



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Evaluación de óxidos de
tungsteno para la degradación
fotocatalítica de compuestos
orgánicos presentes en aguas de
proceso en mina**

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniero de Minas y Metalurgista

P R E S E N T A

Jesús Espinosa Romero

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Carlos Mauricio Maldonado Domínguez



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2025



**PROTESTA UNIVERSITARIA DE INTEGRIDAD Y
HONESTIDAD ACADÉMICA Y PROFESIONAL
(Titulación con trabajo escrito)**



De conformidad con lo dispuesto en los artículos 87, fracción V, del Estatuto General, 68, primer párrafo, del Reglamento General de Estudios Universitarios y 26, fracción I, y 35 del Reglamento General de Exámenes, me comprometo en todo tiempo a honrar a la institución y a cumplir con los principios establecidos en el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente con los de integridad y honestidad académica.

De acuerdo con lo anterior, manifiesto que el trabajo escrito titulado EVALUACION DE OXIDOS DE TUNGSTENO PARA LA DEGRADACION FOTOCATALITICA DE COMPUESTOS ORGANICOS PRESENTES EN AGUAS DE PROCESO EN MINA que presenté para obtener el título de INGENIERO DE MINAS Y METALURGISTA es original, de mi autoría y lo realicé con el rigor metodológico exigido por mi Entidad Académica, citando las fuentes de ideas, textos, imágenes, gráficos u otro tipo de obras empleadas para su desarrollo.

En consecuencia, acepto que la falta de cumplimiento de las disposiciones reglamentarias y normativas de la Universidad, en particular las ya referidas en el Código de Ética, llevará a la nulidad de los actos de carácter académico administrativo del proceso de titulación.



JESÚS ESPINOSA ROMERO
Número de cuenta: 419048114

*“Solo los libros sacarán
de la barbarie a este país”.*

- José Vasconcelos -

DEDICATORIAS

A mi madre, **Senayda Romero Ramos**, por ser el pilar de mi vida y la persona que me motiva a siempre dar lo mejor de mí. Ni siendo la mejor versión de mí, llegaría a ser la mitad de lo que eres tú. Perdóname por no ser el mejor hijo. Te amo con todo mi ser. Gracias por ser la mejor mamá del mundo, por darme la fortuna de compartir la vida contigo, de aprender de ti y nunca dejarme solo.

A mis hermanos **Erika, Rocío, José, Omar**, y a **mis sobrinos**, por hacer mi vida maravillosa. Todo lo que hago es por ustedes, son mi orgullo y mi mayor inspiración, siempre voy a estar para ustedes, gracias por ser mi familia, los amo.

A **Marco Antonio López, Andrea Meraz, Luis Alvarado, Ana Gabriela Fuentes, Alejandro Patiño, Ángela Pineda, Alejandro González, Kimberly Cruz y Gisela Dorantes**. Gracias por hacer de la universidad la mejor etapa de mi vida, y siempre estar para mí, estoy muy orgulloso de ustedes. Nos esperan muchos éxitos más.

A mi piquito, gracias por regalarme los momentos más maravillosos de mi vida, por estar cuando siempre te necesito, por hacerme mejor persona y creer en mí, este triunfo también es tuyo. Y aunque la vida es muy corta en comparación con la bastedad del universo, espero que estemos juntos en todas y cada una de las infinitas realidades del universo. **Te amo, Ximena.**

AGRADECIMIENTOS.

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, y a la **Facultad de Ingeniería**, gracias por ser la institución que formó mi conciencia crítica y profesional, por ser mi hogar, y por enseñarme que la ciencia es lo más hermoso del universo, y que siempre debe destinarse para el bien del pueblo de México. Por mi raza hablará el espíritu.

Al **programa de becas para proyectos de investigación para la UNAM 2024-2025**, cuyos recursos fueron de importante ayuda para el desarrollo de esta investigación.

Al amable financiamiento recibido por el **Proyecto PAPIIT IA201024 "Síntesis de Compuestos Bioactivos Empleando Técnicas de Funcionalización Tardía y Fotocatálisis"**.

Al financiamiento del **programa PAIP, con clave 5000 9220**, gracias por el voto de confianza a mi proyecto.

Al **programa de Supercómputo UNAM, proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-462**, sin sus recursos jamás hubiera podido realizar esta investigación.

Al **Departamento de Química Orgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM**, en especial a mi amado laboratorio 223, gracias por abrirme las puertas de sus instalaciones, por todos los recursos económicos e intelectuales, por creer en este proyecto, por alimentar mi curiosidad en gran medida y por darme la tan anhelada libertad de espíritu e intelecto que siempre busque.

Al **Dr. Carlos Mauricio Maldonado Domínguez** y a la **Dra. Geraldine Lizbeth Castro Herrera**, no solo por ser mis mentores, sino también por ser de mis mejores amigos y unos excelentes resonadores para mis ideas más locas, gracias por enseñarme tanto y ser una brújula en mi vida, siempre los voy a admirar como científicos y como personas. Los quiero.

A mis sinodales, **El Dr. José Gustavo Ávila Zárraga**, **el M.C. José de Jesús Huevo Casillas**, **el Dr. Luis Demetrio Miranda Gutiérrez** y **el Dr. Dandy Calla Choque**, gracias por sus valiosas recomendaciones a mi trabajo, los admiro mucho a cada uno de ustedes.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS.....	4
ÍNDICE DE FIGURAS.	5
INTRODUCCIÓN.....	8
MARCO TEÓRICO.....	11
Generalidades de los xantatos.	11
Síntesis de xantatos.	11
Tipos de xantatos.	12
Toxicidad de los xantatos.....	14
Seguridad en el manejo de xantatos.....	14
Propiedades y estabilidad de los xantatos.	14
Presentación y propiedades físicas.....	14
Propiedades químicas de los xantatos.	14
Estabilidad frente a pH y temperatura.	15
Contaminación del agua generada por xantatos.	15
Ciclo y persistencia de los xantatos en aguas de procesos.	16
Impactos en la calidad del agua de proceso en mina.	16
Problemas asociados a la acumulación de xantatos en los circuitos metalúrgicos.....	17
Métodos de remoción y tratamientos de xantatos en disolución.	18
Adsorción física.	19
Coagulación con flóculos.	19
Procesos de oxidación avanzada (POAs).	19
Fundamentos de la fotocatalisis.....	22
Definición de la fotocatalisis.....	22
Mecanismo general de la fotocatalisis.	23
Condiciones que afectan la fotocatalisis.....	24
Los óxidos de tungsteno (<i>WnOm</i>).	26
Propiedades ópticas y electrónicas de los óxidos de tungsteno.....	26
Propiedades y aplicaciones del decatungstato.	27
Aplicaciones del decatungstato.....	28
Investigaciones recientes sobre el decatungstato.....	29

