxidación y su aplicación con H ₂ O ₂ .	6
Figura 2.1. Estructuras de los fenoles de uso industrial	12
Figura 2.2. Número de publicaciones considerando los mejores POA para el periodo 1975-2000. Fuente [42]	22
Figura 2.3. Mecanismo indirecto de la fotocatalisis heterogénea	23
Figura 2.4. Esquema general del proceso Fenton.	26
Figura 2.5. Esquemas de un Proceso Foto-Fenton y su mecanismo de reacción [63, 64].	26
Figura 2.6. Posible mecanismo de la reacción modificada de Fenton. Fuente [67]	28
Figura 2.7. Posibles especies transitorias en la reacción de Fe ²⁺ y H ₂ O ₂ . Fuente [69]	28
Figura 2.8. Potenciales de oxidación del ion rutenio y su aplicación con H ₂ O ₂ .	31
Figura 4.1. Metodología experimental: Degradación de fenoles por la reacción de Fenton basada en compuestos de rutenio. [AE= Análisis elemental, IR= Espectroscopia infrarroja, Masas (ID)= Espectrometría de masas por impacto directo, Masas (FAB)= Espectrometría de masas bombardeo atómico rápido, RMN= Resonancia magnética nuclear del ¹ H, ¹³ C y ³¹ P, y HPLC= Cromatografía líquida].	37
Figura 4.2. Procedimiento general para la síntesis de los ligantes [78]	40
Figura 4.3. Esquema de los ligantes sintetizados [77-81]	41
Figura 4.4. Degradación de fenoles por la reacción modificada de Fenton basada en compuestos de rutenio.	47
Figura 4.5. Medición de la concentración final de los fenoles oxidados por espectroscopia de UV visible.	47
Figura 4.6. La reacción del fenol con la 4-aminoantipirina en presencia de [K ₃ Fe(CN) ₆].	48
Figura 4.7. Domino experimental para tres variables transformadas en variables codificadas. Los experimentos de los vértices son los utilizados en el diseño factorial 2 ³ .	50
Figura 4.8. Experimentación real aleatoria de la oxidación de los fenoles empleando la reacción de Fenton basada en compuestos de rutenio.	52
Figura 5.1. Espectrometría de masas por FAB: a) [RuL ¹ Cl(PPh ₃)] ⁺ y b) [RuL ² Cl(PPh ₃)] ⁺ en metanol a 25°C	56
Figura 5.2. Estructura de [RuL ¹ Cl(PPh ₃)]Cl con elipsoides térmicos a 30% de probabilidad.	58
Figura 5.3. [RuL ¹ Cl(PPh ₃)]Cl: a) Espectro de absorción experimental en metanol (1.0×10 ⁻³ M, a 25 °C); b) espectro calculado en fase gaseosa.	61
Figura 5.4. [RuL ³ Cl(PPh ₃)]Cl: a) Espectro de absorción experimental en metanol (1.0×10 ⁻³ M, a 25 °C); b) espectro calculado en fase gaseosa.	62
Figura 5.5. Celda electroquímica con configuración de tres electrodos	63

Figura 5.6. Voltamperogramas de los compuestos de rutenio (2.0×10^{-3} M), a 25° C, electrolito soporte (NBu_4PF_6 , 0.1 M). (a) $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$: i) velocidad de barrido de (0.1 Vs^{-1}), ii) diferentes velocidades de barrido (0.050 a 1.0 Vs^{-1}); (b) $[\text{RuL}^2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$: i) velocidad de barrido de (0.1 Vs^{-1}), ii) diferentes velocidades de barrido (0.025 a 1.0 Vs^{-1}) y (c) $[\text{RuL}^3\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$: i) velocidad de barrido de (0.1 Vs^{-1}), ii) diferentes velocidades de barrido (0.025 a 1.0 Vs^{-1})	67
Figura 5.7. Cálculos de los efectos. Diseño 2^3 para los experimentos de la oxidación de fenoles	76
Figura 5.8. Gráfica normal de los efectos obtenidos por diseño factorial 2^3 para los fenoles oxidados.	81
Figura 5.9. Gráfica de probabilidad normal de los residuales: a) Fenol, b) 4-clorofenol y c) 2,4,6-triclorofenol.	88
Figura 5.10. Gráficas tridimensionales del % de remoción del fenol (a, b, c) superficie de respuesta y (d, e, f) gráficas de contorno	91
Figura 5.11. Gráficas tridimensionales del % de remoción del 4-clorofenol (a, b, c) superficie de respuesta y (d, e, f) gráficas de contorno	92
Figura 5.12. Gráficas tridimensionales del % de remoción del 2,4,6-triclorofenol (a, b, c) superficie de respuesta y (d, e, f) gráficas de contorno	93
Figura 5.13. Fenoles estudiados para la oxidación por la reacción modificada de Fenton	96
Figura 5.14. Degradación del fenol por la reacción modificada de Fenton basada en el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+ / [\text{H}_2\text{O}_2]$ a diferentes valores de pH. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.94 \times 10^2$ a 4.90×10^2 mM, $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+ = 1.40 \times 10^{-3}$ a 2.29×10^{-3} mM.	97
Figura 5.15 Degradación del 4-clorofenol por la reacción modificada de Fenton basada en el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+ / [\text{H}_2\text{O}_2]$ a diferentes valores de pH. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.94 \times 10^2$ a 4.90×10^2 mM, $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+ = 1.40 \times 10^{-3}$ a 2.29×10^{-3} mM.	100
Figura 5.16. Degradación del 2,4,6-triclorofenol por la reacción modificada de Fenton basada en el compuesto de rutenio $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+ / [\text{H}_2\text{O}_2]$ a diferentes valores de pH. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.94 \times 10^2$ a 4.90×10^2 mM, $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+ = 1.40 \times 10^{-3}$ a 2.29×10^{-3} mM.	100
Figura 5.17. Constantes de velocidad de primer orden obtenidas en la degradación del fenol por el método gráfico a tres valores de pH (4.0, 7.0 y 9.0).	105
Figura 5.18. Constantes de velocidad de primer orden obtenidas en la degradación del 4-cp por el método gráfico a tres valores de pH (4.0, 7.0 y 9.0).	106
Figura 5.19. Constantes de velocidad de primer orden obtenidas en la degradación del 2,4,6-tep por el método gráfico a tres valores de pH (4.0, 7.0 y 9.0).	106
Figura 5.20. Comparación de las velocidades de reacción de los fenoles oxidados a diferente valor de pH.	107
Figura 5.21. Gráfica de ΔG vs Log k para la oxidación de fenoles por $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^+$ a pH de 9.0	109
Figura 5.22. Degradación de los compuestos fenólicos usando la reacción de Fenton en diferentes compuestos de rutenio.	110

