

Análisis teórico de los mecanismos de degradación del colorante Naranja de Metilo en presencia de radicales hidroxilo en medio acuoso

Barrios Serrano Evelin¹, Ortiz Romero Vargas María Elba¹, May Lozano Marcos¹, Iuga Silvia Cristina^{2*}

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

²Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Sistemas Biológicos. Calz. Del Hueso No. 1100, Coyoacan, Ciudad de México, C.P. 04960. México.

*Autor para correspondencia: siuga@correo.xoc.uam.mx

ORCID : 0000-0001-6751-9163

Recibido:

21/mayo/2024

Aceptado:

12/diciembre/2024

Palabras clave:

Naranja de Metilo,
mecanismos de
degradación,
impacto ambiental

Keywords:

Methyl Orange,
degradation mechanisms,
environmental impact

RESUMEN

En este trabajo se estudió el primer paso en la degradación del colorante Naranja de Metilo en presencia de radicales $\bullet\text{OH}$ utilizando métodos de la Química Cuántica Computacional. Se identificaron todos los caminos de reacción posibles y se calcularon las energías relativas de reacción asociadas, para así poder determinar cuáles son las trayectorias de reacción más favorecidas desde el punto de vista termodinámico. Los resultados obtenidos muestran que la trayectoria de reacción favorecida es la sustitución del grupo sulfonato por el radical $\bullet\text{OH}$, dando lugar a productos hidroxilados muy estables independientemente del pH. El conocimiento adquirido puede servir para el diseño y desarrollo de estrategias más eficientes y sostenibles para el tratamiento de colorantes en efluentes industriales, con el objetivo de minimizar su impacto ambiental negativo.

ABSTRACT

This study examined the first step in the degradation of Methyl Orange dye in the presence of $\bullet\text{OH}$ radicals using Computational Quantum Chemistry methods. All possible reaction pathways were identified, and the associated relative reaction energies were calculated to determine the thermodynamically favored reaction pathways. The results showed that the preferred reaction pathway is the substitution of the sulfonate group by the $\bullet\text{OH}$ radical, leading to highly stable hydroxylated products regardless of the pH. The acquired knowledge can contribute to the design and development of more efficient and sustainable strategies for the treatment of dye-containing industrial effluents, aiming to minimize their negative environmental impact.

Introducción

El Naranja de Metilo es un colorante sintético ampliamente utilizado en diversas industrias debido a su intensidad de color y su capacidad para teñir una amplia gama de materiales (ver Tabla 1). Perteneció a la familia de los colorantes azoicos, que se caracterizan por tener un grupo funcional azo ($-N=N-$) que confiere el color característico al compuesto. Su nombre químico es 4-(4-dimetilaminofenilazo) benzenosulfonato de sodio.

Tabla 1. Usos principales del Naranja de Metilo.

Uso principal	Descripción
Indicador de pH	Se utiliza como indicador de pH en soluciones acuosas. Su color cambia de rojo a amarillo a medida que se aumenta el pH.
Tinción de fibras y textiles	Se utiliza para teñir fibras y textiles, especialmente de origen animal, como la seda y la lana.
Investigación científica	Se utiliza como tinción en la identificación de bacterias y otros microorganismos en biología. También se emplea como colorante en la investigación de células y tejidos.
Medicina	Se utiliza en medicina para la tinción de tejidos y células, así como en tratamientos para enfermedades como la esclerosis múltiple.
Producción de alimentos	Se utiliza como colorante en la industria alimentaria, especialmente en alimentos como quesos, salsas, entre otros.

El impacto ambiental del colorante Naranja de Metilo es significativo debido a sus propiedades tóxicas y su persistencia en el medio ambiente. Ha sido clasificado como tóxico para la vida acuática, y puede afectar negativamente a organismos acuáticos como peces, invertebrados y algas. La exposición prolongada o concentraciones elevadas del colorante pueden resultar en la muerte de organismos acuáticos y alteraciones en los ecosistemas acuáticos. El Naranja de Metilo tiene la capacidad de acumularse en organismos vivos a lo largo de la cadena alimentaria. La bioacumulación puede resultar en efectos adversos en la salud de los organismos y puede tener implicaciones en la cadena trófica (Ochoa, 2016).

Los mecanismos de degradación del colorante Naranja de Metilo han sido objeto de estudio debido a su impacto ambiental. Se han propuesto diferentes procesos de degradación para reducir su presencia en efluentes industriales y minimizar su impacto negativo en el medio ambiente.

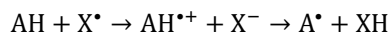
Para la degradación de los colorantes se han utilizado diferentes procesos avanzados de oxidación, utilizando ozono o agua oxigenada con radiación ultravioleta (O_3/UV , H_2O_2/UV) y fotocátalisis heterogénea, así como tratamientos combinados de fotocátalisis y oxidación electrolítica (Guin et al., 2017; Pilla and Gupta, 2015; Luo et al., 2016; Pang et al., 2011). Sin embargo, en muchos de estos procesos se generan compuestos de degradación que son más tóxicos que los mismos colorantes, mientras que otros procesos pueden ser demasiado costosos o inadecuados (Vaghela et al., 2005).

