

Universidad  
Autónoma  
Metropolitana



Casa abierta al tiempo **Azcapotzalco**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**PROYECTO DE INTEGRACIÓN**

**LICENCIATURA EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**TRIMESTRE 20-I**

**PROYECTO DE INTEGRACIÓN**

Estudio teórico de la degradación del colorante azul ericromo R iniciada por el radical  $\bullet\text{OH}$

Presenta

Mondragón Cornejo Viridiana  
209201671

Dra. Alejandra Montserrat Navarrete López  
Área de Química y Físicoquímica Ambiental  
[amnk@azc.uam.mx](mailto:amnk@azc.uam.mx)

## DECLARATORIA

Yo, Alejandra Montserrat Navarrete López, declaro que aprobé el contenido del presente Reporte de Proyecto de Integración y doy mi autorización para su publicación en la Biblioteca Digital, así como en el Repositorio Institucional de UAM Azcapotzalco.

Yo, Viridiana Mondragón Comejo, doy mi autorización a la Coordinación de Servicios de Información de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, para publicar el presente documento en la Biblioteca Digital, así como en el Repositorio Institucional de UAM Azcapotzalco

## **Agradecimientos**

A la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco por abrirme sus puertas y permitirme ser parte de su cuerpo estudiantil, por su formación y los conocimientos que obtuve en esta gran institución.

A mi asesora la Dra. Alejandra Montserrat Navarrete López que ha sido más que un mentor, apoyándome y creyendo en mí y teniéndome mucha paciencia para poder transmitir sus conocimientos.

Una gran persona y amiga.

A mi compañera y amiga con la que inicié la carrera Maricela Cruz Rivera por tu sincera amistad, entrega y apoyo siempre, por tu tiempo y comprensión yendo conmigo de la mano en este proyecto.

## Resumen

Se sabe que una gran cantidad de colorantes están presentes en las aguas de descarga de muchas industrias, pocas de ellas llevan a cabo tratamiento efectivo antes de desecharlas y se incorporan a los cuerpos de agua. Existen procesos químicos que permiten disminuir la toxicidad de los colorantes, que son moléculas altamente contaminantes y que colorean las aguas, impidiendo que procesos biológicos necesarios se lleven a cabo en la fauna y flora presentes en los lagos y ríos a los que llegan. Los procesos de oxidación avanzada, POAs basados en la generación de moléculas altamente reactivas llamadas radicales, han mostrado altas tasas de degradación del color en aguas contaminadas con colorantes y disminuyen de manera importante otros parámetros como la demanda química de oxígeno, DQO. Sin embargo, es importante conocer los mecanismos que gobiernan la degradación de los colorantes a partir de especies radicalarias, por lo que para avanzar en el entendimiento de este proceso hemos elegido estudiar la adición del radical  $\bullet\text{OH}$  sobre el colorante azul de eriocromo R (AER) a través de métodos de la química computacional haciendo uso de la teoría de funcionales de la densidad. Los cálculos se llevaron a cabo utilizando el código computacional Gaussian 09, para asegurar una buena descripción geométrica del colorante y un tiempo de computo corto se usó el funcional híbrido B3LYP y tres conjuntos de base fueron probados. A partir de la definición del nivel de teoría se calcularon las cargas de Hirshfeld y los orbitales frontera, ambos resultados dan información sobre las posibles posiciones en las cuales es más probable la formación de aductos (AER – radical  $\bullet\text{OH}$ ). Uno de los aductos es particularmente más estable que el resto, por lo que encontramos el estado de transición que conecta a los reactivos con el aducto. Posteriormente proponemos otras especies que se pueden formar al seguir interactuando los radicales  $\bullet\text{OH}$  con la molécula del colorante AER. Estos aductos pueden ser estabilizados por puentes de hidrógeno intramoleculares, conservándose los anillos aromáticos, indicando que posiblemente se tendría que acoplar otro proceso para llegar a la mineralización del colorante AER. Estos datos son importantes para determinar las metodologías aplicables a aguas de descarga que contengan colorantes.

## Contenido

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>8</b>
<b>1.1</b>	<b>Antecedentes</b>	<b>9</b>
<b>1.2</b>	<b>Justificación</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Objetivo general</b>	<b>14</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivos específicos</b>	<b>14</b>
<b>3</b>	<b>Marco Teórico</b>	<b>15</b>
<b>3.1</b>	<b>Proceso de oxidación Avanzada</b>	<b>16</b>
<b>3.2</b>	<b>Radicales libres</b>	<b>17</b>
<b>3.3</b>	<b>Química Computacional</b>	<b>18</b>
<b>3.4</b>	<b>Métodos Computacionales</b>	<b>19</b>
<b>3.5</b>	<b>Mecánica cuántica</b>	<b>20</b>
<b>6</b>	<b>Desarrollo del proyecto</b>	<b>23</b>
<b>4.1</b>	<b>Metodología</b>	<b>23</b>
<b>5</b>	<b>Resultados</b>	<b>24</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterización geométrica</b>	<b>25</b>
<b>5.2</b>	<b>Geometría de equilibrio</b>	<b>25</b>
<b>5.3</b>	<b>Partición de Hirshfeld, distribución de la carga</b>	<b>27</b>
<b>5.4</b>	<b>Orbitales frontera, HOMO y LUMO</b>	<b>28</b>
<b>5.5</b>	<b>Formación de aductos, AER-radical •OH</b>	<b>29</b>
<b>5.6</b>	<b>Estados de transición</b>	<b>33</b>
<b>5.7</b>	<b>Otras especies que podrían formarse por la adición del radical al C1</b>	<b>37</b>
<b>6</b>	<b>Análisis de Resultados</b>	<b>42</b>
<b>7</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>43</b>
<b>8</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>44</b>

## Índice de Tablas

Tabla 1. Norma Oficial Mexicana de aguas residuales de la Industria Textil NOM-001-SEMARNAT-1996 .....	11
Tabla 2. Energías de formación (kcal/mol) obtenidas con el funcional B3LYP y los conjuntos de base .....	24
Tabla 3. Distancia de ángulos diedros para la molécula del AER, optimización con funcional B3LYP y conjunto de base 6-31G. ....	25
Tabla 4. Cargas de Hirshfeld para los átomos de carbono que ganan carga del colorante AER, con el nivel de cálculo B3LYP/6-31G .....	26
Tabla 5. Aductos formados por la adición del radical $\bullet\text{OH}$ a la molécula del colorante AER .....	27
Tabla 6. Energías de los aductos, kcal/mol .....	30
Tabla 7. Energías de formación corregidas. ....	30
Tabla 8. Posibles especies que se formarían por la adición del radical al C1 del colorante AER. ....	36
Tabla 9. Diferentes conformaciones de la especie etiquetada como anillo 1. ...	37
Tabla 10. Diferentes conformaciones de la especie etiquetada como anillo 2. ...	38
Tabla 11. Diferentes Conformaciones de a especie etiquetada como anillo 3. ...	40

## Índice de Figuras

Figura 1. Ejemplos de cromóforos .....	15
Figura 2. Procedimiento general de la química computacional .....	21
Figura 3. Geometría optimizada de la molécula AER, B3LYP//6-31G.....	25
Figura 4. Distancias interatómicas de algunos átomos de la molécula AER, (Å). .....	26
Figura 5. Diagrama de orbital molecular HOMO para el colorante AER. B3LYP/6-31G .....	28
Figura 6 Perfil de energía potencial a lo largo del ataque radicalario al enlace C-C. ....	34

La Figura 7 muestra las especies involucradas en el perfil de energía potencial.....	35
Figura 8 Especies que se forman durante la degradación del colorante AER vía la formación del Aducto 1. ....	36

## Introducción

Los colorantes tienen una gran importancia, ya que son utilizados en procesos de coloración de diferentes industrias tales como textil, alimentos, farmacéutica, cosméticos, nanotecnología. etc. En consecuencia, se desechan grandes cantidades de agua contaminada a cuerpos de aguas residuales trayendo consigo consecuencias al ambiente y a la salud.

La problemática ambiental se debe a que las moléculas de los colorantes son estructuras muy variadas y complejas, la mayoría de ellas son de origen sintético, poco biodegradable y altamente resistente a la acción de agentes químicos. Alrededor del 60% de los colorantes usados en la industria textil se caracterizan por formar una unión de éter con la fibra, lo que garantiza una mayor duración del color en los tejidos (Solís, 2012).

Es importante mencionar que en su mayoría las industrias generadoras de descargas de aguas residuales con colorantes, no se les brindan tratamiento alguno, debido a los altos costos de los sistemas con los que se llevan a cabo los procesos de degradación. En consecuencia, la eliminación de aguas no tratadas produce impactos negativos en cuerpos de agua receptores en función de concentración de contaminantes que estas aguas contengan.

La legislación establece límites de seguridad y normas para el desecho de efluentes en cuerpos de agua. Las normas de vertido de líquidos varían dependiendo el país, estas normas se suelen aplicar a los establecimientos industriales, comerciales y algunos otros (escuelas, hospitales, hoteles, etc.) cuyas descargas de aguas residuales no satisfagan las condiciones de las normas establecidas. La industria textil y la farmacéutica se encuentran entre las 10 actividades más importantes de la industria manufacturera (INEGI, 2017) y son consideradas como dos de los principales generadores de contaminantes de agua y desechos peligrosos debido a que sus procedimientos de fabricación y elaboración incluyen diferentes etapas que provocan una grave contaminación al medio ambiente.

El mayor impacto ambiental que tiene la industria farmacéutica tiene lugar sobre los medios acuosos, ya que en la industria el agua se utiliza para muchos fines



distintos: medio de limpieza, como disolvente, para refrigerar, como producto de reacción y para uso general. Entre estas aguas hay que distinguir las que se encuentran limpias y las que no. De esta forma solo las últimas deberían de ser tratadas. La generación de residuos líquidos constituye un problema ambiental importante de la industria farmacéutica por la toxicidad de algunas sustancias contenidas en ellos.

Para el tratamiento de aguas residuales existen procesos físicos, químicos y biológicos que pueden ser aplicados para remover colorantes. Cada método tiene sus limitaciones técnicas y económicas. Se ha reportado que el uso de un solo proceso no siempre es eficiente para la degradación del color y la mineralización de los compuestos que lo forman (Supaka et al; 2004). Los procesos químicos que involucran la oxidación son denominados Procesos de oxidación Avanzada (POA) y con frecuencia los radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) son generados en dichos procesos. Se ha demostrado que la degradación de la mayoría de los compuestos orgánicos con radicales  $\bullet\text{OH}$  es particularmente rápida. Por esta razón, en este trabajo se propone estudiar los mecanismos y constantes de velocidad de las reacciones del colorante azul de eriocromo R (AER) bajo la acción de estos radicales, con la finalidad de evaluar la posibilidad de utilizar estas reacciones en los procesos de remediación de agua residual.

El colorante AER es ampliamente utilizado en el ámbito farmacéutico, médico y textil, (Megregian, 1954), su estudio es de gran importancia para poder tratar las aguas residuales que lo contengan y así minimizar el impacto ambiental.