Modelado computacional de reacciones químicas.....	29
Introducción al modelado computacional en fotocatalisis.....	30
Fundamentos teóricos en química computacional.....	31
Métodos computacionales para reacciones orgánicas.....	33
Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).	34
METODOLOGÍA.....	36
Metodología experimental.....	36
Síntesis del decatungstato de sodio $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$	38
Caracterización de los xantatos y el decatungstato.....	39
Experimentación cualitativa (Experimentos Aurora).	57
Preparación de las disoluciones de xantatos.....	58
Experimentos de fotocatalisis con óxidos de tungsteno (Experimentos Diana).....	60
Metodología teórico-computacional.....	61
Interacción fotocatalizador-molécula.....	62
Mecanismos de reacción fotoquímicos para la degradación de compuestos.	63
Planteamiento de superficies de energía potencial de cada mecanismo.....	67
Cálculo de estados de transición (TS).	68
Corrección de <i>tunneling</i> cuántico en reacciones HAT: Selección del método de Wigner.	69
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	71
Resultados experimentales.....	71
Resultados de los experimentos Aurora o sin fotocatalizador.....	71
Resultados de los experimentos Diana o con fotocatalizador.....	85
Discusión sobre la degradación de xantatos en condiciones experimentales	96
Resultados teóricos-computacionales.....	96
Optimización de geometrías moleculares empleando DFT.....	96
Resultados del análisis de especies intermediarias y selección del mecanismo de reacción favorecido.....	102
Búsqueda del estado de transición mediante escaneo del PES (SEP, Surface Energy Profile).	126
Cálculo de estados de transición (Transitions State).	129
Cálculo de coordenadas intrínsecas de reacción (IRC).....	133

Factores de corrección de tunneling cuántico: Cuantificación mediante el método de Wigner.	134
Discusión sobre la degradación de xantatos en los modelos teóricos-computacionales.....	136
Comparación entre datos experimentales y teóricos.....	137
Discusión sobre viabilidad y aplicación directa en la operación minera (de lo micro a lo macro).	138
CONCLUSIONES.	141
Recomendaciones y perspectivas.	142
BIBLIOGRAFÍA	144

ÍNDICE DE TABLAS.

TABLA 1. RELACIÓN DE LOS REACTIVOS UTILIZADOS DURANTE LA INVESTIGACIÓN, SU TIPO Y RESPECTIVA CLAVE ASIGNADA DENTRO DEL LABORATORIO 223.....	37
TABLA 2. MASA DE LAS ESPECIES OBTENIDAS DURANTE EL PROCESO DE PURIFICACIÓN DEL JER-01-XEP-C.....	37
TABLA 3. CONCENTRACIONES DE $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ PARA CARACTERIZACIÓN POR UV-VIS.....	41
TABLA 4. VALORES DE CONCENTRACIÓN Y ABSORBANCIAS PARA CALCULAR EL COEFICIENTE DE EXTINCIÓN DEL $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$	43
TABLA 5. VALORES DE ABSORBANCIA EN EL MÁXIMO TEÓRICO REPORTADO EN LA LITERATURA.....	44
TABLA 6. CONCENTRACIONES DE LAS MUESTRAS JER-01-XEP-P Y JER-01-XEP-SA PARA SU CARACTERIZACIÓN POR UV/Vis.	45
TABLA 7. VALORES DE CONCENTRACIÓN Y ABSORBANCIAS PARA CALCULAR EL COEFICIENTE DE EXTINCIÓN DEL COMPUESTO JER-01-XEP-P.....	47
TABLA 8. VALORES DE CONCENTRACIÓN Y ABSORBANCIAS PARA CALCULAR EL COEFICIENTE DE EXTINCIÓN DEL COMPUESTO JER-01-XEP-SA.....	48
TABLA 9. VALORES DE CONCENTRACIÓN Y ABSORBANCIAS PARA CALCULAR EL COEFICIENTE DE EXTINCIÓN DEL COMPUESTO JER-01-XIP-SA.....	51
TABLA 10. COMPARACIÓN ENTRE LOS CUATRO PRINCIPALES MECANISMOS DE REACCIÓN FOTOQUÍMICA PARA LA DEGRADACIÓN DE XANTATOS.....	66
TABLA 11. RELACIÓN DE CONCENTRACIÓN [M] CALCULADA, ABSORBANCIA (ABS) Y TIEMPO DEL COMPUESTO JER-01- XEP-P EN EL EXPERIMENTO AURORA 1.....	75
TABLA 12. RELACIÓN DE CONCENTRACIÓN [M] CALCULADA, ABSORBANCIA (ABS) Y TIEMPO DEL COMPUESTO JER-01- XEP-P EN EL EXPERIMENTO AURORA 2.....	82
TABLA 13. RELACIÓN DE CONCENTRACIÓN [M] CALCULADA, ABSORBANCIA (ABS) Y TIEMPO DEL COMPUESTO JER-01- XEP-P EN EL EXPERIMENTO DIANA 0.....	88
TABLA 14. RELACIÓN DE CONCENTRACIÓN [M] CALCULADA, ABSORBANCIA (ABS) Y TIEMPO DEL COMPUESTO JER-01- XEP-P EN EL EXPERIMENTO DIANA 1.....	92
TABLA 15. RELACIÓN DE CONCENTRACIÓN [M] CALCULADA, ABSORBANCIA (ABS) Y TIEMPO DEL COMPUESTO JER-01- XIP-SA EN EL EXPERIMENTO DIANA 2.....	95
TABLA 16. TABLA RESUMEN DE CÁLCULO DE GAUSSIAN PARA EL COMPUESTO $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ SINGULETE.....	96
TABLA 17. TABLA RESUMEN DE CÁLCULO DE GAUSSIAN PARA EL ION XANTATO DE ETILO.....	97
TABLA 18. RELACIÓN DE ESPECIES, MULTIPLICIDAD, CARGA Y ENERGÍAS.....	97
TABLA 19. VALORES DE ENERGÍA Y DISTANCIA DE LOS SCAN (AMBOS SENTIDOS) EN DONDE SE INDICA EL VALOR DONDE SE IDENTIFICÓ EL ESTADO DE TRANSICIÓN.....	127
TABLA 20. RELACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE LAS CARGAS DE MULLIKEN PARA LOS SISTEMAS XANTATO-DECATUNGSTATO PARA LOS MECANISMOS HAT, HT Y PT.....	129
TABLA 21. RELACIÓN DE SISTEMA, FRECUENCIAS E INFRARROJO PARA LAS REACCIONES POR MECANISMO HAT.....	131
TABLA 22. RELACIÓN DE SISTEMA, FRECUENCIAS E INFRARROJO PARA LAS REACCIONES POR MECANISMO HT.....	131
TABLA 23. RELACIÓN DE SISTEMA, FRECUENCIAS E INFRARROJO PARA LAS REACCIONES POR MECANISMO PT.....	131
TABLA 24. TABLA DONDE SE REGISTRAN LOS PARÁMETROS DE TS PARA LAS REACCIONES VÍA HAT PARA LOS TRES SISTEMAS.....	134
TABLA 25. CÁLCULO DE FACTORES DE TUNNELING CUÁNTICO PARA LOS TRES SISTEMAS ESTUDIADOS POR MECANISMOS HAT, HT Y PT.....	135
TABLA 26. CÁLCULO DEL FACTOR DE TUNNELING SOBRE NUESTROS MECANISMOS.....	136
TABLA 27. RELACIÓN DE ENERGÍAS DE CADA SISTEMA Y MECANISMO PARA LA SELECCIÓN DEL MECANISMO ENERGÉTICO MÁS FAVORECIDO.....	137

ÍNDICE DE FIGURAS.