Los últimos avances en la purificación de aguas, principalmente en la oxidación de compuestos orgánicos tóxicos, persistentes y acumulables, utilizan Tecnologías ó Procesos Avanzados de Oxidación (TAOS, PAOs, por sus siglas en inglés), los cuales son métodos catalíticos químicos o fotoquímicos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, como el radical hidroxilo ($\cdot OH$), el cual posee alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica (Marín et al., 2007). Estos radicales son producidos por combinaciones de peróxido de hidrógeno, radiación UV, ozono y materiales semiconductores como el dióxido de titanio, y también por la combinación de peróxido de hidrógeno con iones de hierro (reacción de Fenton).

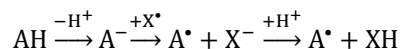
Para mejorar y optimizar los procesos mencionados anteriormente, es fundamental adquirir un conocimiento profundo de los fenómenos que tienen lugar a nivel de estructura molecular. En este contexto, la Química Cuántica Computacional se presenta como una herramienta invaluable en el modelado de procesos químicos y en la predicción de la reactividad química a través de descriptores químicos. A nivel fundamental, las propiedades y comportamiento de la materia están determinados por sus propiedades electrónicas, las cuales pueden ser obtenidas mediante cálculos mecánico-cuánticos detallados. Estos cálculos proporcionan información sobre la distribución espacial de los electrones, las energías de los estados electrónicos y las barreras de energía asociadas a las transformaciones químicas. De esta manera, la Química Cuántica Computacional nos permite comprender mejor los mecanismos de reacción y las interacciones moleculares involucradas en los procesos de degradación de las moléculas de interés, lo que a su vez facilita el diseño de estrategias más eficientes y selectivas para abordar este desafío ambiental.

En general, la reactividad de los radicales $\cdot OH$ puede variar dependiendo de las condiciones específicas y la estructura molecular del compuesto. En medio acuoso, pueden ocurrir cuatro mecanismos de reacción básicos:

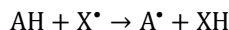
1. Transferencia secuencial de electrón y protón (Sequential Electron Transfer Proton Transfer, SETPT):



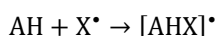
2. Transferencia secuencial de protón y electrón (Sequential Proton Loss Electron Transfer, SPLET):



3. Transferencia de un átomo de Hidrógeno (Hydrogen Atom Transfer, HAT):



4. Formación de un aducto radical (Radical Adduct Formation, RAF):



El pKa del Naranja de Metilo (NM), que representa el valor de pH en el cual la concentración de la forma protonada y la forma desprotonada están en equilibrio, se estima en aproximadamente 3.6. Este valor puede variar en función de factores como la temperatura y la fuerza iónica del medio. A pH más bajo que el pKa, el Naranja de Metilo predominará en su forma protonada, mientras que a pH más alto que el pKa, predominará en su forma desprotonada (Marín et al., 2007). En la figura 1 se presenta la estructura molecular del NM en función del pH.

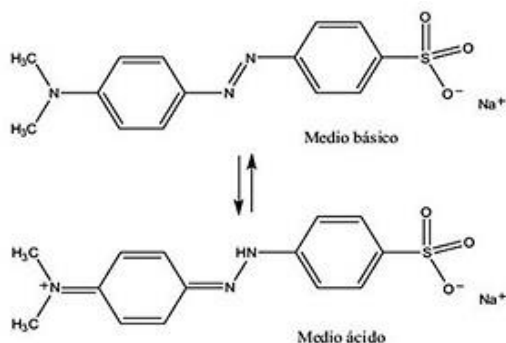


Figura 1. Estructura química del colorante Naranja de Metilo en función del pH.

Se han propuesto diversos mecanismos de reacción para describir la interacción del colorante Naranja de Metilo con los radicales hidroxilo, tomando en consideración su estructura química.

Estos mecanismos se centran en la adición del radical $\bullet OH$ a diferentes sitios de la molécula. Uno de los sitios de reacción es el doble enlace $-N=N-$, donde el radical $\bullet OH$ puede adicionarse al enlace, generando una especie intermedia radicalaria. Además, los átomos de carbono de los anillos aromáticos también pueden ser atacados por el radical $\bullet OH$, llevando a la formación de productos de oxidación.

En este trabajo se estudió el primer paso en la degradación del colorante Naranja de Metilo en presencia de radicales $\bullet OH$ utilizando métodos de la Química Cuántica Computacional. Se identificaron todos los caminos de reacción posibles, y se calcularon las barreras energéticas asociadas, para así poder determinar cuáles son las trayectorias de reacción más favorecidas desde el punto de vista termodinámico.

Metodología

Los cálculos de estructura electrónica se llevaron a cabo mediante el uso del paquete de programas Gaussian 09. Se emplearon métodos de química cuántica basados en la teoría de funcionales de la densidad (DFT), específicamente se utilizó el funcional M06-2X en combinación con varios conjuntos de funciones de base. El funcional M06-2X ha sido validado y ajustado mediante una extensa base de datos experimental que incluye barreras energéticas y energías de reacción (Zhao et al., 2006). Se ha demostrado que este funcional proporciona resultados altamente precisos para la cinética de reacciones, capturando de manera adecuada los enlaces de hidrógeno, las interacciones de Van der Waals y reproduciendo fielmente las geometrías de los puntos estacionarios en una amplia variedad de sistemas químicos (Zhao et al., 2006).