### **Antecedentes**

En años recientes, muchos cuerpos de agua se han visto afectados por la presencia de contaminantes, principalmente los que son utilizados en la industria textil, farmacéutica e industrial de grado alimenticio, algunos de los cuales han sido considerados de alto poder contaminante por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) (Mansilla et al; 2011).

Como sabemos, las posibles repercusiones nocivas de las sustancias químicas en los organismos vivos definen el grado de toxicidad de las mismas. Por su parte, la exposición a estas sustancias depende de la dispersión y la

concentración resultante del medio en el que son liberados. La bioacumulación de compuestos tóxicos modifica las condiciones físicas que se encuentran en un organismo en un momento determinado, y si se rebasa una cierta concentración umbral, puede traer serias consecuencias a la salud. Las vías de exposición suelen ser la ingestión, el contacto con la piel y/o la respiración (Jaramillo Paez y Taborda, 2006).

La química computacional es una parte de la ciencia que lleva a cabo la investigación estructural de la materia y a su vez permite estudiar su reactividad. El objetivo principal es predecir todo tipo de propiedades químicas y físicas, tales como arreglos geométricos de los átomos que corresponden a moléculas, momento dipolar, polarizabilidad, propiedades espectroscópicas, propiedades termoquímicas, cinéticas, así como la dependencia de algunas propiedades como la estructura molecular y su variación con el tiempo. Para lograr este objetivo se parte de una determinada configuración de núcleos y electrones de la cual se obtiene una solución aproximada de la ecuación de Schödinger por medio de un modelo matemático tal como la teoría de funcionales de la densidad (DFT por sus siglas en inglés: Density Functional Theory), donde se proponen diferentes aproximaciones a la energía exacta del sistema recurriendo a la densidad electrónica, a estos diferentes modelos de aproximación se les llama funcionales. Otro componente importante es la base o conjunto de base que permite la representación matemática de los orbitales del sistema químico (Cuevas y Cortes 2003). La DFT forma parte de los métodos de la química cuántica.

Cabe señalar que la DFT ha demostrado su alta eficacia en la comprensión de fenómenos físicos y químicos a partir de parámetros derivados de ella (Sax, 2008). La química computacional es una herramienta útil para el estudio de las reacciones de los colorantes ante el radical hidroxilo  $\bullet\text{OH}$  al permitir analizar el mecanismo de reacción desde las propiedades electrónicas del estado de transición que conecta un reactivo con su producto (Jiao, X., Yu, H. et al; 2014). El siguiente mecanismo es el que se utiliza para el estudio de la reacción de degradación

Mecanismo: formación de aducto colorante-radical  
Azul eriocromo R + •OH → Azul eriocromo R - •OH

Se han realizado muchas investigaciones tanto teóricas como experimentales para comprender el comportamiento de los colorantes en el proceso de degradación con el radical •OH. En particular la degradación del índigo, ha sido estudiada por medio de diferentes procesos de oxidación avanzada (Solís, 2012), en este trabajo se determinó que la técnica de ozonación es la más eficiente para la degradación de este colorante.

En su tesis Degradación del índigo Carmín usando procesos combinados de oxidación avanzada Violeta Gómez demuestra que el ataque preferencial de los radicales libres es en la posición inicial., es decir rompe en dos partes a la molécula produciendo otro colorante llamado isatina (Gomez, 2014).

Se han realizado estudios experimentales de la degradación fotocatalítica del colorante Alizarina azul negro B, demostrando la disminución del color después de 2 horas de tratamiento en medio básico (Morales, T.A.I., 2019). Los resultados obtenidos fueron comprobados y explicados a través de los estudios teóricos de este mismo colorante, la formación de aductos entre el colorante y el radical •OH muestran estados de transición en los que se logra la separación del auxocromo y con esto la degradación del cromóforo (Cruz, R.M., 2018).

### **Justificación**

En los últimos años la preocupación de los ciudadanos por el deterioro del medio ambiente ha ido en aumento en todos los países. Esto ha dado como resultado acciones legislativas por parte de los gobiernos, al menos en el caso de los países con mayor desarrollo. Durante muchos años la industria textil ha sido una fuente muy importante de contaminación, en particular de los cuerpos de agua. La mayor parte de los efluentes procedentes de las actividades de la industria textil son descargados a las aguas superficiales, tales como ríos o lagos, ya sea directamente o a través de la red de drenaje público. En la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 se menciona al color como parámetro particular de descarga, cuyos límites máximos permisibles son establecidos por la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA, 2017). La NOM considera que las

descargas de aguas residuales provenientes de la industria textil deben cumplir con las siguientes especificaciones. (Ver tabla 1).

Tabla 1. Norma Oficial Mexicana de aguas residuales de la Industria Textil NOM-001-SEMARNAT-1996

Límites máximos permisibles para contaminantes básicos																					
parámetros	ríos						Embalses naturales y artificiales				Aguas						suelos				
(miligramos por litro, excepto cuando se especifique)	Uso de riego agrícola (A)		Uso público(B)		Protección de vida acuática		Uso de riego agrícola (B)		Uso público (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		ESTUARIOS (B)		Uso en riego agrícola (A)		humedales naturales (B)		
Temperatura °C	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D.	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D.	P.M	P.D.	P.M	P.D.	P.M	P.D	P.M	P.D.	
(1)	N.A	N.A	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	N.A	N.A	40	40
Grasas y Aceites (2)	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	
Materia Flotante (3)	Ausente		ausente		ausente		ausente		ausente		ausente		ausente		ausente		ausente		ausente		
Sólidos Sedimentables (m/l)	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	N.A	N.A	1	2	
Sólidos Suspendidos Totales	150	200	75	125	40	60	75	125	40	60	150	200	75	125	75	125	N.A	N.A	75	125	
Demanda Bioquímica de Oxígeno	150	200	75	150	30	60	75	150	30	60	150	200	75	150	75	150	N.A	N.A	75	150	
Nitrógeno Total	40	60	40	60	15	25	40	60	15	25	N.A	N.A	N.A	N.A	15	25	N.A	N.A	N.A	N.A	
Fósforo Total	20	30	20	30	5	10	20	30	5	10	N.A	N.A	N.A	N.A	5	10	N.A	N.A	N.A	N.A	

**P.D** =Promedio Diario; P.M. = Promedio mensual;

**N.A** = No es aplicable

**(A), (B) y (C):** Tipo de Cuerpo Receptor según la Ley Federal de Derechos

**(1)** Instantáneo

**(2)** Muestra Simple Promedio Ponderado

**(3)** Ausente según el Método de Prueba definido en la NMX-AA-006.

El principal problema es el amplio rango de sustancias químicas que dichos efluentes contienen y que en consecuencia se acumulan en los ecosistemas (Broadbent, 2010).

Los diferentes métodos de tratamiento de aguas residuales son una herramienta útil para la eliminación de dichos contaminantes, mediante la química computacional se pueden predecir las reacciones que se llevan a cabo a nivel molecular entre el proceso de tratamiento y el contaminante en cuestión, ahorrando tiempo y dinero al poder elegir con antelación un tratamiento óptimo para minimizar los daños al ambiente.

En el análisis teórico de este colorante se estudiará uno de los mecanismos principales de la degradación del azul eriocromo R frente al radical  $\bullet\text{OH}$  con herramientas de la química computacional que permitan el entendimiento de los puntos de reactividad química favorecidos en la remoción del color al modificar el cromóforo.

### **Objetivo general**

- Determinar el mecanismo de degradación por adición del radical hidroxilo al colorante azul eriocromo R mediante herramientas de la química computacional.

### **Objetivos específicos**

- Caracterizar la estructura geométrica del colorante azul eriocromo R

- Estimar los posibles sitios reactivos del colorante azul eriocromo R ante el radical libre  $\bullet\text{OH}$  a partir de la medición de las cargas atómicas y la determinación de los orbitales moleculares HOMO (por sus siglas en inglés Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (por sus siglas en inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital).
- Determinar las estructuras de equilibrio involucradas en la formación de aductos del radical  $\bullet\text{OH}$  con el colorante, pre-reactivo y estado de transición.

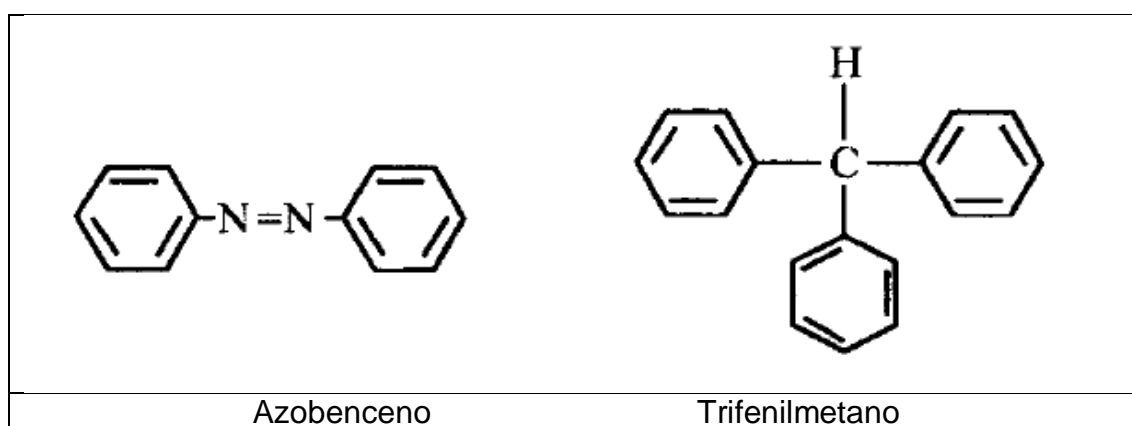
### **Marco Teórico**

Los colorantes poseen en su estructura uno o varios anillos aromáticos, estos son estructuras de resonancia, es decir sistemas extendidos de electrones  $\pi$  que causan desplazamiento o aparición de bandas de absorción en el espectro visible de luz y son responsables del color.

Los colorantes orgánicos parten de un cromógeno incoloro que es la estructura aromática que contiene anillos de benceno, antraceno o naftaleno, que a partir de su unión con un grupo cromóforo aparece coloreado. Los cromóforos son un grupo de átomos, los cuales forman la base para una clasificación química de colorantes cuando se acoplan con el cromógeno: azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), carbonilo ( $=\text{C}=\text{O}$ ), carbón ( $=\text{C}=\text{C}=\text{}$ ), carbón-nitrógeno ( $>\text{C}=\text{NH}$  o  $-\text{CH}=\text{N}-$ ), nitroso ( $-\text{NO}$  o  $\text{N}-\text{OH}$ ), nitro ( $-\text{NO}_2$  o  $=\text{NO}-\text{OH}$ ) y sulfuro ( $>\text{C}=\text{S}$  y otros grupos carbón-azufre). Un auxocromo es un grupo de afinidad que imparte solubilidad y causa adherencia del colorante a la fibra ayudando así a la estructura cromógeno-cromóforo. Aumenta la longitud de onda de la absorción y se traslada a la región visible, pues aumenta la movilidad de los electrones de los sistemas cromofóricos y así mueve la banda de absorción principal desde longitudes de ondas cortas a largas y produce color. (Velarde et al; 1996).