FIGURA 1. ESQUEMA GENERAL DE LOS XANTATOS DE O-ALQUIL Y DE O-ARILO. EL GRUPO DITIOCARBONATO (-OCS ₂) SE MUESTRA EN COLOR AZUL.	11
FIGURA 2. PROCEDIMIENTO ESTÁNDAR PARA LA SÍNTESIS DE XANTATOS. EN EL PRIMER PASO SE GENERA UN ALCÓXIDO CON UN ALCOHOL Y UNA BASE FUERTE; EN EL SEGUNDO, LA ADICIÓN DEL ALCÓXIDO AL CS ₂ GENERA LA SAL DE XANTATO OBTENIDO. 12	
FIGURA 3 A). SE MUESTRA EL XANTATO DE ETILO, CON UN GRUPO ALIFÁTICO EN COLOR AZUL. B) SE MUESTRA EL XANTATO DE FENILO CON UN GRUPO AROMÁTICO EN COLOR AZUL.	12
FIGURA 4. XANTATO DE AMILO DE POTASIO (PAX).	12
FIGURA 5. XANTATO DE ETILO SÓDICO (SEX).	13
FIGURA 6. XANTATO ISOPROPÍLICO DE SODIO (SIPX).	13
FIGURA 7. ESTRUCTURA DE UN DIXANTÓGENO.	17
FIGURA 8. DIAGRAMA DE FLUJO GENERAL DEL USO DEL AGUA EN LA INDUSTRIA MINERA (RAO Y FINCH, 1988).	18
FIGURA 9. MECANISMO FOTOCATALÍTICO MOLECULAR.	21
FIGURA 10. ESQUEMA DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO EN UNA PARTÍCULA DE SEMICONDUCTOR EN QUE SE ILUSTRAN LOS DIFERENTES PROCESOS QUE LLEVAN A LA CREACIÓN DE ESPECIES REACTIVAS (•OH Y O ₂ •).	22
FIGURA 11. REACCIONES DEL DECATUNGSTATO CON DIFERENTES COMPUESTOS ORGÁNICOS.	28
FIGURA 12. MOLÉCULA DE DECATUNGSTATO DE SODIO.	29
FIGURA 13. SÓLIDOS DE DECATUNGSTATO DE SODIO.	39
FIGURA 14. FOTOGRAFÍA DEL ESPECTROFOTÓMETRO EVOLUTION 220 UV-VISIBLE DE LA MARCA THERMO SCIENTIFIC.	40
FIGURA 15. GRÁFICA ABSORBANCIA VS LONGITUD DE ONDA DEL NA ₄ [W ₁₀ O ₃₂] EN EL INTERVALO (200-450 NM).....	42
FIGURA 16. GRÁFICA ABSORBANCIA VS LONGITUD DE ONDA DEL NA ₄ [W ₁₀ O ₃₂] EN EL INTERVALO (290-360 NM).....	42
FIGURA 17. GRAFICA ABSORBANCIA VS CONCENTRACIÓN DEL NA ₄ [W ₁₀ O ₃₂].....	44
FIGURA 18. GRAFICA ABSORBANCIA MÁXIMA TEÓRICA VS CONCENTRACIÓN DEL NA ₄ [W ₁₀ O ₃₂].....	45
FIGURA 19. GRÁFICA ABSORBANCIA VS LONGITUD DE ONDA DEL JER-01-XEP-P EN EL INTERVALO (190-600 NM). ...	46
FIGURA 20. GRÁFICA ABSORBANCIA VS LONGITUD DE ONDA DEL JER--01-XEP-P EN EL INTERVALO (250-350 NM)...	46
FIGURA 21. GRAFICA DE ABSORBANCIA VS CONCENTRACIÓN DE LA MUESTRA JER-01-XEP-P.....	47
FIGURA 22. GRÁFICA DE ABSORBANCIA VS LONGITUD DE ONDA DEL JER-01-XEP-SA EN EL RANGO (190-400 NM)....	48
FIGURA 23. GRAFICA ABSORBANCIA VS CONCENTRACIÓN DE LA MUESTRA JER-01-XEP-SA.....	49
FIGURA 24. ESPECTRO UV-VIS COMPARATIVO ENTRE EL REACTIVO JER-01-XEP-C, EL PRODUCTO JER-01-XEP-P Y EL PRODUCTO COMERCIAL JER-01-XEP-SA.....	50
FIGURA 25. GRAFICA ABSORBANCIA VS CONCENTRACIÓN DE LA MUESTRA JER-01-XIP-SA.....	51
FIGURA 26. ESPECTRO ABSORCIÓN UV-VIS DE LA MUESTRA JER-01-XIP-SA (XANTATO ISOPROPILO DE POTASIO).	52
FIGURA 27. ESPECTRÓMETRO DE RMN SPINSOLVE 80 CARBON, DE LA MARCA MAGRITEK.	53
FIGURA 28. ESPECTRO RMN DEL COMPUESTO JER-01-XEP-SA DONDE SE OBSERVAN LAS INTEGRALES DE LAS SEÑALES PRESENTES EN LA MUESTRA.....	54
FIGURA 29. ESPECTRO RMN DEL COMPUESTO JER-01-XEP-SA DONDE SE OBSERVAN LAS INTEGRALES DE LAS SEÑALES PRESENTES EN LA MUESTRA.....	55
FIGURA 30. ESPECTROS DE COMPARACIÓN EN DONDE SE SUPERPONEN LA SEÑAL DEL COMPUESTO JER-01-XEP-SA (AZUL INTENSO) CONTRA LA SEÑAL DEL COMPUESTO JER-01-XEP-P (AZUL CLARO).....	56
FIGURA 31. SEÑAL RMN DEL ION [W ₁₀ O ₃₂] ⁴⁻ EN MeCN DEUTERADO.	57
FIGURA 32. ESTRUCTURA ORBITAL DEL ESTADO SINGULETE (IZQUIERDA) Y TRIPLETE (DERECHA) DEL [W ₁₀ O ₃₂] ⁴⁻	62
FIGURA 33. EJEMPLO DE MECANISMO HAT ENTRE EL [W ₁₀ O ₃₂] ⁴⁻ Y EL XANTATO ETILO, PARA DAR LUGAR A [W ₁₀ O ₃₂ H] ⁴⁻ (DOBLETE) Y AL RADICAL 1-(CARBODITIOATOXI)ETILO.....	63
FIGURA 34. EJEMPLO DE MECANISMO SET ENTRE EL [W ₁₀ O ₃₂] ⁴⁻ Y EL XANTATO METÁLICO, PARA DAR LUGAR A [W ₁₀ O ₃₂] ⁵⁻ (DOBLETE) Y AL RADICAL •+.....	64
FIGURA 35. EJEMPLO DE MECANISMO HT ENTRE EL [W ₁₀ O ₃₂] ⁴⁻ Y EL XANTATO DE ETILO, PARA DAR LUGAR A [W ₁₀ O ₃₂] ⁵⁻ (DOBLETE) Y AL CARBOCACIÓN A-O.....	65