Se realizaron cálculos de análisis vibracional con el objetivo de caracterizar las estructuras como mínimos locales, identificando aquellas con todas las frecuencias vibracionales positivas.

Para tener en cuenta el efecto del solvente, se aplicó el método SMD (Solvent Model Density) (Cramer and Truhlar, 1999; Marenich et al., 2009). En este método, se asigna una densidad de solvente continua alrededor del soluto, utilizando información experimental o parámetros calculados. Esta densidad de solvente se utiliza para ajustar los potenciales electrostáticos y las energías de solvatación en el cálculo de las propiedades del sistema. La inclusión del modelo SMD en los cálculos computacionales proporciona una representación más realista de los sistemas en solución y permite obtener resultados más precisos en comparación con los cálculos en fase gas. Esto es especialmente importante para estudiar reacciones químicas en solución, propiedades termodinámicas y fenómenos de solvatación. Asimismo, se tomaron en cuenta las correcciones propuestas por Okuno (Okuno, 1997), basadas en la teoría de volumen libre de Benson (Benson, 1982). En este estudio, las correcciones a la energía libre se calcularon utilizando la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{sol}^{FV} \cong \Delta G_{sol}^0 - RT \{ \ln [n 10^{(2n-2)}] - (n-1) \}$$

En la expresión anterior, el término "n" representa la molecularidad de la reacción. Según la ecuación mencionada, el efecto conocido como "caja" conduce a una disminución del valor de la energía libre de reacción en 2.54 kcal/mol para reacciones bimoleculares a una temperatura de 298.15 K. Esto significa que el efecto de "empaquetamiento" del solvente reduce la pérdida de entropía asociada a reacciones químicas que involucran dos o más moléculas. En otras palabras, el solvente actúa como una "caja" que reduce la entropía perdida durante la reacción.

El espectro UV/Vis de las estructuras previamente optimizadas se calculará mediante la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) (Stratmann et al., 1998). Los cálculos de TD-DFT implican resolver la ecuación de Schrödinger dentro del marco de la teoría del funcional de la densidad, considerando tanto los estados fundamentales como los estados excitados de las moléculas. Esto nos permite determinar los niveles de energía y las probabilidades de transición asociadas con las excitaciones electrónicas. Mediante la simulación de los espectros UV/Vis, podemos identificar los picos de absorción correspondientes a diferentes transiciones electrónicas.

Resultados y discusión

Optimización de la estructura molecular del NM

En medio acuoso, la estructura del colorante Naranja de Metilo puede variar en función del pH debido a la influencia que este parámetro tiene sobre las propiedades ácido-base de la molécula. A diferentes valores de pH, se producen cambios en la ionización de los grupos funcionales presentes en el colorante, lo que afecta su estructura y propiedades.

En la figura 2 se presentan las estructuras moleculares de la forma protonada y desprotonada del colorante Naranja de Metilo, optimizadas a nivel M062X/6-31+G** en medio acuoso. En la misma figura se enumeran los átomos de C y N para facilitar la identificación de las diferentes trayectorias de reacción. Ambas estructuras muestran una geometría prácticamente plana. En la molécula protonada, se observa un ángulo de torsión central de 176.5°, mientras que en la molécula desprotonada este ángulo alcanza los 179.5°.

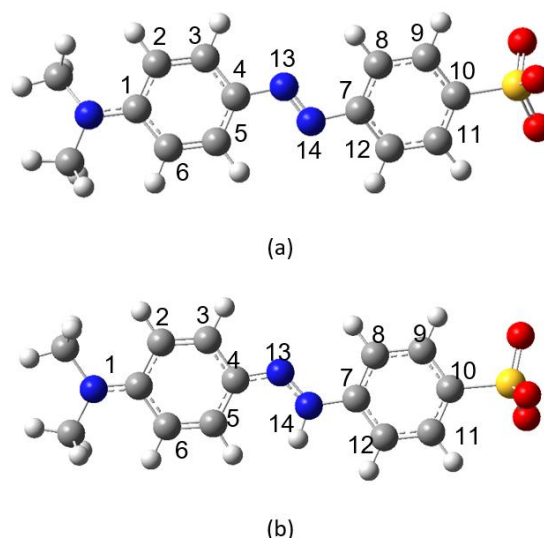


Figura 2. Estructuras de la molécula Naranja de metilo a pH > 3.5 (a) y a pH < 3.5 (b), optimizadas a nivel M062X/6-31+G**.

En la estructura molecular del Naranja de Metilo, se pueden identificar varios sitios reactivos, los cuales desempeñan un papel importante en los procesos de degradación por medio de radicales $\cdot\text{OH}$:

Grupo azo (-N=N-): Este grupo es altamente reactivo debido a la presencia de un enlace doble entre dos átomos de nitrógeno. Es propenso a reacciones de oxidación, donde los radicales libres hidroxilo pueden atacar y romper el enlace azo, generando productos de oxidación.