Los auxocromos puede ser de carácter básico como el amino ( $-\text{NH}_2$ ), los amino sustituidos ( $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}^2$ ) y el fenólico ( $-\text{OH}$ ), o ácidos como el  $-\text{COOH}$  y los grupos sulfónicos ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) o sus derivados.

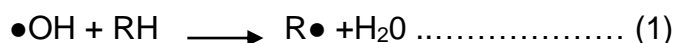
Figura 1. Ejemplos de cromóforos.



### Proceso de oxidación Avanzada

Los procesos de oxidación avanzada, POAs, son los métodos comúnmente usados en el tratamiento de aguas y suelos contaminados con compuestos orgánicos. La oxidación es el método químico más frecuente gracias a su simplicidad en la aplicación (Camargo, et al., 2014).

Los POAs pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales ( $\bullet\text{OH}$ ) hidroxilo altamente reactivos ya que presentan un elevado potencial de oxidación ( $E^\circ=2.8\text{ V}$ ), característica que los hace de gran efectividad para el proceso de oxidación de compuestos orgánicos libres (reacción 1). Los cuales pueden reaccionar con oxígeno molecular para formar peroxirradicales (reacción 2). Incluso pueden iniciarse reacciones de oxidación en serie que pueden conducir a la mineralización completa de los compuestos orgánicos (Gómez, Urkiaga. et al;2000).



En la mayoría de los POAs se generan radicales hidroxilo a partir de diferentes combinaciones de ozono, peróxido de hidrógeno, radiaciones UV y dióxido de titanio, es decir fotocatalisis, o mediante reactivo Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) y en algunos



casos no son la única especie oxidante implicada en el proceso. (Vázquez et al; 2003)

Las ventajas de los POAs son:

- Capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de los compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono, iones cloruros y nitratos.
- Reactividad con la mayoría de los compuestos orgánicos, hecho principalmente interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos presentes en los contaminantes originales que pueden crearse mediante otros métodos.
- Descomposición de los reactivos utilizados como oxidantes en productos inocuos (Gómez,Urkiaga.et al;2000).

Muchos autores concluyen que el radical hidroxilo tiene una gran afinidad electrónica capaz de atacar fácilmente regiones de la estructura del compuesto orgánico que es donde se encuentra la mayor densidad de electrones los cuales nos permiten predecir los mecanismos de  $\bullet\text{OH}$  en derivados aromáticos (Martinez-Huitle et al; 2001).

### **Radicales libres**

Los radicales libres son moléculas muy reactivas de bajo peso molecular que tienen uno o más electrones con espín desapareado, por lo que químicamente son muy reactivos, pues no se encuentran en un estado de espín estable como sería cuando están apareados. Por lo que para llegar a este último estado mencionado donaran o aceptaran un electrón.

Los radicales se forman por ruptura de enlaces covalentes por la acción del calor ( $\Delta$ ) o de la luz ( $\nu$ )

Los radicales pueden reaccionar con enlaces  $\sigma$  o adicionarse a enlaces  $\pi$ , de aquí que pueden reaccionar de diferente forma frente a otras especies.

Los mecanismos más comunes son:

- Formación de aductos radicalarios:  
Especie +  $\bullet R \rightarrow [Especie-R]\bullet$
  - Transferencia de átomos de hidrógeno:  
Especie +  $\bullet R \rightarrow Especie_{(-H)}\bullet + HR$
  - Transferencia electrónica simple hacia el radical:  
Especie +  $\bullet R \rightarrow Especie\bullet^+ + R^-$
  - Transferencia electrónica simple desde el radical:  
Especie +  $\bullet R \rightarrow Especie\bullet^- + R^+$
  - Transferencia secuencial protón-electrón:  
Especie  $\rightarrow Especie_{(-H+)}^- + H^+$   
Especie $^- + \bullet R \rightarrow Especie\bullet + R^-$
  - Transferencia secuencial electrón-protón:  
Especie +  $\bullet R \rightarrow Especie\bullet^+ + R^-$   
Especie $\bullet^+ + R^- \rightarrow Especie_{(-H+)}\bullet + HR^-$
  - Transferencia acoplada protón-electrón:  
Especie +  $\bullet R \rightarrow Especie_{(-H)}\bullet + HR$
- (Galano, 2013).

### Química Computacional

La química computacional nace con la necesidad de comprender aspectos importantes que no se pueden resolver de forma práctica, como lo es conocer estados intermediarios en reacciones que se efectúan rápidamente, o simplemente calcular propiedades en sistemas de alto costo. Tomando en cuenta estos aspectos, la química computacional es una aplicación de las nuevas tecnologías electrónicas y las matemáticas para comprender un sistema (Cataldi et al; 2009).

Anteriormente, la química teórica explicaba fenómenos químicos mediante la física clásica, sin embargo, su investigación y su desarrollo fue innovándose hasta incluir en ella la física cuántica, la cual se basa en las ecuaciones de Erwin Schrödinger, incluyendo cálculos y matemáticas avanzadas que requerían el uso de herramientas para su resolución. Los modelos cuánticos fueron utilizados

para resolver y calcular propiedades moleculares hasta inicios de los años setentas (Cuevas et al; 2003).

Por tanto, la química computacional es una disciplina relativamente joven, dado que antes de que las computadoras fueran de acceso general, los cálculos teóricos eran resueltos por aproximaciones analíticas los cuales carecían de precisión para ser predicciones fiables. Fue hasta inicios de 1960 cuando las computadoras estuvieron disponibles para la comunidad científica (Schuster et al; 2001). Gracias al aumento y desarrollo de tecnología en el área informática, la química teórica ha evolucionado a un aspecto computacional, de ahí el nombre de química computacional, que trata de resolver los problemas clásicos de la química teórica, así como los problemas que surgen con los avances de la misma, mediante el uso de una computadora y un código computacional.

Esta disciplina incluye aspectos como, el modelado molecular, métodos computacionales, diseño molecular asistido por computadora, las bases de datos químicas, el diseño de síntesis orgánica, la búsqueda de datos en bases químicas (Suárez 2012).

El objetivo principal de la química computacional es predecir todo tipo de propiedades moleculares de sistemas químicos utilizando la fisicoquímica, la física molecular y la física cuántica, y emplea una gran variedad de técnicas teóricas en constante desarrollo. Muchas herramientas de la química computacional pueden ser aplicadas por todo tipo de científicos, no solo por especialistas en el área. Para poder aplicarla es necesario contar con conocimientos básicos de los fundamentos de los métodos teórico, capacidad de análisis crítico de los resultados, habilidad en manejo del código y acceso a recursos de hardware (Sax 2008).

### **Métodos Computacionales**

Como ya se mencionó anteriormente la química computacional abarca un amplio rango de métodos matemáticos que pueden dividirse en dos grandes categorías:

- Mecánica molecular: Aplica las leyes de la física clásica al núcleo molecular sin considerar explícitamente a los electrones.
- Mecánica cuántica: Se basa en la ecuación de Schrödinger para describir una molécula con un tratamiento directo de la estructura electrónica y que se subdivide a su vez en dos clases según el tratamiento realizado, métodos semiempíricos y métodos de ab initio (“desde el principio”).

Los métodos computacionales están basados en el cálculo de las Superficies de Energías Potenciales, las cuales se describen cómo las fuerzas de interacción entre sus átomos, y es así como los métodos computacionales difieren en la manera de calcularla (Levine 2001).

### **Mecánica cuántica**

Los métodos de la mecánica cuántica describen las moléculas en términos de interacciones explícitas entre núcleos y electrones y se basan en los siguientes principios.

- Los núcleos y los electrones se distinguen unos de otros.
- Las interacciones electrón-electrón y electrón-núcleo son explícitas.
- Dichas interacciones están dirigidas por el movimiento y las cargas de los electrones.
- Las interacciones determinan la distribución espacial del núcleo, los electrones y sus energías.
- Los métodos de la mecánica cuántica resuelven mediante aproximaciones la ecuación de onda de Schrödinger.
- Las distintas soluciones describen un conjunto de posibles estados para un electrón.
- La función de probabilidad normalizada indica la probabilidad de encontrar un electrón en ese estado.
- El propósito de la mecánica cuántica en una molécula con muchos electrones y núcleos es describir sus orbitales y energías de manera análoga a la ecuación de Schrödinger.

(De la Vega 2015).

Dentro de los métodos de cálculo de mecánica cuántica se han citado dos principales, los semiempíricos y los *ab initio*, y ahora también se incluirá en ellos el método de la teoría del funcional de la densidad (TFD), que es un método químico cuántico. Los métodos *ab initio* resuelven de modo aproximado la ecuación de Schrödinger para obtener la energía y función de onda electrónica del sistema de interés, se denominan “desde el principio” porque sólo utilizan información de las constantes físicas fundamentales. Los métodos semiempíricos emplean parámetros cuyos valores se ajustan para concordar con los datos experimentales de cálculos *ab initio*; el método del funcional de la densidad no intenta calcular la función de onda molecular, sino que calcula la densidad de probabilidad electrónica molecular y la energía electrónica molecular a partir de ella. (Ramachandran K , et al; 2008).

Un procedimiento general utilizado en la química computacional se muestra en la Figura 2 (Cjuno et al; 2003).

La implementación y aplicación de la química computacional nos permite investigar múltiples propiedades y comportamientos moleculares como los siguientes (Lewars 2011):

- La geometría molecular en un sentido amplio, además de distancias y ángulos de enlace, es posible caracterizar la forma y tamaños relativos de todo tipo de moléculas y macromoléculas.
- La energía de todo tipo de especies químicas, incluyendo intermedios, estados de transición, estados excitados, etc. Es posible estimar magnitudes termodinámicas tanto en fase gas como en fases condensadas.
- La reactividad química, pues se dispone de herramientas sofisticadas para el cálculo de todo tipo de propiedades cinéticas como constantes de velocidad, efectos isotópicos, etc.
- Las propiedades espectroscópicas, pero también todo tipo de propiedades eléctricas y magnéticas de moléculas individuales.
- Las propiedades físicas de las fases condensadas.