Figura 5.23. Constantes de velocidad de primer orden obtenidas en la degradación del fenol por el método gráfico usando diferentes compuestos de rutenio	111
Figura 5.24. Estándar del fenol. HPLC Varian 310, $\lambda=240$ nm	113
Figura 5.25. Estándar de la <i>p</i> -benzoquinona. HPLC Varian 310, $\lambda=240$ nm	114
Figura 5.26. Productos de oxidación del fenol por compuestos de rutenio. HPLC Varian 310, $\lambda=240$ nm	114
Figura 5.27. Estándar del 4-clorofenol. HPLC Varian 310, $\lambda=240$ nm	115
Figura 5.28. 4-clorofenol oxidado. HPLC Varian 310, $\lambda=240$ nm	116
Figura 5.29 Estándar del 2,4,6-triclorofenol. HPLC Varian 310, $\lambda=240$ nm	116
Figura 5.30. 2,4,6-triclorofenol oxidado. HPLC Varian 310, $\lambda=240$ nm	117
Figura 5.31. Esquema del mecanismo de oxidación de fenoles por complejos de rutenio a pH 4.0	118
Figura 5.32. Esquema del mecanismo de oxidación de fenoles por complejos de rutenio a pH=9.0	118

Índice de tablas

Tabla 1.1. .Potenciales de oxidación de diferentes especies del rutenio y hierro	5
Tabla 1.2. Potenciales de oxidación de los oxo complejos de rutenio y hierro	6
Tabla 2.1. Degradación de fenoles por diferentes POA y concentración.	14
Tabla 2.2. Constantes de velocidad de Pseudo primer orden	15
Tabla 2.3. Oxidantes generales empleados en el tratamiento del agua residual	16
Tabla 2.4. Diferentes tipos de oxidantes químicos y su potencial de oxidación	16
Tabla 2.5. Constante de velocidad (k en $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$) del radical hidroxilo con respecto al ozono para la oxidación de algunos compuestos orgánicos.	17
Tabla 2.6. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada (POA) [35]	18
Tabla 2.7. Compuestos orgánicos susceptibles de ser oxidados por los radicales hidroxilo [36]	19
Tabla 2.8. Principales ventajas y desventajas de los POA respecto a los métodos convencionales	20
Tabla 2.9. Aplicaciones de POA en tratamiento de agua potable y residual [41]	21
Tabla 2.10. Potenciales de oxidación de diferentes especies del rutenio y hierro	30
Tabla 2.11. Comparación del potencial de oxidación de los oxo complejos de rutenio y hierro	30
Tabla 4.1. Factores y dominio experimental	49
Tabla 4.2. Matriz del diseño de experimentos 2^k para la degradación de los fenoles	51
Tabla 5.1. Datos de espectroscopia infrarroja de los ligantes y sus complejos de rutenio (1/2)	55
Tabla 5.2. Resultados de la espectroscopia de masas por ID y FAB para los compuestos	57
Tabla 5.3. Longitudes (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace de $[\text{RuL}^1\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	59
Tabla 5.4. Datos electroquímicos de los ligantes y complejos a $25\ ^\circ\text{C}$.	64
Tabla 5.5. Pruebas experimentales: Identificación de las variables reales para la degradación de compuestos fenólicos (1.0×10^{-3} M) usando la reacción de Fenton basada en compuestos de rutenio (II)	70