Grupos metilo (-CH₃): Los dos grupos metilo presentes en la molécula son susceptibles a la oxidación y pueden experimentar reacciones de abstracción de hidrógeno, donde los radicales hidroxilo pueden reaccionar con los átomos de hidrógeno de los grupos metilo, generando radicales. Estos radicales pueden participar en reacciones posteriores y contribuir a la degradación del colorante.

Grupos fenilo (-C₆H₅): Los anillos aromáticos presentes en la molécula también pueden ser sujetos a reacciones con radicales hidroxilo, debido a la presencia de electrones π . Cuando los radicales $\cdot\text{OH}$ se acercan a los anillos aromáticos, pueden atacar a los carbonos del anillo, formando un enlace covalente con el carbono. Esto genera un radical arilo, que es altamente reactivo y puede participar en reacciones de oxidación y transformaciones químicas adicionales.

Cálculo de orbitales moleculares fronteras

La descripción de los orbitales moleculares frontera HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) en la molécula de Naranja de Metilo nos brinda información relevante sobre su reactividad y propiedades electrónicas. Estos orbitales representan los niveles de energía más altos que están ocupados por electrones en la molécula.

En el caso del Naranja de Metilo, los orbitales moleculares frontera HOMO se caracteriza por tener una mayor densidad electrónica en los grupos funcionales presentes en la estructura del colorante. Estos grupos funcionales suelen ser responsables de la interacción con los radicales hidroxilo durante los procesos de degradación. El HOMO desempeña un papel crucial en la reactividad química de la molécula, ya que es el nivel de energía al que se transfieren electrones durante las reacciones químicas. Su ubicación y distribución de densidad electrónica influyen en la capacidad de la molécula para aceptar o donar electrones, así como en su interacción con otros reactivos o agentes oxidantes. En la figura 3 se muestran los orbitales moleculares frontera HOMO de la molécula Naranja de Metilo a diferentes pH.

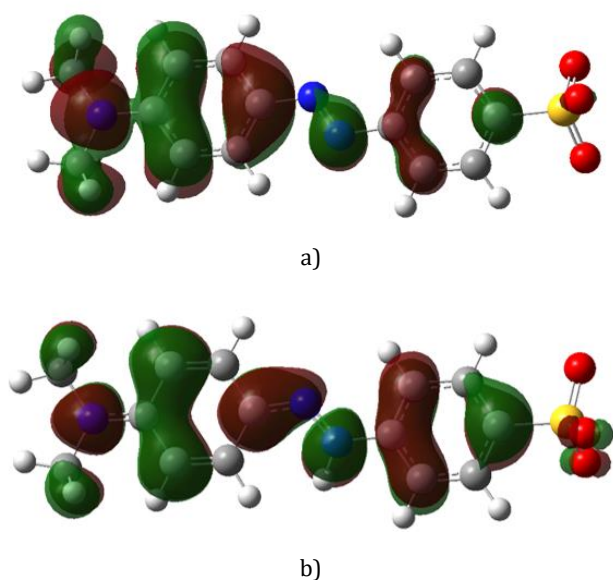


Figura 3. Orbitales frontera HOMO de la molécula Naranja de Metilo a pH > 3.5 (a) y a pH < 3.5 (b).

Al comprender la naturaleza y características de los orbitales moleculares frontera HOMO en la molécula de Naranja de Metilo, se pueden obtener insights valiosos sobre su comportamiento químico y su susceptibilidad a la degradación por radicales hidroxilo u otros procesos de oxidación avanzada.

Estudio termodinámico de la reacción

Las reacciones de radicales $\cdot\text{OH}$ con compuestos orgánicos en medio acuoso pueden ocurrir de acuerdo a cuatro mecanismos básicos: i) transferencia secuencial de electrón y protón (Sequential Electron Transfer Proton Transfer, SETPT), ii) transferencia secuencial de protón y electrón (Sequential Proton Loss Electron Transfer, SPLET), iii) transferencia de un átomo de Hidrógeno (Hydrogen Atom Transfer, HAT), y iv) formación de un aducto radical (Radical Adduct Formation, RAF).

En la molécula Naranja de Metilo, los anillos aromáticos contienen enlaces dobles conjugados, lo que aumenta la reactividad y la susceptibilidad a la adición de radicales hidroxilo. Además, la formación de un aducto radical en el anillo aromático puede estabilizarse mediante resonancia electrónica. Los radicales hidroxilo pueden interactuar también con los átomos de hidrógeno en los grupos metilo presentes en la molécula. La abstracción de hidrógeno de los grupos metilo puede llevar a la formación de radicales alquil y generar sitios reactivos adicionales en la molécula para continuar la degradación. Sin embargo, la oxidación de los grupos metilo es menos probable, ya que los radicales hidroxilo tienden a reaccionar preferentemente con sustratos ricos en electrones o sitios más reactivos, como enlaces dobles o sitios con mayor densidad electrónica. Por esta razón, en este trabajo solamente se estudió el mecanismo de adición del radical $\cdot\text{OH}$ a los anillos aromáticos.