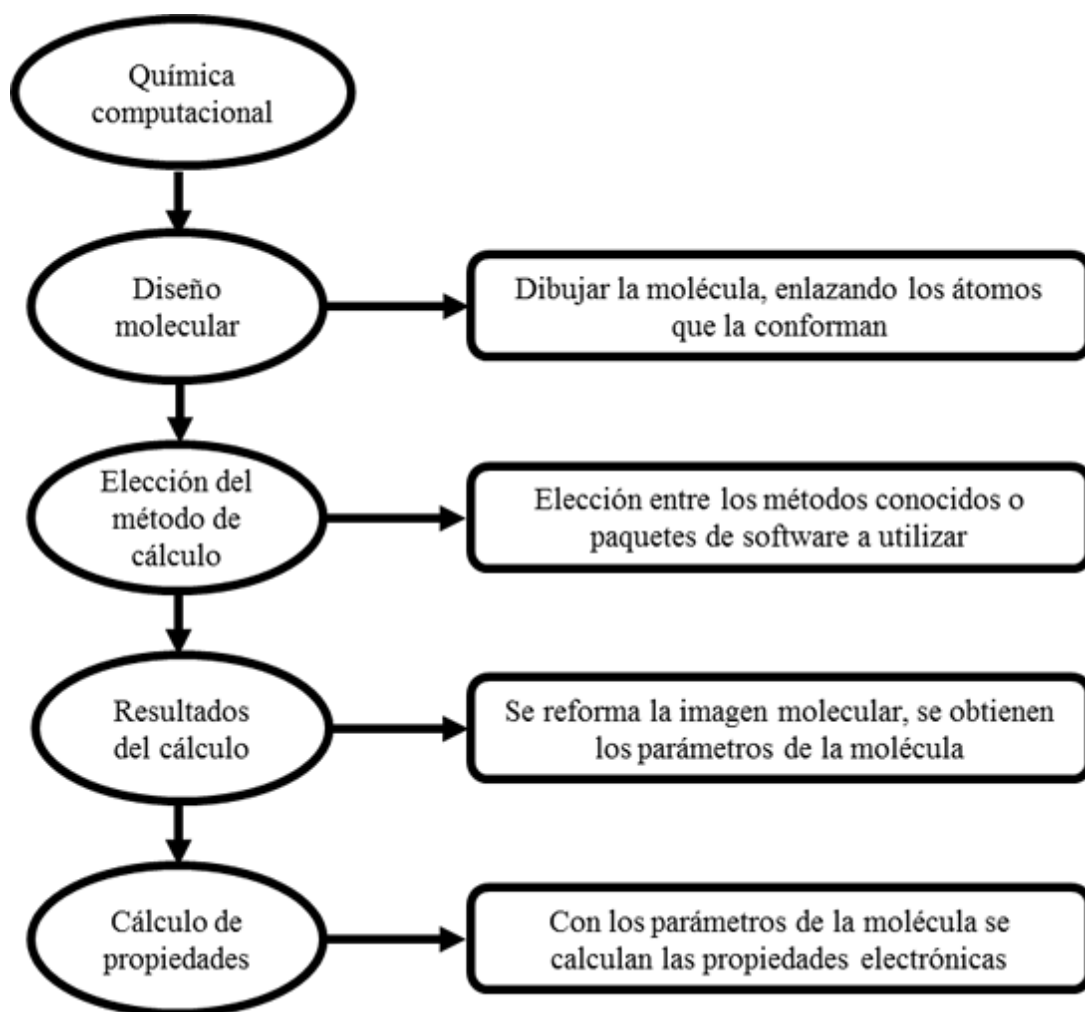


Figura 2. Procedimiento general de la química computacional

Es posible además establecer relaciones estructura-actividad para identificar dentro de una serie de colorantes como se llevará a cabo la degradación, así podremos predecir transformaciones y también permite identificar los mecanismos de acción más probables, por lo tanto podremos establecer si es necesario el acoplamiento de otro método para llegar a la mineralización de los colorantes.

## Desarrollo del proyecto

Este proyecto se llevó a cabo en el laboratorio G-114 en el Área de Química y Fisicoquímica Ambiental bajo la supervisión de la Dra. Alejandra Montserrat Navarrete López.

### Metodología

1. La estructura geométrica y electrónica del colorante se calcularon por la optimización de las distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros con el funcional B3LYP y conjuntos de base 3-21G, 6-31G y 6-311G. Los cálculos de frecuencias se ejecutaron simultáneamente al modelado y optimización de la estructura geométrica del azul eriocromo R (AER). Todos los cálculos y visualizaciones se llevaron a cabo con el paquete computacional Gaussian 09 (Frisch et al; 2009).
2. Se llevó a cabo el análisis de población de Hirshfeld (Hirshfeld, 1977), para simular los posibles sitios de ataque del radical  $\bullet\text{OH}$  en la molécula del colorante AER.
3. Cálculo de los orbitales HOMO y LUMO. Basados en la teoría del orbital molecular de frontera de la reactividad química, del cálculo de los orbitales HOMO y LUMO se obtuvo los sitios más susceptibles de la molécula del colorante AER a un ataque radicalario.
4. Se realizó la adición del radical al colorante en los sitios reactivos antes encontrados. De ahí se determinaron las estructuras de equilibrio (aductos) en la superficie de energía potencial.
5. Para la debida caracterización de las estructuras como mínimos locales, se analizaron a partir de las frecuencias vibracionales positivas, con una única frecuencia imaginaria (negativa), es decir estados de transición. Se consideraron las correcciones en la energía de punto cero y de temperatura a 298.15 K.
6. Las energías relativas se calcularon a partir de la suma de la energía de los reactivos, R (colorante AER y radical  $\bullet\text{OH}$ ) y la energía del sistema AER -  $\bullet\text{OH}$ , producto P a 0 K. Las ecuaciones que se emplearon son las siguientes:

Energía de reacción:  $\Delta E = E_P - \sum E_R$

( $\Delta E$ , diferencia de la energía interna de un sistema respecto a un estado de referencia).

Entalpía de reacción:  $\Delta H = H_P - \Sigma H_R$

( $\Delta H$ , diferencia entre la entalpía de un sistema respecto a un estado de referencia).

Energía libre de Gibbs:  $\Delta G = G_P - \Sigma G_R$

( $\Delta G$ , diferencia entre el contenido energético de un sistema respecto a un estado de referencia).

7. Se determinaron las barreras de activación, es decir la energía necesaria para llegar de los reactivos R al estado de transición ET. Estas barreras de activación se calcularon en términos de la energía electrónica, entalpía y energía libre de Gibbs, a partir de las ecuaciones siguientes:

Energía electrónica:  $\Delta E = E_{ET} - \Sigma E_R$

Entalpía:  $\Delta H = H_{ET} - \Sigma H_R$

Energía libre de Gibbs:  $\Delta G = G_{ET} - \Sigma G_R$

Se incluyeron las correcciones de energía de punto cero y termodinámicas a 298.15 K

## Resultados

En esta sección se analizan los resultados obtenidos para la degradación del colorante AER a partir de la adición del radical  $\bullet\text{OH}$ .

Comenzamos por analizar el efecto de tres distintos conjuntos de base para encontrar la geometría de equilibrio del colorante, además en solución los tres átomos de sodio se disociarán y finalmente estudiaremos al sistema protonado en los sitios disponibles que han dejado los átomos de Na.

Discutiremos el análisis de población, cargas de Hirshfeld, y los diagramas de los orbitales frontera HOMO y LUMO, que nos ayudaran a predecir e identificar los sitios con mayor susceptibilidad a la adición radicalaria. Sobre estos sitios, formaremos los aductos correspondientes y finalmente para el que resulte más estable presentamos el perfil de energía que conecta a los reactivos con el aducto y finalmente con la especie degradada.



Finalmente, presentamos otras posibles especies que se pueden formar por la adición del radical, las cuales ya no presentarían color y son fácilmente estabilizadas por puentes de hidrógeno, por lo que no fácilmente se llegaría a la mineralización.

### **Caracterización geométrica**

Se inició con la modelación de la estructura del colorante Azul de Eriocromo R (AER); a partir de dicha estructura se realizaron cálculos de energía en un solo punto para dicha molécula con el método DFT y el funcional B3LYP con las bases 3-21G, 6-31G, 6-311G. Para analizar el tiempo de cómputo requerido y a su vez aprender a desarrollar los cálculos necesarios mediante el programa computacional Gaussian09.

### **Geometría de equilibrio**

Se obtuvo la geometría optimizada del colorante AER con los átomos de sodio (ver Figura 3) para asegurar que la aproximación fuera la adecuada, en base a estas optimizaciones se tomaron distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros calculados con el funcional B3LYP y los tres conjuntos de base y asegurando que la geometría corresponde a un mínimo, se procedió a determinar el funcional y la base que dieron la mejor caracterización de la estructura geométrica del colorante AER y con un bajo costo computacional sin comprometer la calidad de la caracterización.

En la Figura 3 se muestra la molécula del colorante Azul de Eriocromo R en la cual se aprecian el grupo auxocromo,  $-\text{SO}_3^-$ , que le da el color negro-azul característico en este caso. Se puede observar que la molécula no es plana y que un C central sirve de unión de los tres anillos aromáticos.

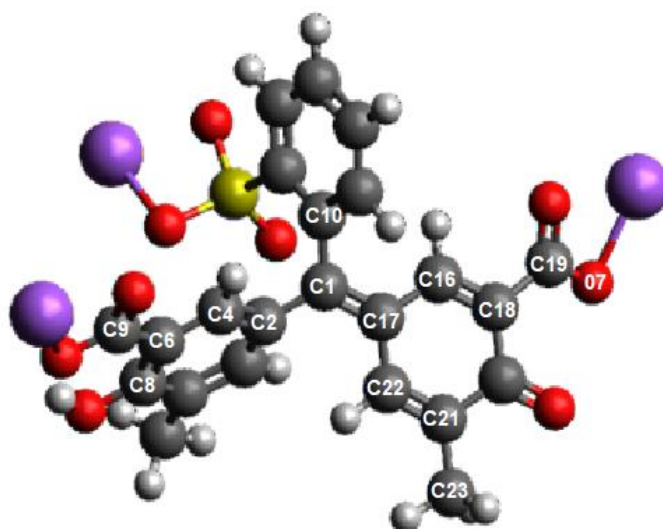


Figura 3. Geometría optimizada de la molécula AER, B3LYP//6-31G.

En la Tabla 2 se muestran las energías de formación obtenidas con cada conjunto de base tomando la estructura del AER con sodios y cuando los pierde, pues los sodios son muy solubles y se desprenderán de la molécula de colorante en medio acuoso.

Tabla 2. Energías de formación (kcal/mol) obtenidas con el funcional B3LYP y los conjuntos de base

Conjunto de base	<i>AER</i> ( <i>E</i> , kcal/mol)	<i>AER (sin Na, protonada)</i> ( <i>E</i> , kcal/mol)
3-21G	-1527423.6817	-1224739.0712
6-31G	-1535632.8468	-1231067.3249
6-311G	-1535901.9598	-1231332.5713

Utilizamos tres conjuntos de base de diferente tamaño, pero del mismo conjunto de Pople. A partir de los datos mostrados en la Tabla 2, y que los parámetros geométricos no sufrían de grandes cambios, se seleccionó la base 6-31G para llevar a cabo el estudio de degradación del colorante AER.