Tabla 5.6. Variables reales con sus respectivos niveles: mínimos y máximos	72
Tabla 5.7. Relación másica aplicada al diseño de experimento 2 ^k : degradación de compuestos fenólicos por [RuL ¹ Cl(PPh ₃)] ⁺ /[H ₂ O ₂].	73
Tabla 5.8. Degradación de fenoles mediante la reacción de Fenton basada en [RuL ¹ Cl(PPh ₃)] ⁺ /[H ₂ O ₂]/pH	74
Tabla 5.9. Degradación del fenol (1.0×10 ⁻³ M) con [RuCl ₃ xH ₂ O]/[H ₂ O ₂]	75
Tabla 5.10. Degradación de fenoles mediante la reacción de [RuL ¹ Cl(PPh ₃)] ⁺ /[H ₂ O ₂]/pH	78
Tabla 5.11. Degradación del fenol mediante la reacción de [RuCl ₃ xH ₂ O]/[H ₂ O ₂]/pH	79
Tabla 5.12. Algoritmo de Yates para el cálculo de los efectos de las variables independientes y su interacción para el fenol oxidado	80
Tabla 5.13. Efectos obtenidos por coeficientes de contraste	80
Tabla 5.14. Efectos obtenidos por algoritmo estándar de Yates.	80
Tabla 5.15. Resumen de la estimación de los efectos y suma de cuadrados para los fenoles	83
Tabla 5.16. Análisis ANOVA de la degradación de fenoles (1/2)	84
Tabla 5.17. Errores de probabilidad de la oxidación de fenoles	87
Tabla 5.18. Modelos matemáticos para cada fenol oxidado	94
Tabla 5.19. Condiciones obtenidas de la simulación usando el modelo experimental para cada compuesto fenólico	95
Tabla 5.20. Oxidación del fenol por [RuL ¹ Cl(PPh ₃)] ⁺ /[H ₂ O ₂] a diferentes valores de pH a 20 °C.	99
Tabla 5.21. Oxidación del 4-clorofenol por [RuL ¹ Cl(PPh ₃)] ⁺ /[H ₂ O ₂] a diferentes valores de pH a 20 °C.	101
Tabla 5.22. Oxidación del 2,4,6-triclorofenol por compuestos de rutenio a diferentes valores de pH a 20 °C.	102
Tabla 5.23. Comparación de remoción de fenoles a diferentes pHs y tiempos de reacción	102
Tabla 5.24. Valores experimentales de los parámetros cinéticos a pH igual 9.0	108
Tabla 5.25. Constantes de velocidad obtenidas por la ecuación de primer orden en la degradación de fenoles por Fenton basada en diferentes compuestos de rutenio, pH=9.0	110
Tabla 5.26. Determinación de fenoles y subproductos de reacción por HPLC, λ=240 nm, fase acetonitrilo-metanol (80:20) v/v, columna C-18	113

Índice de esquemas

Esquema 5.1. Cambios de las distancias de enlace durante la oxidación del Ru(II) a Ru(IV) [106]	60
---	----

Índice de abreviaciones

Abreviaciones	Descripción
4-CP	4-Clorofenol
2,4,6-TCP	2,4,6-triclorofenol
L ¹	N,N,N tris (benzimidazol-2il-metil) amina
L ²	N,N-bis-(benzimidazol-2il-metil) hidroxietilamina
L ³	N,N'-bis (benzimidazol-2il-etil) etilendiamina
M ⁺	Ion molecular
TMS	Tetrametilsilano
<i>s</i>	Singulete
<i>m</i>	Multiplete
<i>q</i>	Quinteto
δ	Desplazamiento químico (ppm)
ID	Impacto directo
FAB	Bombardeo Atómico Rapido
ϵ	Absorbatividad molar
<i>d</i>	Orbital <i>d</i>
π	Orbital pi
π^*	Orbital de antienlace
σ	Orbital sigma
Δ_o	Energía de estabilización del campo cristalino
Dq	Desdoblamiento del campo cristalino
ν	Frecuencia de vibración (cm ⁻¹)
λ	Longitud de onda (nm)
Td	Tetraédrica
Oh	Octaédrica
mM	Milimolar
E	Potencial (V)
I	Corriente (A, uA)
E _{-λ}	Barrido de potencial en sentido catódico
E _{+λ}	Barrido de potencial en sentido anódico
E _{i=0}	Potencial con corriente nula ó potencial a circuito abierto
E _{pa}	Potencial de pico anódico
E _{pc}	Potencial de pico catódico
ΔE	Diferencia de potencial
(-)	Nivel bajo
(+)	Nivel alto
β	Coefficiente de regresión estimado
df	Grados de libertad
R ²	Coefficiente de variabilidad
k	Constante de velocidad de productos redox
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Resolución