Se realizó una meticulosa optimización estructural de los aductos que se forman por la adición del radical OH a cada átomo de carbono presente en la estructura molecular del colorante Naranja de Metilo. Estos cálculos de optimización se llevaron a cabo considerando las dos estructuras del colorante, protonada y deprotonada.

En las figuras 4 y 5 se muestran las estructuras optimizadas a nivel M062X/6-31+G** de los aductos de adición del radical $\cdot\text{OH}$ a la molécula de Naranja de Metilo, en medio acuoso. A pH > 3.5, el análisis exhaustivo de las trayectorias de reacción reveló un total de 14 posibles rutas de interacción, mientras que a pH < 3.5 solo existen 13 posibles rutas de interacción, debido a que el grupo azo está protonado a este pH. Las trayectorias de reacción identificadas implican principalmente la adición del radical hidroxilo a la estructura del colorante, dando lugar a la formación de un aducto radical. No obstante, se observó una excepción en la trayectoria de reacción asociada al átomo de carbono 10, donde ocurre una reacción de sustitución nucleófila bimolecular tipo $\text{S}_{\text{N}}2$.

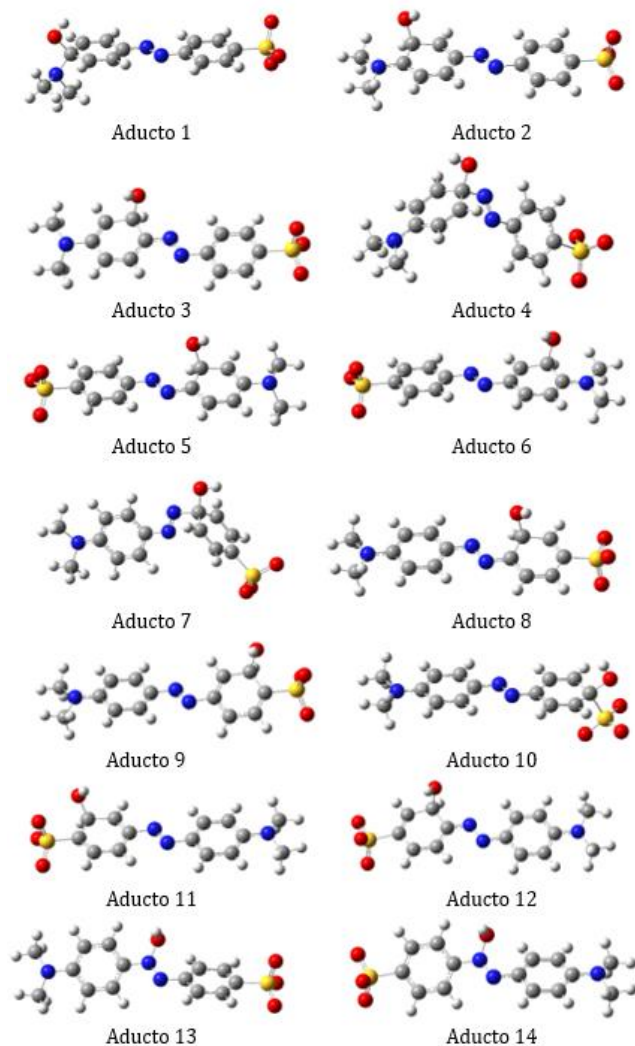


Figura 4. Estructuras de los productos de la reacción de adición de radicales $\bullet\text{OH}$ a la molécula de Naranja de Metilo a $\text{pH} > 3.5$, optimizadas a nivel M062X/6-31+G**.

En la trayectoria de reacción 10 se genera un producto hidroxilado y un anión sulfonato radical como resultado de la reacción.

Las energías relativas de reacción se calcularon con respecto a los reactivos separados, de la siguiente forma:

$$\Delta E = E_{\text{ADUCTO}} - (E_{\text{NM}} + E_{\text{OH}})$$

$$\Delta H = H_{\text{ADUCTO}} - (H_{\text{NM}} + H_{\text{OH}})$$

$$\Delta G = G_{\text{ADUCTO}} - (G_{\text{NM}} + G_{\text{OH}})$$

donde ΔE , ΔH y ΔG son las energías relativas de reacción en términos de la energía electrónica, la entalpía y la energía libre de Gibbs.