Utilizando el nivel de teoría B3LYP/6-31G, en la Figura 4 se pueden observar las distancias de enlace entre el C central, C1, con los carbonos de los anillos aromáticos. Se aprecia el acortamiento de la distancia correspondiente al doble enlace. También se observa que la molécula no es plana, en la Tabla 3 se

muestran los ángulos diedros correspondientes (ver Figura 3 para localizar las etiquetas de los átomos)

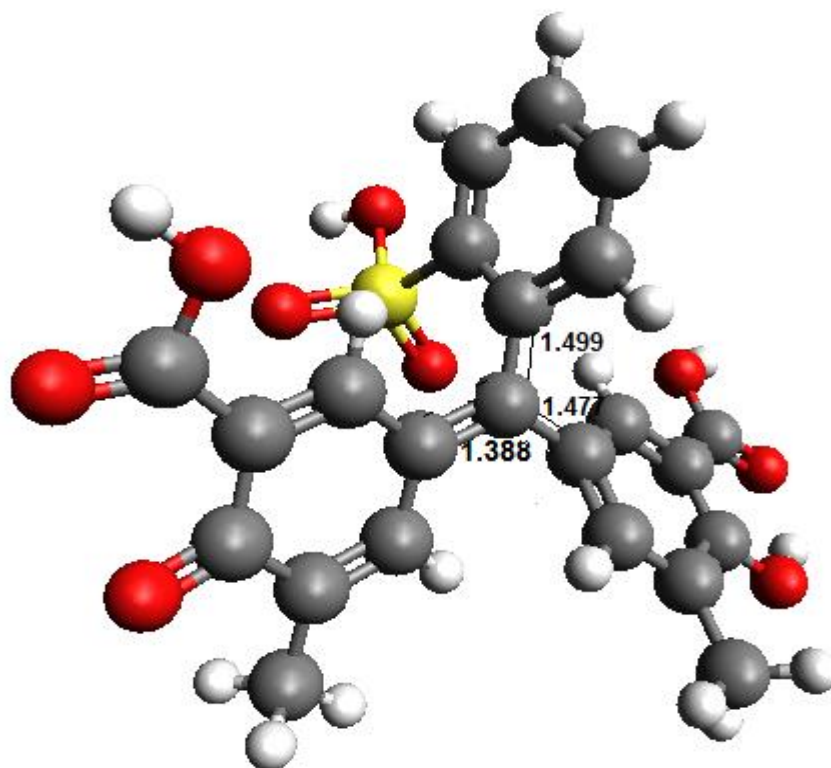


Figura 4. Distancias interatómicas de algunos átomos de la molécula AER, (Å).

Tabla 3. Distancia de ángulos diedros para la molécula del AER, optimización con funcional B3LYP y conjunto de base 6-31G.

Átomos implicados	C1, C2, C4, C6	C16,C18,C19,O7	C17,C22,C21,C23
Ángulos (grados)	170.9	-177.4	179.0

### Partición de Hirshfeld, distribución de la carga.

El análisis de población se trata de verificar cuantitativamente cómo se distribuye la carga en los diferentes subsistemas al formarse el enlace entre ellos. Existen varios métodos para hacerlo y se ha elegido el de Hirshfeld por su fiabilidad.

El método se puede interpretar como la asignación de la densidad para cada átomo, que queda determinada por un factor de peso. (Hirshfeld, 1977).

Para predecir los posibles sitios de ataque del radical  $\bullet\text{OH}$  en la molécula del colorante AER, se calcularon las cargas de Hirshfeld, los resultados se pueden apreciar en la Tabla 4.

Tabla 4. Cargas de Hirshfeld para los átomos de carbono que ganan carga del colorante AER, con el nivel de cálculo B3LYP/6-31G

Átomo	Carga	Átomo	Carga
C1	0.018242	C12	0.043654
C3	0.009742	C13	0.040857
C4	0.036491	C14	0.036667
C5	0.000683	C15	0.007516
C7	0.050282	C16	0.034409
C8	0.129285	C19	0.219695
C9	0.214804	C21	0.101874
C10	0.006358	C22	0.029635
C11	0.039474	C23	0.053639

De la Tabla 4 observamos a aquellos átomos de carbono del colorante AER que están ganando carga. Este aumento en la carga, es decir de densidad electrónica, atraerá al radical para reaccionar y formar el aducto correspondiente.

Del análisis de las cargas de Hirshfeld se determinó que los sitios más susceptibles al ataque radicalario por adición son los carbonos etiquetados como  $19 > 9 > 8 > 21$ . Ver Figura 3 para etiquetas.

### **Orbitales frontera, HOMO y LUMO.**

Con la finalidad de confirmar que la aproximación del cálculo de cargas de Hirshfeld nos diera sitios que realmente podrían ser propicios al ataque del radical a la molécula del colorante AER se calcularon los orbitales HOMO y LUMO. En la Figura 5 se muestra el diagrama del orbital molecular HOMO, donde los colores rojo y verde representan las fases positivas y negativas respectivamente del orbital.

De la Figura 5, se observa una franja positiva que se extiende sobre los carbonos 1, 17, 16 y 22. Otra franja que se extiende verticalmente sobre los átomos de carbono 6, 8 y 5; con una contribución del oxígeno 9.

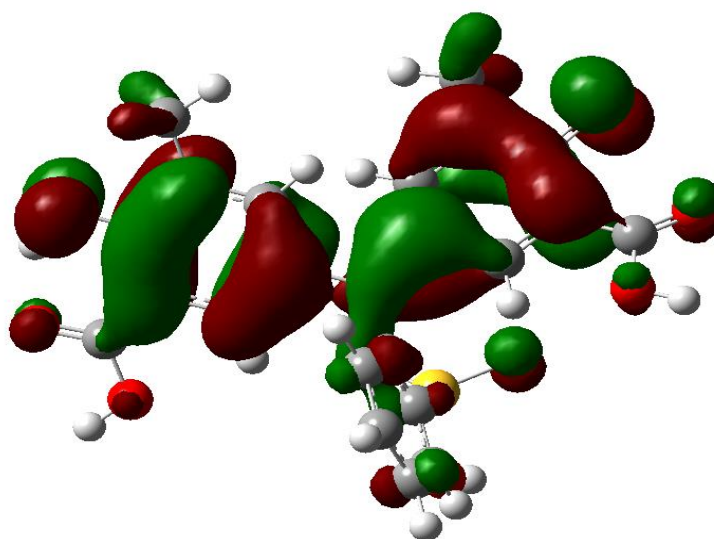
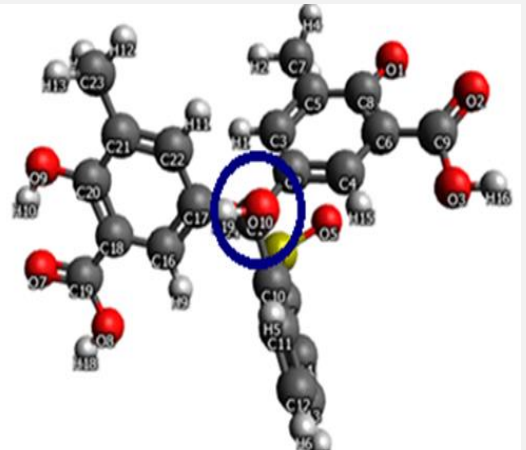
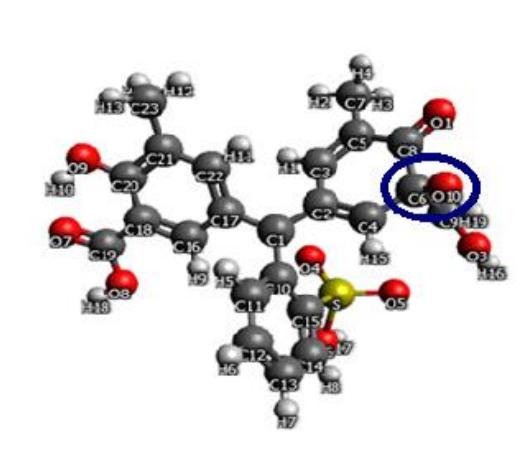
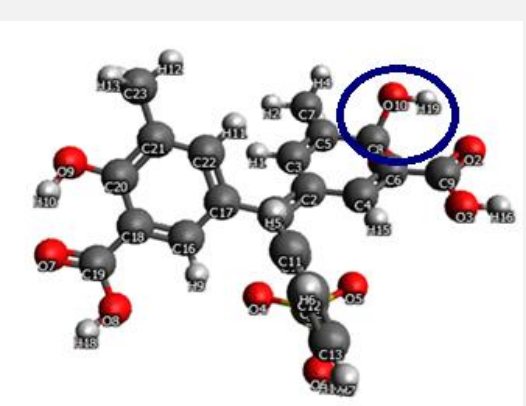


Figura5. Diagrama de orbital molecular HOMO para el colorante AER.  
B3LYP/6-31G

#### **Formación de aductos, AER-radical •OH.**

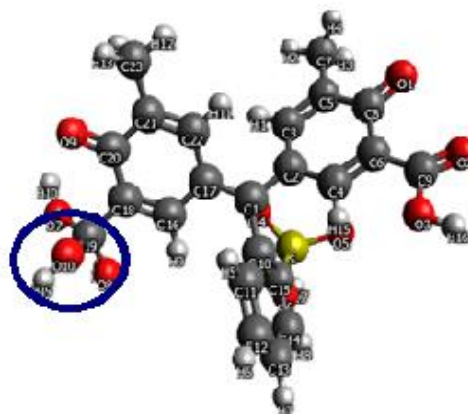
A partir del análisis de las cargas de Hirshfeld y del orbital HOMO se modelaron y optimizaron los aductos formados por la adición del radical •OH a la molécula del colorante AER sobre los átomos de carbono que estaban involucrados en ambos análisis. Las estructuras optimizadas se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Aductos formados por la adición del radical  $\bullet\text{OH}$  a la molécula del colorante AER

Aductos	
<p><b>Aducto 1</b>  <b>C1 – □OH</b>  <b>Energía (u.a.) =-1278512.74</b></p>	
<p><b>Aducto 2</b>  <b>C6</b>  <b>Energía (u.a.) =-1278599.8</b></p>	
<p><b>Átomo donde se lleva acabo el aducto: C8</b>  <b>Energía (u.a.) =-1278588.56</b></p>	

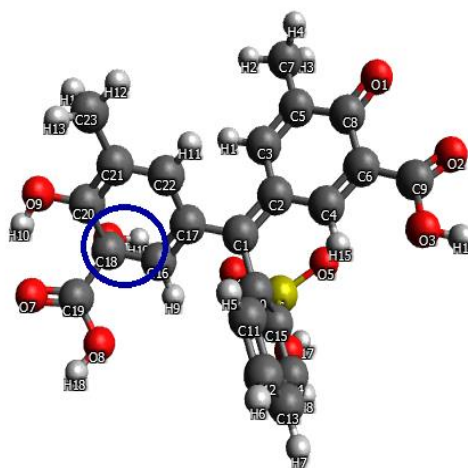
Átomo donde se lleva a cabo el aducto: C19

Energía (u.a.) =-1278577



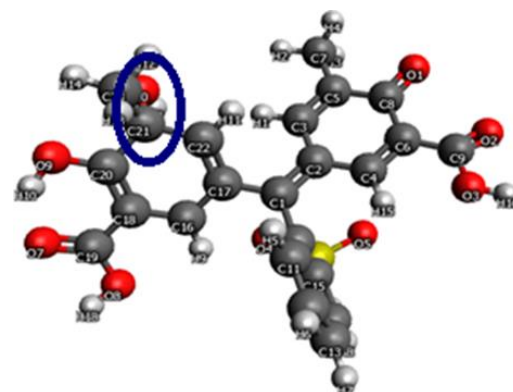
Átomo donde se lleva acabo el aducto: C18

Energía (u.a.) =-1278396.73



Átomo donde se lleva a cabo el aducto: C21

Energía (u.a.) =-1278587.11



En la tabla 6 se muestran las energías de formación con corrección del punto cero, la entalpia y la energía libre de Gibbs para cada aducto.