FIGURA 36. EJEMPLO DE MECANISMO PT ENTRE EL $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ Y EL XANTATO DE ETILO, PARA DAR LUGAR A $[W_{10}O_{32}H]^{3-}$ (SINGULETE) Y AL CARBANIÓN A-O.....	66
FIGURA 37. PARÁBOLAS DE MARCUS PARA TRANSFERENCIA DE CARGA: REGIÓN NORMAL (A LA IZQUIERDA) E INVERTIDA (A LA DERECHA) (HAN ET AL., 2021).....	68
FIGURA 38. ESPECTRO UV-VIS DE DEGRADACIÓN DEL REACTIVO JER-01-XEP-P DURANTE EL EXPERIMENTO AURORA 1 EN UN INTERVALO DE 80 MINUTOS IRRADIADO A UNA LONGITUD DE ONDA DE 310 NM.....	73
FIGURA 39. ESPECTRO UV-VIS DE DEGRADACIÓN DEL REACTIVO JER-01-XEP-P DURANTE EL EXPERIMENTO AURORA 1 EN EL INTERVALO 190-240 NM DURANTE 80 MINUTOS IRRADIADO A UNA LONGITUD DE ONDA DE 310 NM.....	73
FIGURA 40. ESPECTRO UV-VIS DE DEGRADACIÓN DEL REACTIVO JER-01-XEP-P DURANTE EL EXPERIMENTO AURORA 1 EN EL INTERVALO 280-320 NM DURANTE 80 MINUTOS IRRADIADO A UNA LONGITUD DE ONDA DE 310 NM.....	74
FIGURA 41. ESPECTRO UV-VIS DE DEGRADACIÓN DEL REACTIVO JER-01-XEP-P DURANTE EL EXPERIMENTO AURORA 1 EN EL INTERVALO 320-380 NM DURANTE 80 MINUTOS IRRADIADO A UNA LONGITUD DE ONDA DE 310 NM.....	74
FIGURA 42. RELACIÓN CONCENTRACIÓN [M] VS TIEMPO, PARA EL COMPUESTO JER-01-XEP-P EN EL EXPERIMENTO AURORA 1.....	76
FIGURA 43. GRÁFICA DE CÁLCULO DE LA CONSTANTE K PARA LA REACCIÓN DE PSEUDO PRIMERO ORDEN DEL EXPERIMENTO AURORA 1.	76
FIGURA 44. ESPECTRO UV-VIS DE DEGRADACIÓN DEL REACTIVO JER-01-XEP-P DURANTE EL EXPERIMENTO AURORA 2 EN UN INTERVALO DE 80 MINUTOS IRRADIADO A UNA LONGITUD DE ONDA DE 365 NM.....	79
FIGURA 45. ESPECTRO UV-VIS DE DEGRADACIÓN DEL REACTIVO JER-01-XEP-P DURANTE EL EXPERIMENTO AURORA 2 EN EL INTERVALO 190-240 NM DURANTE 80 MINUTOS IRRADIADO A UNA LONGITUD DE ONDA DE 365 NM.....	79
FIGURA 46. ESPECTRO UV-VIS DE DEGRADACIÓN DEL REACTIVO JER-01-XEP-P DURANTE EL EXPERIMENTO AURORA 2 EN EL INTERVALO 280-320 NM DURANTE 80 MINUTOS IRRADIADO A UNA LONGITUD DE ONDA DE 365 NM.....	80
FIGURA 47. ESPECTRO UV-VIS DE DEGRADACIÓN DEL REACTIVO JER-01-XEP-P DURANTE EL EXPERIMENTO AURORA 2 EN EL INTERVALO 320-380 NM DURANTE 80 MINUTOS IRRADIADO A UNA LONGITUD DE ONDA DE 365 NM.....	80
FIGURA 48. ESPECTRO UV-VIS DE DEGRADACIÓN DEL REACTIVO JER-01-XEP-P DURANTE EL EXPERIMENTO AURORA 2 EN EL INTERVALO 400-600 NM DURANTE 80 MINUTOS IRRADIADO A UNA LONGITUD DE ONDA DE 365 NM.....	81
FIGURA 49. RELACIÓN CONCENTRACIÓN [M] VS TIEMPO, PARA EL COMPUESTO JER-01-XEP-P EN EL EXPERIMENTO AURORA 2.....	82
FIGURA 50. GRÁFICA DE CÁLCULO DE LA CONSTANTE K PARA LA REACCIÓN DE PSEUDO PRIMERO ORDEN DEL EXPERIMENTO AURORA 2.	83
FIGURA 51. GRÁFICA DONDE SE COMPARAN LAS CINÉTICAS DEL EXPERIMENTO AURORA 1 Y AURORA 2.	84
FIGURA 52. ESPECTRO UV-VIS DE DEGRADACIÓN DEL REACTIVO JER-01-XEP-P DURANTE EL EXPERIMENTO DIANA 0 EN EL INTERVALO 190-240 NM DURANTE 80 MINUTOS IRRADIADO A UNA LONGITUD DE ONDA DE 365 NM.....	86
FIGURA 53. ESPECTRO UV-VIS DE DEGRADACIÓN DEL REACTIVO JER-01-XEP-P DURANTE EL EXPERIMENTO DIANA 0 EN EL INTERVALO 270-330 NM DURANTE 80 MINUTOS IRRADIADO A UNA LONGITUD DE ONDA DE 365 NM.....	86
FIGURA 54. ESPECTRO UV-VIS DE DEGRADACIÓN DEL REACTIVO JER-01-XEP-P DURANTE EL EXPERIMENTO DIANA 0 EN EL INTERVALO 330-700 NM DURANTE 80 MINUTOS IRRADIADO A UNA LONGITUD DE ONDA DE 365 NM.....	87
FIGURA 55. RELACIÓN CONCENTRACIÓN [M] VS TIEMPO, PARA EL COMPUESTO JER-01-XEP-P EN EL EXPERIMENTO DIANA 0.	88
FIGURA 56. CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD K PARA DIANA 0.....	89
FIGURA 57. ESPECTRO UV-VIS DE DEGRADACIÓN DEL REACTIVO JER-01-XEP-P DURANTE EL EXPERIMENTO DIANA 1 EN EL INTERVALO 220-340 NM DURANTE 60 MINUTOS IRRADIADO A UNA LONGITUD DE ONDA DE 365 NM.....	91
FIGURA 58. RELACIÓN CONCENTRACIÓN [M] VS TIEMPO, PARA EL COMPUESTO JER-01-XEP-P EN EL EXPERIMENTO DIANA 1.	92
FIGURA 59. CÁLCULO DE CONSTANTE DE VELOCIDAD K PARA DIANA 1.....	93
FIGURA 60. ESPECTRO UV-VIS DE DEGRADACIÓN DEL REACTIVO JER-01-XIP-SA DURANTE EL EXPERIMENTO DIANA 2 EN EL INTERVALO 220-340 NM DURANTE 60 MINUTOS IRRADIADO A UNA LONGITUD DE ONDA DE 365 NM.....	94