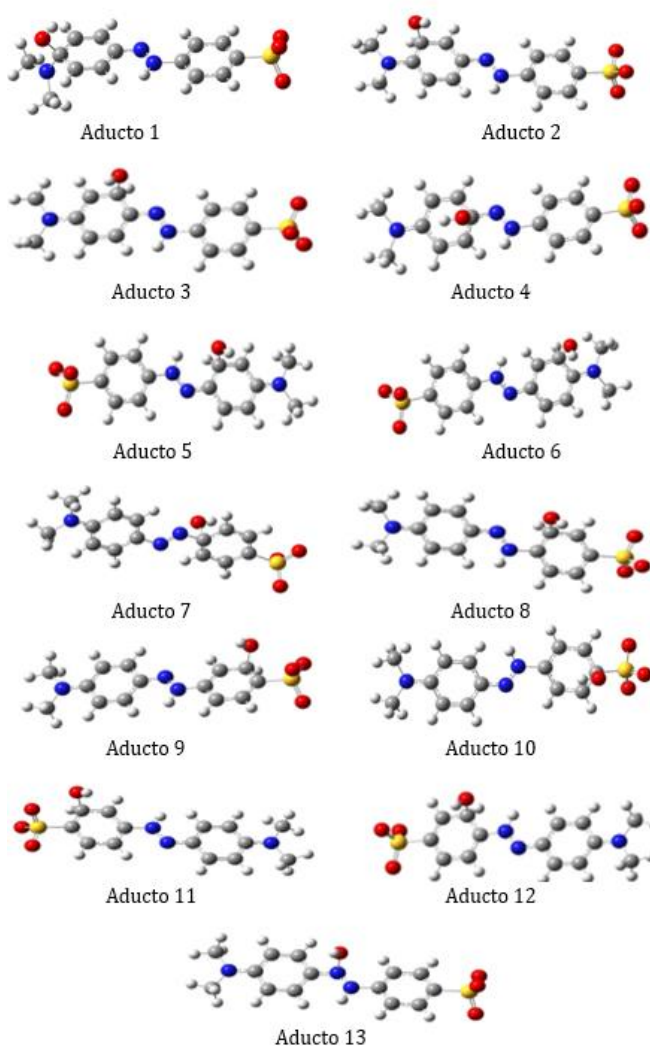


Figura 5. Estructuras de los productos de la reacción de adición de radicales $\bullet\text{OH}$ a la molécula de Naranja de Metilo a $\text{pH} < 3.5$, optimizadas a nivel M062X/6-31+G**.

En las tablas 2 y 3 se presentan las energías relativas para todas las trayectorias de reacción del radical $\bullet\text{OH}$ con la molécula de Naranja de Metilo en medio acuoso, en kcal/mol, calculadas a nivel M062X/6-31+G**. Se puede observar que todos los caminos de reacción son exotérmicos y exergónicos. tanto en medio alcalino como ácido. La trayectoria de reacción 10 es la más favorecida desde una perspectiva termodinámica. Para esta reacción, la barrera energética de reacción en términos de la energía libre de Gibbs a $\text{pH} > 3.5$ es de -35.47 kcal/mol, mientras que a $\text{pH} < 3.5$, esta barrera energética es de -34.34 kcal/mol. El producto hidroxilado resultante es altamente estable y se forma independientemente del pH. A $\text{pH} > 3.5$, las trayectorias de reacción menos favorecidas son las de adición del radical $\bullet\text{OH}$ a los átomos de nitrógeno.

Tabla 2. Energías relativas de reacción, en kcal/mol, calculadas a nivel M062X/6-31+G** en medio acuoso a pH > 3.5.

Canal de reacción	ΔE (Kcal/mol)	ΔH (Kcal/mol)	ΔG (Kcal/mol)
1	-22.58	-23.68	-13.84
2	-19.75	-20.54	-11.77
3	-19.72	-20.73	-10.97
4	-19.09	-20.07	-10.26
5	-21.48	-22.52	-13.04
6	-19.75	-20.54	-11.83
7	-16.91	-17.84	-8.41
8	-24.52	-25.36	-16.03
9	-15.57	-16.56	-6.56
10	-31.47	-32.24	-35.47
11	-16.83	-17.63	-8.56
12	-22.56	-23.55	-13.72
13	-8.53	-9.59	-0.053
14	-9.94	-10.87	-1.37

Tabla 3. Energías relativas de reacción, en kcal/mol, calculadas a nivel M062X/6-31+G** en medio acuoso a pH < 3.5.

Canal de reacción	ΔE (Kcal/mol)	ΔH (Kcal/mol)	ΔG (Kcal/mol)
1	-17.32	-18.59	-7.74
2	-26.65	-27.60	-17.97
3	-23.61	-24.47	-15.35
4	-25.38	-26.54	-15.87
5	-28.06	-29.07	-18.97
6	-30.27	-31.32	-21.13
7	-14.87	-15.87	-6.08
8	-24.94	-25.93	-16.08
9	-15.98	-16.95	-6.648
10	-31.01	-31.98	-34.34
11	-16.29	-17.23	-7.45
12	-24.69	-25.63	-0.02
13	-17.52	-18.68	-8.34

En general, se puede observar que las energías de reacción son menores a pH < 3.5. Sin embargo, la reactividad de los sitios de reacción es diferente en función del pH.

En las figuras 6 se muestran las estructuras optimizadas a nivel M062X/6-31+G** del producto principal de la reacción de sustitución del grupo sulfonato por el radical $\bullet OH$ a pH > 3.5 y a pH < 3.5, respectivamente.