Tabla 6. Energías de los aductos, kcal/mol

	<b>Energía Zero point</b>	<b>Energía térmica</b>	<b>Entalpia</b>	<b>Energía térmica libre</b>
<i>Aducto 1</i>	-1278370.03	-1278349.66	-1278349.0	-1278411.51
<i>Aducto 2</i>	-1278357.68	-1278337.17	-1278336.57	-1278399.31
<i>Aducto 3</i>	-1278345.93	-1278325.59	-1278325.00	-1278387.42
<i>Aducto 4</i>	-1278335.47	-1278314.67	-1278314.07	-1278378.05
<i>Aducto 5</i>	-1278354.97	-1278334.39	-1278333.80	-1278387.42
<i>Aducto 6</i>	-1278344.48	-1278324.53	-1278323.93	-1278387.42

La energía de reacción de los aductos se calcula como sigue:

$$\Delta E = (E \text{ del aducto}) - (E \text{ del colorante} + E \text{ radical})$$

Donde la energía del colorante en kcal/mol es de -1231067.33 y del radical •OH de -47507.84

Por lo tanto, se calculó la energía de formación de cada uno de los aductos formados por la molécula del colorante y el radical •OH. En la tabla 7 se muestran los resultados.

Tabla 7. Energías de formación corregidas.

<b>Aducto</b>	<b><math>\Delta E</math> (kcal/mol)</b>
1	-38.36
2	-24.62
3	-13.38
4	-1.83
5	-21.55
6	-11.94



De las energías de formación se observa que el aducto 1 es el más estable, seguido del 2 y 5.

Aunque el C1, que es donde se lleva a cabo la adición del radical en el aducto 1, no aparece en el análisis de población como uno de los sitios más susceptibles al ataque redicalario, si aparece en el diagrama del orbital HOMO. Por lo tanto, muestra la gran susceptibilidad a donar un electrón para formar el enlace con el radical, de aquí la estabilidad del aducto formado.

### **Estados de transición**

La formación del aducto es apenas uno de los primeros pasos para llevar a cabo la degradación de un colorante. Al llevarse a cabo experimentalmente la degradación de un colorante como el AER por medio de algún proceso de oxidación avanzada, uno de los parámetros a seguir es precisamente el color, ya sea que disminuya o bien que desaparezca totalmente.

Cuando se forma el aducto 1, las distancias de enlace del C1 con los carbonos 2, 10 y 17 se modifican. Sin la formación del aducto, la distancia de enlace entre C1 y C10 es de 1.50 Å, el más largo de los tres, lo que nos indica que es el más débil. Con la formación del aducto se alarga a 1.56 Å, esto nos indica que es el enlace más susceptible a romperse. Además, si observamos, el C10 forma parte del anillo que contiene al auxocromo, por lo tanto, disminuirá o desaparecerá el color. La Figura 6 muestra el perfil energético precisamente de esta degradación del color. Inicia con los reactivos (colorante AER y radical •OH), se forma el primer estado de transición (ET 1) (ver figura 7) que dará lugar al aducto 1 (AER (C1) – •OH), en este aducto se romperá el enlace C1-C10, apareciendo el segundo estado de transición (ET 2), (ver figura 8) finalmente se lleva a cabo el desprendimiento del anillo que contiene al auxocromo (•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>).

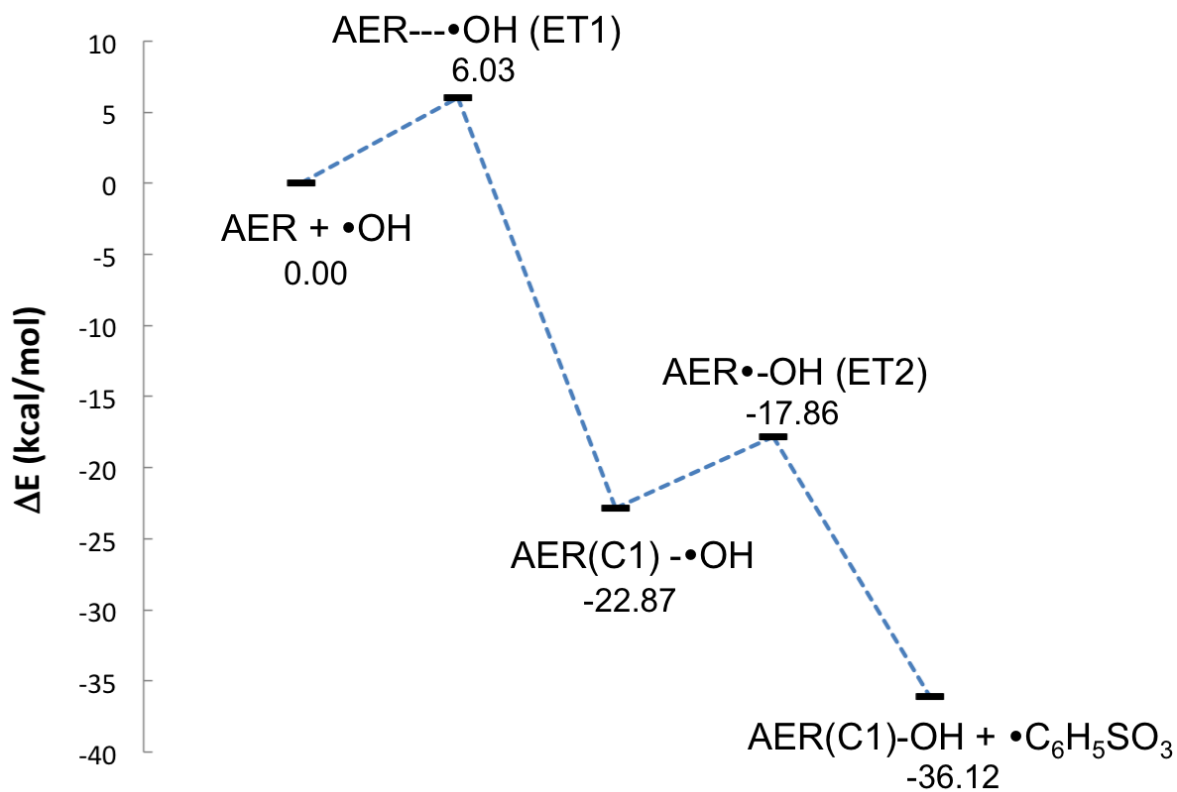
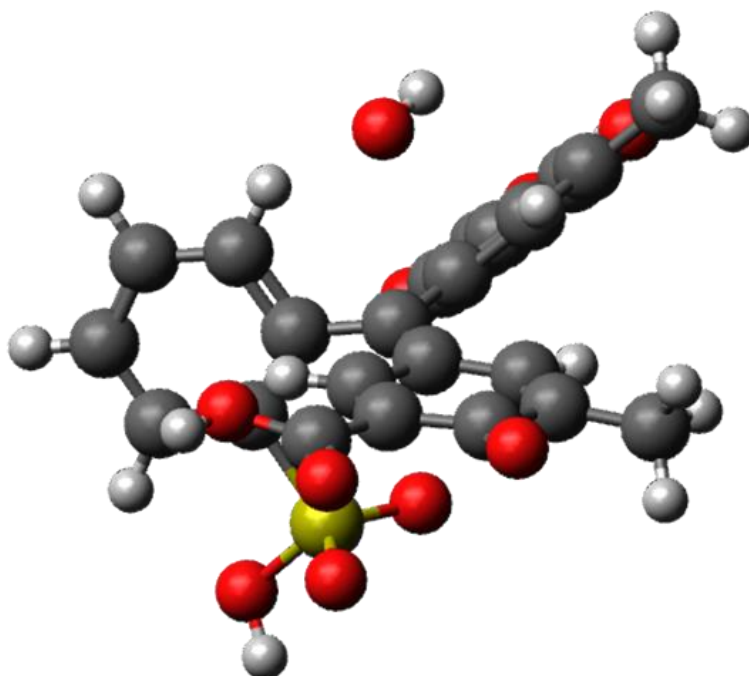
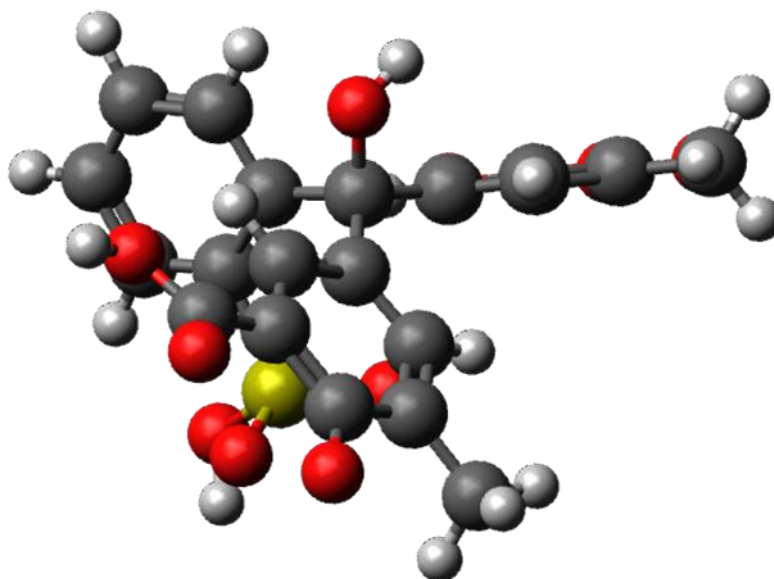


Figura 6 Perfil de energía potencial a lo largo del ataque radicalario al enlace C-C.