FIGURA 61. ILUSTRACIÓN 58. RELACIÓN CONCENTRACIÓN [M] VS TIEMPO, PARA EL COMPUESTO JER-01-XIP-SA EN EL EXPERIMENTO DIANA 2.....	95
FIGURA 62. CÁLCULO DE CONSTANTE DE VELOCIDAD K PARA DIANA 2.....	96
FIGURA 63. GEOMETRÍA OPTIMIZADA DEL COMPUESTO $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ SINGULETE.....	96
FIGURA 64. GEOMETRÍA OPTIMIZADA DEL ION XANTATO DE ETILO.....	97
FIGURA 65. CONFORMACIÓN DE MENOR ENERGÍA DEL XANTATO DE ETILO DONDE SE MUESTRA LA DISPOSICIÓN CENTRAL EN EL ENLACE C-C.....	98
FIGURA 67. PROYECCIÓN DE NEWMAN DEL XANTATO DE ETILO.....	99
FIGURA 66. PROYECCIÓN DE CABALLETE DEL XANTATO DE ETILO.....	99
FIGURA 68. SUPERFICIE DE DENSIDAD DE SPIN DE LA MOLÉCULA, MOSTRANDO LA POLARIZACIÓN ENTRE ELECTRONES ALFA (AZUL) Y BETA (VERDE) Y LOS SITIOS DE MAYOR REACTIVIDAD ELECTRÓNICA.	100
FIGURA 69. VISTA LATERAL DE LA DENSIDAD DE SPIN DEL DECATUNGSTATO DONDE SE OBSERVA LA POLARIZACIÓN DE LA DENSIDAD DE SPIN EN UNO DE LOS OXÍGENOS INTERIORES DE LA MOLÉCULA.....	101
ILUSTRACIÓN 70. VISTAS AXIALES DEL DECATUNGSTATO EN DONDE SE OBSERVA LA ACUMULACIÓN DE DENSIDAD DE SPIN EN UNO DE SUS POLOS AXIALES.....	102
FIGURA 71. REPRESENTACIÓN DE LOS PLANOS AXIAL (VERDE) Y ECUATORIAL (ROJO) EN LA MOLÉCULA DEL ION DECATUNGSTATO.....	104
FIGURA 72. SECUENCIA DE REACCIONES DESENCADENADAS POR UN PASO INICIAL HAT QUE SE INVESTIGARON EN ESTE TRABAJO.....	108
FIGURA 73. SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL DEL XANTATO ETILO DE POTASIO (XEP) PARA EL MECANISMO HAT.....	109
FIGURA 74. SECUENCIA DE REACCIONES DESENCADENADAS POR UN PASO INICIAL SET QUE SE INVESTIGARON EN ESTE TRABAJO.....	115
FIGURA 75. SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL DE LA MUESTRA XEP PARA EL MECANISMO SET.....	116
FIGURA 76. SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL DE LA MUESTRA XIP PARA EL MECANISMO SET.....	116
FIGURA 77. SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL DE LA MUESTRA XAP PARA EL MECANISMO SET.....	117
FIGURA 78. SECUENCIA DE REACCIONES DESENCADENADAS POR UN PASO INICIAL HT QUE SE INVESTIGARON EN ESTE TRABAJO.....	120
FIGURA 79. SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL DE LA MUESTRA XEP PARA EL MECANISMO HT.....	121
FIGURA 80. SECUENCIA DE REACCIONES DESENCADENADAS POR UN PASO INICIAL PT QUE SE INVESTIGARON EN ESTE TRABAJO.....	125
FIGURA 81. SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL DE LA MUESTRA XEP PARA EL MECANISMO PT.....	125
FIGURA 82. SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL PARA LA MUESTRA XEP POR MECANISMO HAT.....	127
FIGURA 83. COMPLEJO INICIAL O DE PRODUCTOS.....	132
FIGURA 84. ESTADO DE TRANSICIÓN (TS).....	132
FIGURA 85. COMPLEJO FINAL O DE PRODUCTOS.....	133
FIGURA 86. DIAGRAMA IRC PARA EL SISTEMA XANTATO DE ETILO-DECATUNGSTATO PARA LA REACCIÓN POR MECANISMO HAT.....	133
FIGURA 87. EVOLUCIÓN DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE DEGRADACIÓN DEL ANTIBIÓTICO SULFAMETAZINA (SMZ) EN FUNCIÓN DEL PH EN PRESENCIA DE DECATUNGSTATO ($[SMZ] = 27.8 \text{ mg/L}$, $[W_{10}O_{32}^{4-}] = 0.5 \text{ g/L}$, IRRADIACIÓN UVA/UVB-36 W) (EDAALA ET AL., 2023).....	139

INTRODUCCIÓN.

México se ubica entre las primeras 10 posiciones en la producción mundial de 17 minerales como la plata, la fluorita, sulfato de sodio, wollastonita, celestita, molibdeno, etc. (Secretaría de Economía, 2024), lo que nos indica que la industria minera es una de las actividades económicas más importantes del país, ya que esta industria representa el 2.05 por ciento del Producto Interno Bruto nacional (Secretaría de Economía, 2024) y hasta el 2021 registró 406,179 empleos directos (El Financiero, 2022). Sin embargo, la industria minero-metalúrgica también es protagonista de diversas controversias y desafíos ambientales, especialmente los que se relacionan con el agua (Téllez & Sánchez, 2022). Los recursos hídricos son fundamentales para el funcionamiento de cualquier operación minera, pues muchas operaciones de explotación o beneficio, requieren de agua para realizarse.

Las minas se pueden encontrar en diversos estados de la república mexicana, muchas en estados con sequía excepcional o extrema, como Sonora, Chihuahua, Sinaloa, Durango y Coahuila, cuya participación en la actividad minera es: 35.6%, 11.5%, <6.3%, 8.8% y 6.2% (Minería en Línea, 2022). En respuesta, el gobierno federal ha promulgado una nueva ley minera que endurece los permisos de extracción de agua (Calderón, 2023) y las industrias mineras trabajan en planes de recirculación de agua, de captación pluvial, de implementación de humedales y de transición hacia tecnologías que reduzcan su consumo de agua (iAgua 2021; Fluence Corporation, s/f).

Uno de los procesos mineros que disminuyen la calidad de agua debido al uso de reactivos como colectores, depresores, modificadores de pH, etc., es la flotación de minerales sulfurados, en la que un concentrado mineral se mezcla con diversos reactivos químicos mientras se agita vigorosamente y se bombea aire, produciendo burbujas. El mineral de interés se adhiere a las burbujas, y se derrama por los bordes de las celdas de flotación para su posterior recuperación.

Los reactivos más utilizados como colectores son los xantatos, que son sales alcalinas de ésteres del ácido xántico con fórmula $R-SCSO^{\cdot-}M^+$, donde R es una cadena hidrocarbonada. Los xantatos presentan una coloración blanca o amarilla y un olor peculiar por la presencia de

mercaptanos¹. Son solubles en agua, alcoholes, cetonas de bajo peso molecular y acetonitrilo e insolubles en hidrocarburos, éter y otros disolventes poco polares (Dundlenhov, 1980).

A pesar de la toxicidad que se le asocia a los xantatos (Villaverde, 2023), estos siguen siendo ampliamente usados en la minería, la agricultura, la industria papelera, etc. Se sabe que los xantatos son inestables, y que su descomposición genera disulfuro de carbono (CS_2), compuesto tóxico e inflamable, con riesgos potenciales para la salud y el medio ambiente (Elizondo et al., 2022). Una vez que los xantatos se encuentran disueltos en las aguas del proceso metalúrgico, basta una concentración de 1 mg/L para considerarlos potencialmente peligrosos para los organismos marinos y la salud humana (Elizondo Álvarez et al., 2022). Es por ello que se busca sustituir a los xantatos por productos más estables y menos dañinos, o bien, lograr su degradación de forma limpia y controlada. Algunas estrategias para la degradación de xantatos son: Flotación iónica por Aire Disuelto (FAD), Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs, Advanced Oxidation Processes), tratamiento biológico con bacterias sulfato-reductoras, y adsorción con materiales alternativos. Este trabajo se enfoca en los AOPs, en los que, se busca generar especies reactivas como los radicales², que oxiden rápidamente a moléculas orgánicas, degradándolas a otros compuestos menos tóxicos como el CO_2 .