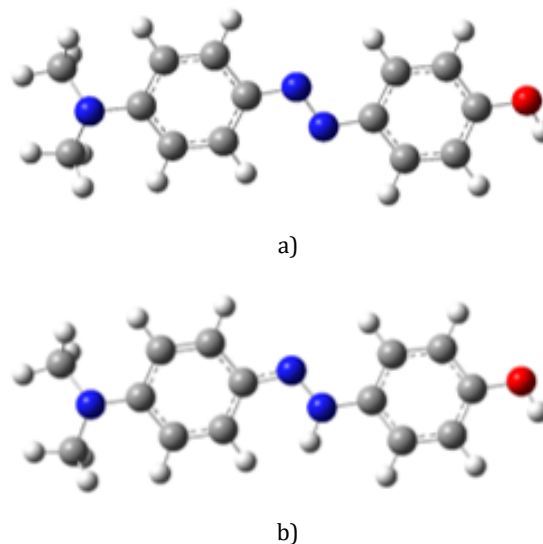


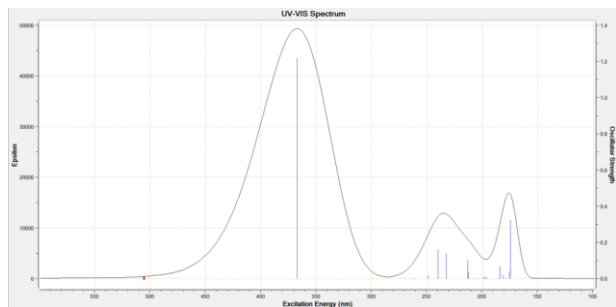
Figura 6. Estructura optimizada del producto principal de la reacción de sustitución del grupo sulfonato por radicales $\bullet OH$ a pH > 3.5 (a) y a pH < 3.5 (b).

Los resultados obtenidos resaltan la importancia de considerar la selectividad y estabilidad termodinámica de los diferentes sitios de reacción del colorante Naranja de Metilo, y proporcionan información crucial para comprender y predecir los mecanismos de reacción en función del pH y otros factores ambientales relevantes.

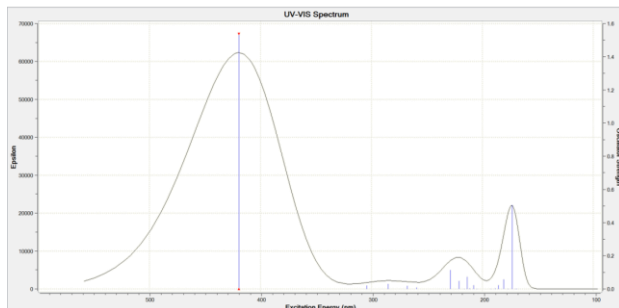
Cálculo del espectro UV/Vis

El espectro UV/Vis de las estructuras previamente optimizadas de la molécula Naranja de Metilo se calculó mediante la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) y se presenta en la figura 7. Se observa el desplazamiento del espectro en función del pH, lo que explica el cambio de color de la molécula.

En la figura 8 se muestran los espectros UV/Vis calculados para el producto de reacción correspondiente a la reacción de sustitución del grupo sulfonato por radicales $\bullet OH$ (trayectoria de reacción 10) a diferentes pH. Se observa que los productos hidroxilados obtenidos en las reacciones de sustitución del grupo sulfonato tienen un espectro UV/Vis diferente a los reactivos, lo que implica que la reacción puede ser monitoreada utilizando esta metodología.

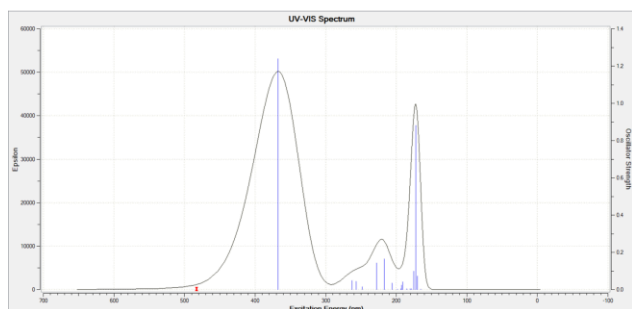


a) pH > 3.5

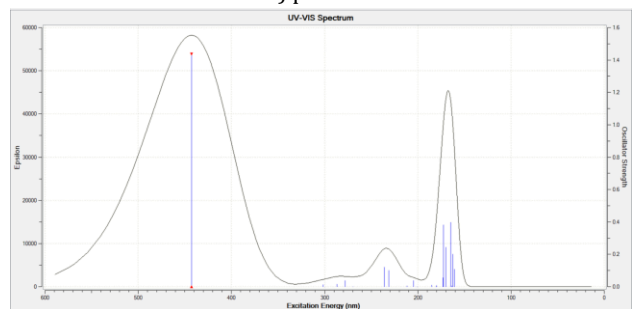


b) pH < 3.5

Figura 7. Espectro UV/Vis teórico de la molécula Naranja de Metilo (a) pH > 3.5 y (b) pH < 3.5.



a) pH > 3.5



b) pH < 3.5

Figura 8. Espectro UV/Vis teórico del producto principal de la reacción de sustitución del grupo sulfonato por radicales $\cdot\text{OH}$ (a) pH > 3.5 (a) y (b) pH < 3.5.

Conclusiones

En este estudio, se realizó un exhaustivo análisis de la reactividad del colorante Naranja de Metilo frente a radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) mediante la implementación de métodos de la Química Cuántica Computacional. Se llevaron a cabo cálculos para explorar los distintos mecanismos de reacción y se determinaron las estructuras de los reactivos y productos involucrados en cada caso.