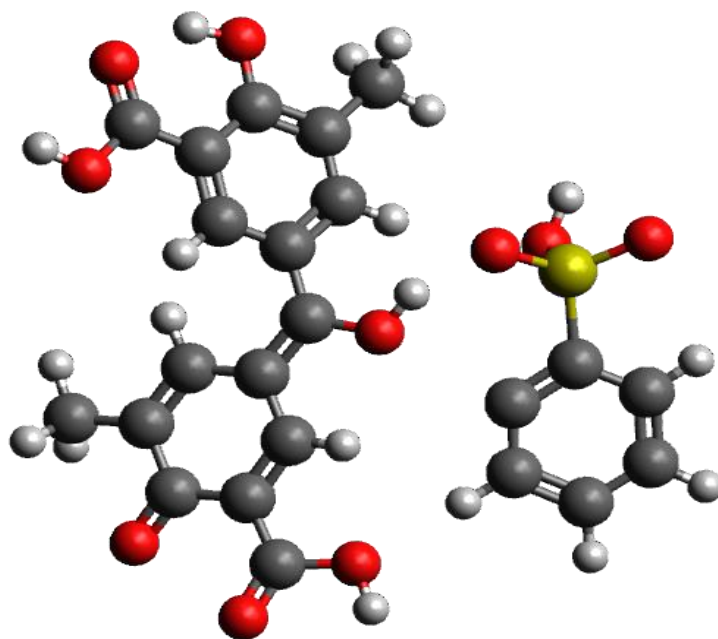
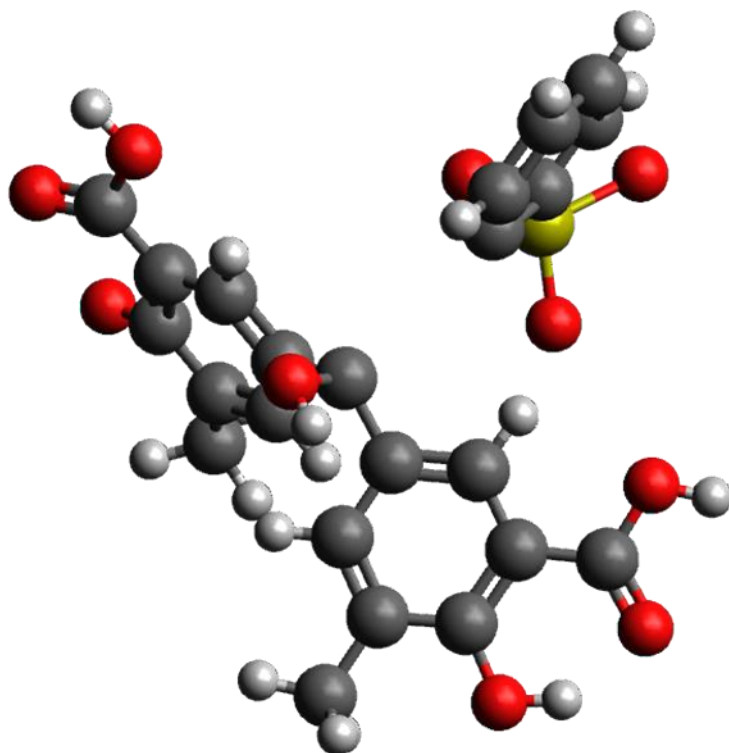
ET 1



AER (C1) -  $\bullet$ OH

La Figura 7 muestra las especies involucradas en el perfil de energía potencial.

ET 2



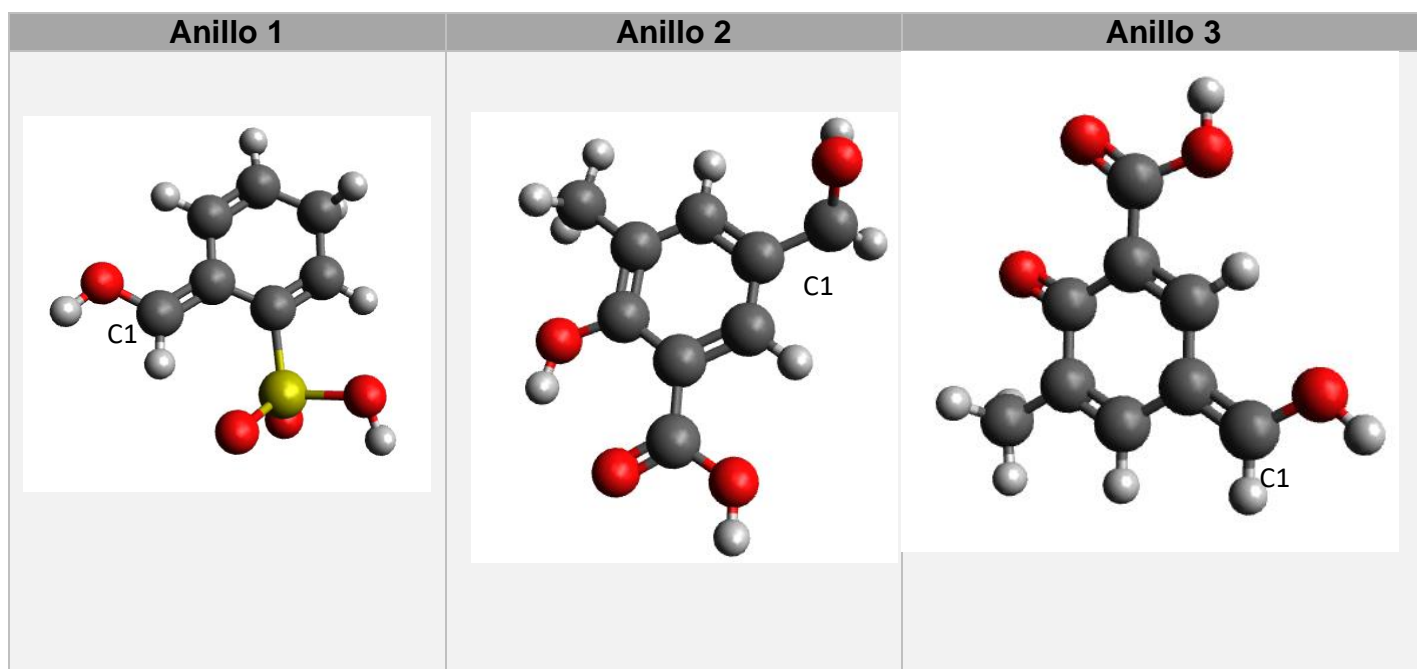
Final, desprendimiento del  $\bullet\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$

Figura 8 Especies que se forman durante la degradación del colorante AER vía la formación del Aducto 1.

### Otras especies que podrían formarse por la adición del radical al C1

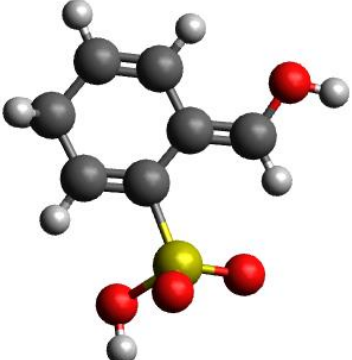
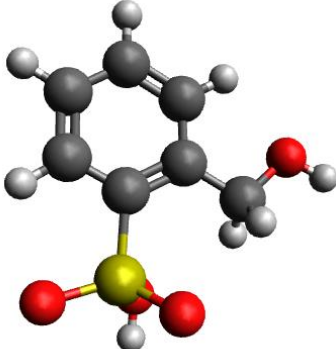
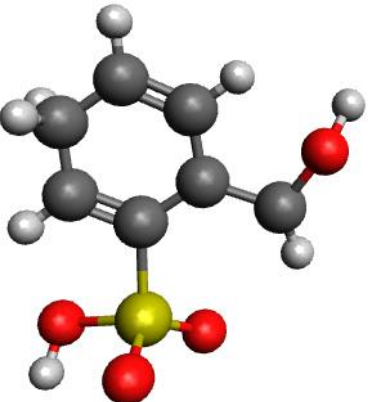
Se sugiere que otra forma en que actúa la adición del radical sobre el C1, es que se forme el enlace C1 – OH y permanezca el enlace C1-C2, mientras los enlaces C1-C10 y C1-C17 se rompen. Los casos similares también se han contemplados, permanencia del enlace C1-C10, disociándose los restantes. La tabla 8 muestra precisamente las especies que podrían formarse debido a esta suposición.

Tabla 8. Posibles especies que se formarían por la adición del radical al C1 del colorante AER.



Las tablas 9,10 y 11 muestran las especies de la Tabla 8 para hacer una comparación entre ellas y determinar cuál sería la más probable en formarse.

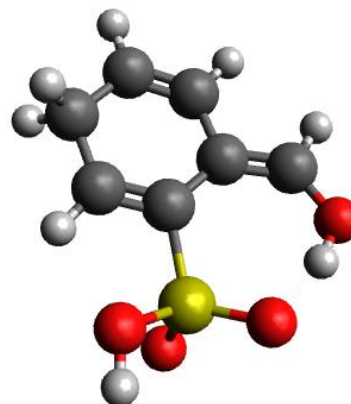
Tabla 9. Diferentes conformaciones de la especie etiquetada como anillo 1.

ANILLO 1	
<b>Protonación de C1</b> <b>E = -970.20 Hartrees</b>	
<b>Doble protonación de C1</b> <b>E = -970.24 Hartrees</b>	
<b>Protonación del anillo.</b> <b>E = -969.60 Hartrees</b>	

**Protonación del anillo**

**Formación de puente de hidrógeno intramolecular.**

**E=-970.25 Hartrees**



**Protonación del anillo**

**Formación de puente de hidrógeno intramolecular.**

**E=-970.20 Hartrees**

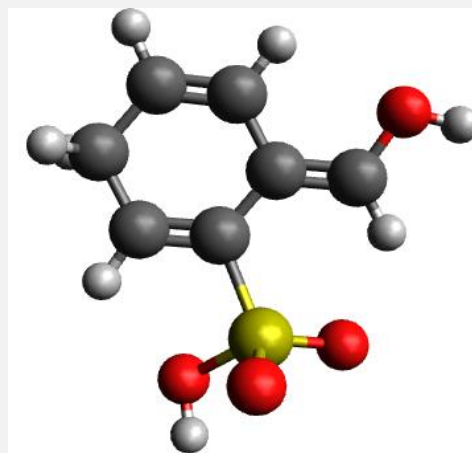


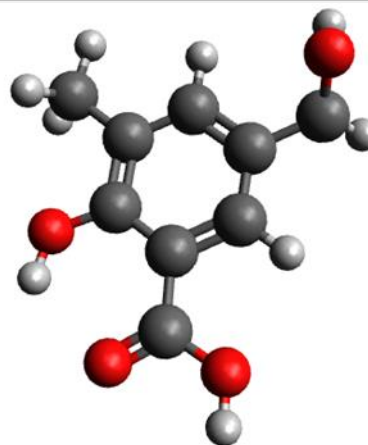
Tabla 10. Diferentes conformaciones de la especie etiquetada como anillo 2