Dentro de las AOPs, este trabajo se centra en la fotocatalisis. En una reacción fotocatalítica se emplea un material o compuesto llamado *fotocatalizador*, el cual absorbe fotones visibles o del ultravioleta UV y, pasa a un estado excitado (estado reactivo) capaz de generar radicales; son estas especies las que promoverán las reacciones redox para degradar el compuesto orgánico.

Un grupo de fotocatalizadores de interés son los óxidos de tungsteno (WnOm), compuestos por átomos de tungsteno y oxígeno, y con una alta estabilidad térmica y química. Estos han demostrado ser efectivos en la degradación de fármacos en aguas residuales, surgiendo como candidatos para el tratamiento de aguas de proceso en mina con presencia de xantatos (Ojo et al., 2022; Ali et al., 2023). A pesar de ello, su uso en el contexto minero no ha sido reportado.

¹ Los mercaptanos (tioles) son compuestos de azufre que tienen un olor fuerte y desagradable, la presencia de los mercaptanos se produce durante la descomposición de los xantatos.

² Los radicales son especies químicas que se forman a partir de la ruptura homolítica de un enlace, o mediante un proceso redox, y pueden tener uno o más electrones desapareados. Estos electrones son propensos a formar enlaces con otro átomo o molécula.

El objetivo de esta investigación es evaluar el potencial del tungstato de sodio, Na_2WO_4 , y del decatungstato de sodio, $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ para la degradación fotocatalítica de xantatos en disolución acuosa. Se analizarán las condiciones que afectan el proceso fotocatalítico, se cuantificará la degradación de los xantatos con técnicas analíticas. Para obtener una visión a escala molecular de los posibles mecanismos de degradación fotocatalítica y de su relevancia, se usará modelado químico cuántico computacional y se contrastará con los resultados experimentales obtenidos. Con este enfoque integral, esta investigación un busca contribuir a una minería sostenible y responsable con el medio ambiente, además de profundizar en el entendimiento de los xantatos como contaminantes moleculares y evaluar si los óxidos de tungsteno pueden ser utilizados de manera eficaz para la degradación fotocatalítica de xantatos en aguas de proceso en mina.

MARCO TEÓRICO.

Generalidades de los xantatos.

El término xantato proviene del griego «*xanthos*» que significa “amarillo”. Estos compuestos fueron sintetizados por primera vez en 1822 por el científico danés William C. Zeise (1789-1847), en 1923 Cornelius H. Keller descubrió que los xantatos son sustancias hidrofóbicas muy eficientes para la flotación de minerales que contienen sulfuros de metales de transición (como la pirita). Desde 1925 se usan en forma generalizada en la minería (Pavón, 2001). Además de su uso en minería, los xantatos son usados en otras industrias como la farmacéutica, en la producción de papel y celofán, en la vulcanización de caucho, e incluso como fungicidas e insecticidas.

Los xantatos son sales metálicas de los O-alquilésteres del ácido xántico, se caracterizan por un grupo funcional ditiocarbonato ($-\text{OCS}_2$, Figura 1) y se presentan comúnmente bajo la fórmula general ROCS_2M , en donde R es un grupo alquilo o arilo y M es comúnmente sodio o potasio. En forma estricta el término xantato se refiere a la parte aniónica de la sal, la cual está formada por el grupo funcional unido a una cadena alifática o aromática (Zamora, 2001).

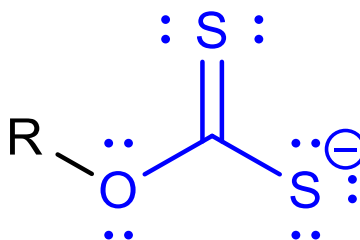


Figura 1. Esquema general de los xantatos de O-alquil y de O-arilo. El grupo ditiocarbonato ($-\text{OCS}_2$) se muestra en color azul.

Síntesis de xantatos.

El proceso más común para la síntesis de xantatos es mediante una reacción química entre un alcohol y el disulfuro de carbono (CS_2) en medio básico. Esta reacción ocurre en dos pasos (Figura 2): en el primero se produce un alcóxido (o alcoholato), a partir del alcohol en presencia de sosa o potasa, en el segundo, ocurre la adición del alcóxido al disulfuro de carbono (Gutz & Hidalgo, 1998). A este proceso se le conoce como *xantogénesis* y tiene como producto final las sales de xantatos.

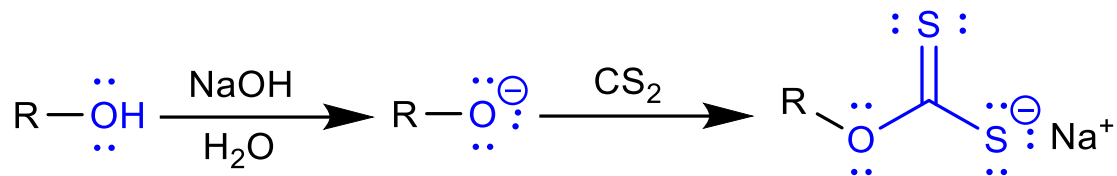


Figura 2. Procedimiento estándar para la síntesis de xantatos. En el primer paso se genera un alcóxido con un alcohol y una base fuerte; en el segundo, la adición del alcóxido al CS₂ genera la sal de xantato obtenido.

Tipos de xantatos.

Existen principalmente dos tipos de xantatos: los alifáticos y los aromáticos. En los alifáticos (Ilustración 3A), una cadena hidrocarbonada R del tipo alquílica, está conectada al grupo ditiocarbonato. En los aromáticos (Ilustración 3B), es un anillo aromático (como el benceno o derivados) el que se encuentra enlazado al grupo ditiocarbonato (Elizondo-Álvarez, 2021).

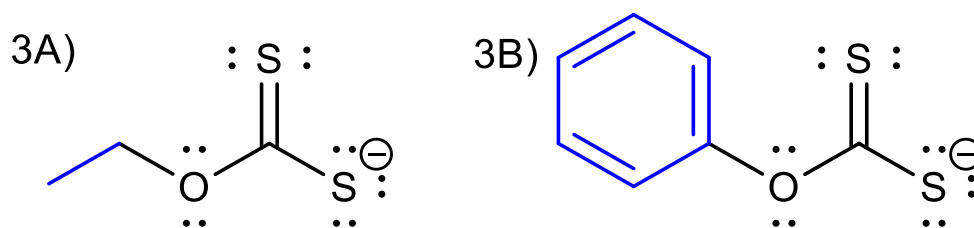


Figura 3 A). Se muestra el xantato de etilo, con un grupo alifático en color azul. B) Se muestra el xantato de fenilo con un grupo aromático en color azul.

A continuación, se describen tres de los principales xantatos utilizados en minería, todos ellos alifáticos.