Asimismo, se calcularon las energías relativas de reacción, abarcando tanto la energía electrónica como la entalpía y la energía libre de Gibbs. A partir de los resultados obtenidos respecto a las energías relativas de reacción, se pudo constatar claramente que la ruta preferencial de reacción consiste en la sustitución del grupo sulfonato por el radical hidroxilo, independientemente del pH del medio. Este proceso conduce a la formación de productos hidroxilados que exhiben una notable estabilidad en comparación con los productos generados por otras vías reactivas, lo que indica que estas reacciones son de naturaleza irreversible.

Además, se encontró que los productos hidroxilados obtenidos en las reacciones de sustitución del grupo sulfonato tienen un espectro UV/Vis diferente a los reactivos, lo que implica que esta reacción de degradación del colorante Naranja de Metilo por medio de radicales hidroxilo puede ser monitoreada experimentalmente utilizando esta metodología.

El objetivo general de este trabajo fue generar nuevos conocimientos que contribuyan a comprender en detalle los fenómenos que tienen lugar a nivel de la estructura molecular en los procesos de degradación del colorante Naranja de Metilo mediante el uso de radicales hidroxilo en los procesos de oxidación avanzada. Los resultados obtenidos proporcionan una comprensión más profunda de los mecanismos de reacción y las etapas clave en el proceso de degradación de este contaminante, y pueden servir como base para el diseño y desarrollo de estrategias más eficientes y sostenibles para el tratamiento de colorantes en efluentes industriales, con el objetivo de minimizar su impacto ambiental negativo.

Agradecimientos

Las autoras de este trabajo agradecemos al Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo (LSVP) de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa por las facilidades en el uso de recursos de cómputo.

Referencias

- Benson, S.W. (1982). The Foundations of Chemical Kinetics. Krieger, FL.
- Chacón J.M., Leal M.T., Sánchez M., Bandala E.R. (2002). Tratamiento de agua residual proveniente de la industria textil mediante fotocatálisis solar. En XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cancún, México.
- Collins, F.C. y Kimball, G.E. (1949). Teoría de Collins-Kimball. *J. Colloid Sci.*, 4, 425.
- Cramer, C.J. y Truhlar, D.G. (1999). Modelo continuo de solvatación SMD. *Chem. Rev.*, 99, 2161.
- Einstein, A. (1905). Ann. Phys. 17, 549. Stokes, G. G. Mathematical and Physical Papers (Cambridge University Press, Cambridge, 1903), Vol. 3 (esp. Sect. IV, p. 55).
- Eyring, H.J. (1935). Teoría del Estado de Transición Convencional. *Chem. Phys.*, 3, 107.
- Gaussian 09. (2009) Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery Jr J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H. P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox S.D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill, P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C. y Pople J.A. (2009) Gaussian 09, Revision D.01.
- Gómez, M. (2014). Degradación del índigo carmín usando procesos combinados de oxidación avanzada. [Tesis de maestría, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco].
- Guin J.P., Bhardwaj Y.K., Varshney L. (2017). Mineralization and biodegradability enhancement of Methyl Orange dye by an effective advanced oxidation process. *Applied Radiation & Isotopes*, 122, 153-157.
- Heitler, W. y London, F. (1927). "Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik". *Zeitschrift für Physik*, 44, 455—472.
- Hoigné, J., y Bader, H. (1977). The role of hydroxyl radicals in ozonation processes in aqueous solution. *Water Research*, 10, 377-386.
- Iuga C., Ortiz E., Alvarez-Idaboy J.R., Vivier-Bunge A. (2012). A Molecular Description of Indigo Oxidation Mechanisms Initiated by OH and OOH Radicals. *J. Phys. Chem. A*, 116(14), 3643-3651.
- Iuga C., Sainz-Diaz I., Ortiz E., Vivier-Bunge A. (2014). Indigo Adsorption on Silicate Surface: A Theoretical Density Functional Study. *Journal of Molecular Modeling*, (aceptado para su publicación).
- Kandelbauer, A. y Guebitz, G.M. (2005). Bioremediation for the decolorization of textile dyes - a review. En *Environmental Chemistry* (Editores: Lichtfouse E, Dudd S, Robert D) Springer Berlin Heidelberg, 269-288.
- Kirk, R. y Othmer, D. (1993). Azo dyes. *Encyclopedia of Chemical Technology* (3, 4, 8 y 9), Editorial John Wiley & Sons, 74-82.
- Luo J., Zhou X., Ma L., Xu X., Wu J., Liang H. (2016). Enhanced photodegradation activity of methyl Orange over Ag₂CrO₄/SnS₂ composites under visible light irradiation. *Materials Research Bulletin*, 77, 291-299.
- Ochoa, P. (2016). Wastewater stabilisation ponds system: global sensitivity analysis on network design. *Chemical Engineering Transactions*, 50, 187-192.
- Pang Y.L., Abdullah A.Z., Bhatia S. (2011). Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. *Desalination*, 277, 1-14.
- Pillai, I.M.S. y Gupta, A.K. (2015). Effect of inorganic anions and oxidizing agents on electrochemical oxidation of methyl orange, malachite green and 2,4-dinitrophenol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 762, 66-72.