### ANILLO 2

**Protonación de C1**

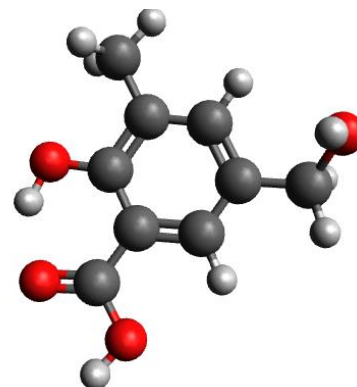
**Puente de Hidrógeno intramolecula**

**E=-648.50 Hartrees**



**Doble protonación de C1**  
**Puente de Hidrógeno intramolecular**

**E=-649.70 Hartrees**



**Doble protonación de C1**  
**Puente de Hidrógeno intramolecular**

**HF=-649.70 Hartrees**

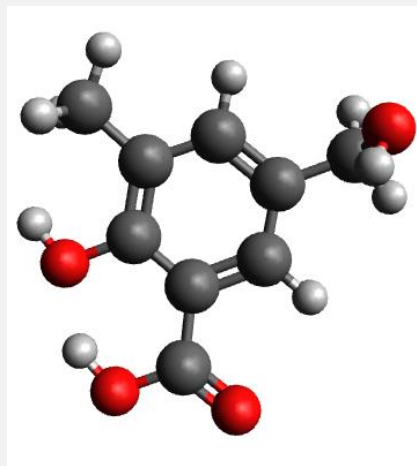


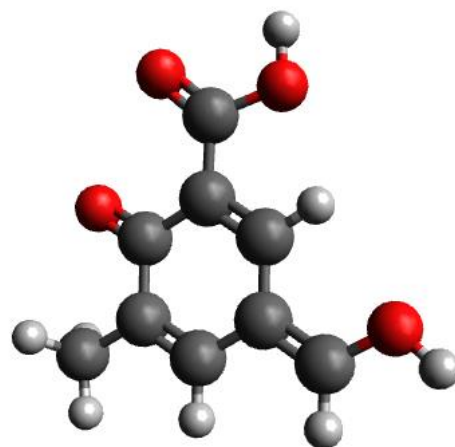


Tabla 11. Diferentes Conformaciones de a especie etiquetada como anillo 3

### ANILLO 3

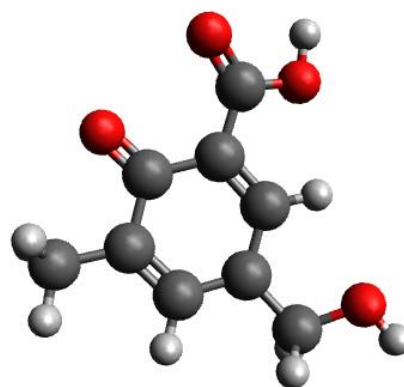
#### Protonación de C1

E=-648.45 Hartrees



#### Doble protonación de C1

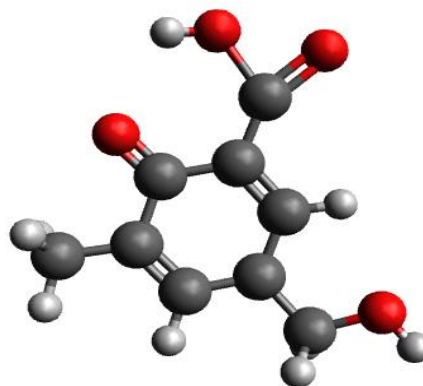
E=-649.04 Hartrees



**Protonación de C1**

**Puente de Hidrógeno intramolecular**

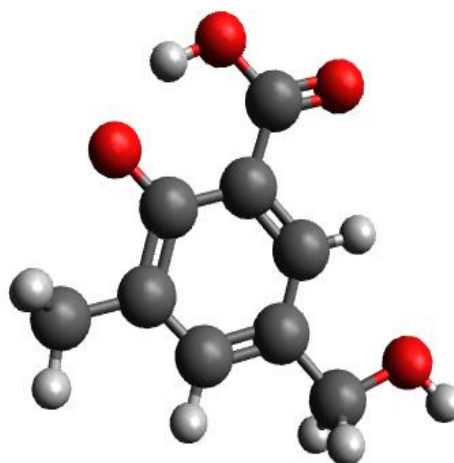
**E=-648.47 Hartrees**



**Doble protonación de C1**

**Puente de Hidrógeno intramolecular**

**E=-649.06 Hartrees**



### **Análisis de Resultados**

De las Tablas 9, 10 y 11, observamos que las posibles especies que podrían formarse por la adición del radical al C1, provocando el rompimiento de los dos enlaces restantes son estabilizadas por la protonación del C1 o bien del anillo, además de la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares que los hacen aún más estables. Lo que sugiere que los anillos no serán degradados fácilmente y por lo que el color del agua que contenga el colorante disminuirá o desaparecerá, pero los anillos aromáticos seguirán presentes.

## Conclusiones

Un estudio teórico ha sido llevado a cabo sobre la degradación del colorante Azul de eriocromo R iniciada por el radical  $\bullet\text{OH}$ .

Ha sido encontrado que una de las reacciones radicalarias como es la formación de aductos es posible que se lleve a cabo y que específicamente, la adición del radical ocurra en el carbono central, etiquetado como C1, que es el que une a los tres anillos aromáticos presentes en la molécula. Este aducto es el que muestra la energía de formación más baja, es decir el más estable y por lo tanto es el que se formara.

Al formarse el aducto, las distancias de enlace C-C se alarga, principalmente la de C1 – C10, lo que indica el debilitamiento de este enlace, por lo tanto el anillo que contiene al auxocromo se separara y el color que brinda el colorante disminuira y desaparecera posteriormente. Para este mecanismo se muestra el perfil de energía que va desde los reactivos, AER y radical  $\bullet\text{OH}$ , pasando por un estado de transición, la formación del aducto, AER(C1) – OH, un segundo estado de transición y finalmente los productos, AER-OH sin el anillo que contiene al auxocromo. Esta perdida del auxocromo del sistema de enlaces  $\pi$  corresponde con lo observado en otros colorantes, en los que experimentalmente se observa una disminución del color, pero no así de la demanda química de oxígeno.

Finamente, se propusieron otras posibles especies que pueden formarse durante la presencia de radicales  $\bullet\text{OH}$ , todas ellas pueden ser estabilizadas por puentes de hidrógeno intramoleculares.

Con la realización de este estudio se conoce un poco más de los procesos de degradación de moléculas orgánicas, en particular de colorantes mediante la acción de los radicales generados por los procesos de oxidación avanzada.

Este estudio nos ayuda a conocer si será posible llegar a la mineralización de estas moléculas o bien, será necesario el acoplamiento de otros métodos de degradación, dando sustento a lo observado experimentalmente.

## **Bibliografía**

Broadbet, A.D. (2010) Colorimetry, Methods.

Camargo, V., Ortiz, E., Solis, H., Cortes-Romero, C. M., Loera-Serna, S., & Perez, C. J. (2014). Chemical Degradation of Indigo Potassium Tetrasulfonate Dye by Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Protection*, 5(13), 1342.

Cataldi, Z., Donnamaría, M. C., & Lage, F. J. (2009). Didáctica de la química y TICs: Laboratorios virtuales, modelos y simulaciones como agentes de motivación y de cambio conceptual. In *IV Congreso de Tecnología en Educación y Educación en Tecnología*.

Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) 2017.

Cuevas, G. Cortés, F. (2003) Introducción a la química Computacional. Fondo de Cultura Económica.

Cjuno, J., & Arroyo, H. J. (2003). La química teórica y la química cuántica computacional. *Boletín CSI*, 48, 16-19.

Cruz Rivera Marisela (2018) Proyecto de integración de Licenciatura Estudios Teóricos de estabilidad y reactividad del colorante azul de eriocromo R.

De la Vega, J. M. G. (2015). La Química Computacional como herramienta de la Química Experimental. *Encuentro con la Química*, 44.

Frisch, M.J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... & Nakatsuji, H. (2009). Gaussian 09; Gaussian, Inc. *Wallingford, CT*, 32, 5648-5652.

Galano, A. (2013). Estrés oxidativo, radicales libres, antioxidantes y... ¿Química Computacional?

Gómez Chávez Marina Violeta (2014) Tesis de Maestría Degradación del Índigo usando Procesos combinados de Oxidación Avanzada.

Gómez, L., Urkiaga, A., Gutiérrez, M., & Fuentes, L. D. L. (2000). Tratamiento de Aguas Residuales-Fotooxidación de veridos químicos. *Ingeniería Química-Madrid*, 32(371), 211-216.

Hirshfeld, F.L. (1977) Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica Chemical acta*, 44(2),129-138.

INEGI Instituto Nacional de Estadística y Geografía (2017) La industria Textil y del Vestido en México. Serie estadísticas sectoriales número 23.

Jaramillo C.A y Taborda (2006) La fotocatalisis: aspectos fundamentales para la degradación de colorantes *Revista Universidad de Caldas*, 77-88.

Jiao, X., Yu, H., Kong, Q., Luo, Y., Chen, Q. y Qu, J. (2014). Estudios mecanicistas teóricos sobre la degradación de la alizarina R amarilla iniciada por el radical hidroxilo. *Revista de Química Orgánica Física*, 27 (6), 519-526.

Levine, I. N. (2001). *Química cuántica*. Pearson educación.

Lewars, EG (2011). El concepto de la superficie de energía potencial. *Química Computacional*.

Mansilla H. D., Lizama C., Guitarra A., Rodríguez. J., (2011) Tratamiento de residuos líquidos de la industria celulosa y textil, elaborado por la red CYTED VII-G, capítulo 13 M.Blesa Editor Buenos Aires.

Martínez-Huitle, CA, y Panizza, M. (2018). Oxidación electroquímica de contaminantes orgánicos para el tratamiento de aguas residuales. *Opinión actual en electroquímica*, 11, 62-71.

Megregian, S. (1954). Determinación rápida espectrofotométrica de fluoruro con zirconio-eriocromo cianina R Iago. *Química analítica* , 26 (7), 1161-1166.

Morales Trejo Athalia Isabel (2019) Proyecto de integración Terminal Licenciatura Degradación del Colorante Alizarina Azul-Negro B Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Ciudad de México.

Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996.

Ramachandran, KI, Deepa, G. y Namboori, K. (2008). *Química computacional y modelado molecular: principios y aplicaciones*. Springer Science & Business Media.

Sax, A.F. (2008) Computational Chemistry techniques: covering orders of magnitude in space, time, and accuracy. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 139(4), 299-308.

Solís, C. H. E., (2012) Degradación de índigo mediante procesos avanzados de oxidación: Tesis Doctoral, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco Ciudad de México.

Suárez, D. (2012). Objetivos y características de la química computacional y su aplicación al estudio de los materiales de carbono.

Supaka, N., Juntongjin, K., Damronglerd, S., Delia, M. L., & Strehaiano, P. (2004). Microbial decolorization of reactive azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system. *Chemical Engineering Journal*, 99(2), 169-176.

Schuster, W. J., & Parrao, L. (2001). The Atmospheric Extinction of San Pedro Mártir WJ Schuster & L. Parrao. *Revista Mexicana de Astronomía y Astrofísica*, 37(2), 187-200.

Vázquez, J. C., Rodríguez, S. M., & Alba, A. R. F. (2003). *Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar*. CIEMAT.

Velarde, E. y Gonzales A. (1996) El color y su constitución química. *Revista de Química*.10 (2)