1. **Xantato de amilo de potasio (PAX):** Se caracteriza por una alta hidrofobicidad, debido a su cadena de cinco carbono (Figura 4). Es un colector eficiente en la flotación de sulfuros de cobre (calcocita, CuS₂), plomo (galena, PbS₂) y níquel (pentlandita, (Ni,Fe)₉S₈).

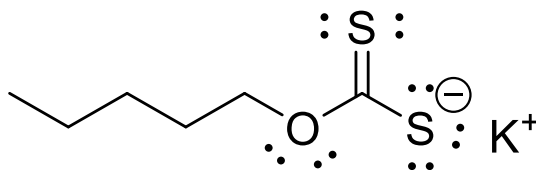


Figura 4. Xantato de amilo de potasio (PAX).

2. **Xantato de etilo sódico (SEX):** Uno de los xantatos más usados debido a su buena solubilidad y rápida adsorción. Su cadena de etilo (Figura 5) permite una buena selectividad en los procesos de flotación. Sin embargo, debido a su menor hidrofobicidad en comparación con otros xantatos de cadena más larga, a menudo se emplea en combinación con otros colectores cuando se requiere una mayor eficiencia.

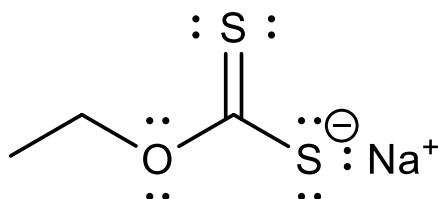


Figura 5. Xantato de etilo sódico (SEX)

3. **Xantato isopropilo de sodio (SIPX):** Se caracteriza por su alta selectividad en la flotación de minerales sulfurados en mezclas de minerales complejos. Su cadena de tres carbonos (Figura 6) le permite una adsorción relativamente rápida y selectiva, aunque es menos hidrofóbico que el xantato de amilo. Esto lo hace preferible en procesos donde se necesita selectividad sin una espuma demasiado estable.

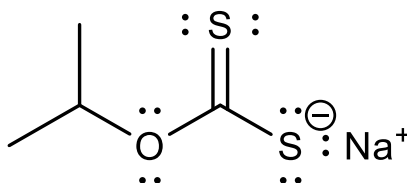


Figura 6. Xantato isopropílico de sodio (SIPX).

También se pueden llevar a cabo reacciones redox, en donde los xantatos actúan como agentes reductores, formando radicales. Reacciones ácido-base, donde el xantato actúa como base de Lewis (donador de un par de electrones) o base de Brønsted-Lowry (aceptor de H^+), debido a los pares de electrones no enlazantes de los átomos de azufre presentes en el grupo funcional ditiocarbonato.

Además, cuando hay presencia de oxígeno (O_2), los xantatos están más expuestos a sufrir procesos de oxidación que ocurren en sus átomos de azufre, lo que puede llevar a la formación de

dixantógenos, e incluso puede generar otros subproductos como disulfuro de carbono, sulfuros, sulfitos y sulfatos, dependiendo de las condiciones ambientales y químicas (Pavón, 2001; Zamora, 2001). Además, los carbonatos derivados de la oxidación, hidrolisis o degradación de los xantatos (derivados del ácido carbónico) pueden actuar como amortiguadores (buffers) de pH en la disolución y modificar la estabilidad química de los propios xantatos.

Toxicidad de los xantatos.

Los xantatos presentan toxicidad significativa para ecosistemas acuáticos y humanos, especialmente en contextos mineros. Su vida media en aguas es aproximadamente cuatro días, dependiendo de la temperatura y el pH (Boening, 1998). Al disolverse, forman complejos hidrofóbicos con metales en disolución presentes en aguas residuales, facilitando su absorción en peces y afectando la entrada de oxígeno y luz (Block & Glynn, 1992; Beeson, 1999). Esto provoca estrés hídrico, reducción de clorofila en algas, disminución del oxígeno disuelto y pérdida de fitoplancton, afectando gravemente los ecosistemas acuáticos (Xu, 1991).

Seguridad en el manejo de xantatos.

Los xantatos y sus productos de descomposición, como el disulfuro de carbono, son tóxicos e irritantes. Su exposición puede causar desde irritación dérmica y ocular, hasta efectos gastrointestinales (RENASA, 2019). Se recomienda el uso de equipo de protección personal (guantes, mascarillas, gafas y bata de algodón), así como consultar las hojas de seguridad antes de manipularlos.

Propiedades y estabilidad de los xantatos.

Presentación y propiedades físicas.

Los xantatos se comercializan como sólidos (polvo o pellets) o en disolución. En minería se prefieren en forma de pellets por su mayor resistencia a la humedad, oxidación y facilidad de manejo.

Propiedades químicas de los xantatos.

- **Reacciones ácido-base.**

Los xantatos muestran acidez moderada ($pK_a \approx 1.6-1.7$ para el etil xantato), y su acidez disminuye con cadenas alquílicas más largas. Su eficacia en procesos como la flotación de minerales depende críticamente del pH, siendo más activos en medios neutros a básicos.

- **Hidrólisis.**

En contacto con agua, los xantatos pueden hidrolizarse, especialmente en medio ácido, generando disulfuro de carbono y alcoholes. Este proceso afecta su estabilidad y desempeño, así como su impacto ambiental.

- **Oxidación.**

Los xantatos se oxidan fácilmente formando productos como dixantógenos, con propiedades distintas. Esta transformación puede ser espontánea o inducida por iones metálicos, y tiene implicaciones tanto industriales como ambientales.

Estabilidad frente a pH y temperatura.

La estabilidad de los xantatos disminuye en medios ácidos ($\text{pH} < 6$), donde su degradación produce CS_2 y alcohol. Son más estables en pH básicos, donde su descomposición es más lenta. A pH 6.5, el 75% se degrada en 8 días, mientras que a pH 10.8 solo un 25%. La temperatura también influye: a altas temperaturas y bajas concentraciones de oxígeno (pirolisis), se generan productos como tioles, aldehídos, y compuestos sulfurosos, determinados por cromatografía de gases.

Contaminación del agua generada por xantatos.

La contaminación del agua derivada del uso de xantatos en la industria minera ha ganado gran relevancia en los últimos años, causando preocupación sobre los daños severos e irreversibles que se pueden generar en el recurso hídrico. La presencia de xantatos en los cuerpos de agua puede provocar daños catastróficos tanto en los ecosistemas acuáticos como en la salud pública. Según un estudio de Mongabay (2020), "la minería ha impactado gravemente ríos y cuerpos de agua, aumentando la carga de sedimentos y causando problemas de biodiversidad y salud acuática". Además, un informe de CONNECTAS (2021) destaca casos específicos de "pasivos ambientales y sus efectos adversos en las comunidades locales y los ecosistemas". Asimismo, Ingeoexpert (2021) señala que "los químicos utilizados en la minería, incluyendo xantatos, deterioran los ecosistemas acuáticos y afectan la calidad del agua".

Cuando los xantatos se depositan en los cuerpos de agua y estos tienen propiedades como un pH neutro o alcalino y temperaturas cercanas al estándar (25°C), los xantatos tienden

a mantenerse estables por períodos largos de tiempo, sumado a la presencia de metales contenidos en las rocas, tienden a crear compuestos complejos, lo que dificulta su degradación a compuestos no tóxicos de manera natural. Este comportamiento puede generar problemas en el tratamiento de aguas residuales, ya que los xantatos pueden interferir en los sistemas de purificación. Además, la persistencia de estos compuestos puede afectar la capacidad de los ecosistemas para recuperarse después de la contaminación.

Ciclo y persistencia de los xantatos en aguas de procesos.

A pesar de que la estabilidad y los efectos dañinos de los xantatos han sido ampliamente documentados, su uso en la minería sigue siendo muy común debido a su eficacia, versatilidad, viabilidad económica y a la ausencia de un sustituto más ecológico y que ofrezca unos rendimientos similares a los xantatos.

Durante los procesos de flotación, los xantatos se introducen en las aguas de proceso que es recirculada varias veces dentro de los circuitos metalúrgicos. Una vez que esta agua ha alcanzado valores críticos de calidad, puede ser liberada al medio ambiente o puede ser tratada y recirculada al proceso.

El empleo de agua recirculada sin tratamiento en un proceso de beneficio ocasiona efectos negativos en la eficiencia del proceso de flotación de los minerales valiosos, por el grado y porcentaje de especies disueltas (orgánicas e inorgánicas) que se acumulan durante la operación (Pacheco-Gutiérrez & Durán-Domínguez-de-Bazúa, 2007).

Impactos en la calidad del agua de proceso en mina.

La inserción de los xantatos en el agua, tanto de proceso como residual, tiene efectos muy severos en su calidad. Los xantatos, al ser especies que fácilmente se oxidan, en disolución acuosa tienden a reducir las cantidades de oxígeno disuelto disponible, afectando la vida acuática, especialmente en sistemas con baja capacidad de renovación ambiental.

Cuando se utiliza agua recirculada con presencia de xantatos en las operaciones de beneficio, uno de las problemáticas que pueden surgir es una disminución en la selectividad y recuperación del proceso, debido a la presencia de dixantógenos (productos de oxidación de los xantatos), estos reactivos se adsorben en forma no selectiva a la mayoría de los sulfatos; sulfuros residuales que causan presencia de iones metálicos como Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} que pueden interactuar

con los reactivos de flotación, lo que resulta en la activación de minerales que no se desean recuperar en el proceso. Esto puede llevar a una disminución en la selectividad y recuperación del proceso de beneficio, ya que los minerales no deseados pueden flotar junto con los minerales objetivo, afectando negativamente la eficiencia del proceso metalúrgico (Pacheco-Gutiérrez & Durán-Domínguez-de-Bazúa, 2007). Estos efectos modifican las condiciones ideales del agua que se utiliza en el proceso de flotación, modificando el pH y aumentando la concentración de reactivos indeseados, lo que podría causar una acumulación de estos reactivos, lo que traerá efectos más contundentes en la operación.

Una vez que los xantatos se encuentran en disolución, dependiendo del entorno en el que se encuentren, puede ocurrir que los xantatos se oxiden formando dixantógenos (Figura 7), alterando su comportamiento en la disolución. Los dixantógenos, son reactivos que presentan una menor calidad como colectores y pueden absorberse a materiales no deseados.

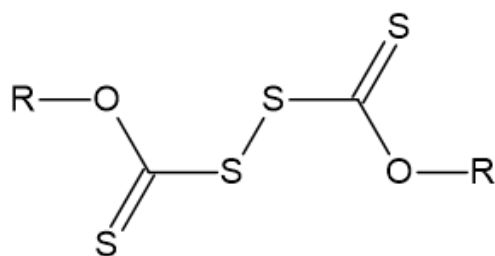


Figura 7. Estructura de un dixantógeno.

La presencia de estos compuestos ha sido estudiada por diversos académicos, con el objetivo de encontrar una manera eficiente para degradar estos compuestos y poder reducir su toxicidad y efectos adversos en el proceso de flotación.

Problemas asociados a la acumulación de xantatos en los circuitos metalúrgicos.

Los xantatos son considerados agentes altamente corrosivos, lo que puede generar daños severos e irreversibles en los equipos, resultando en un aumento en los costos operativos y una necesidad continua de realizar revisiones preventivas para evitar accidentes por deterioro en los equipos. Esta situación ha llevado a una creciente presión para encontrar alternativas más sostenibles que minimicen el impacto ambiental sin comprometer la eficiencia operativa.

Para mitigar estos problemas, se están explorando diversas estrategias. Por ejemplo, se ha propuesto sustituir los xantatos por colectores alternativos como los ácidos hidroxámicos,

que han mostrado un rendimiento superior sin las preocupaciones ambientales asociadas (Elizondo et al., 2021). Asimismo, implementar tratamientos biológicos para reducir la toxicidad del agua residual podría ser una solución viable que permita mantener la eficiencia del proceso mientras se minimiza el impacto ambiental.

La acumulación de xantatos en los circuitos metalúrgicos (Figura 8) puede llevar a varios problemas operativos. Esto incluye la formación de depósitos que pueden obstruir equipos, así como interferencias químicas que afectan el rendimiento general del proceso. Además, las concentraciones elevadas (50 mg/L) de xantatos pueden requerir tratamientos adicionales costosos para asegurar que el agua cumpla con los estándares ambientales antes de ser liberada al medio ambiente (Ntakamutshi & Khodja, 2017; Wu et al., 2015; Pacheco-Gutiérrez & Durán-Domínguez-de-Bazúa, 2007).

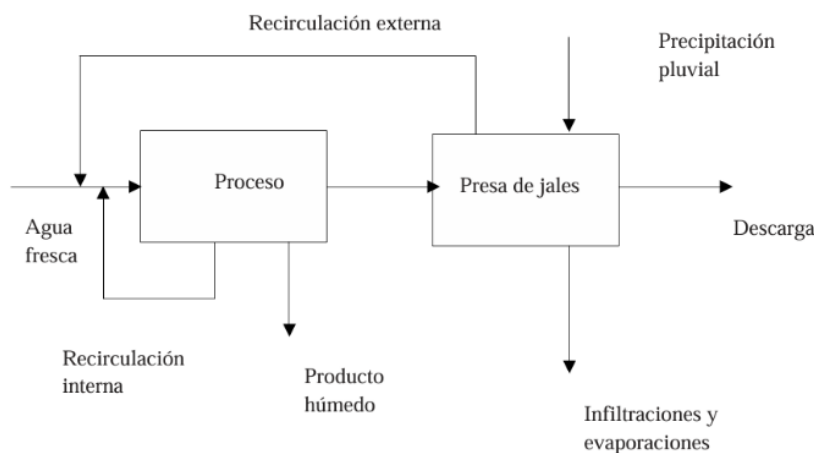


Figura 8. Diagrama de flujo general del uso del agua en la industria minera (Rao y Finch, 1988).

Métodos de remoción y tratamientos de xantatos en disolución.

Actualmente, muchas investigaciones se enfocan en la búsqueda de nuevos métodos efectivos y de bajo costo para degradar compuestos orgánicos contaminantes que se encuentran contenidos en aguas residuales o de proceso en mina, entre estos compuestos se encuentran los xantatos que, como hemos visto a lo largo de esta investigación, generan graves daños al medio ambiente. El uso de los xantatos va en aumento y la preocupación por el consumo y los efectos de estos compuestos crecen a la par, pues se espera que su consumo alcance unas 371.826.000 toneladas en 2025 (Amrollahi et al., 2019). Sin embargo, solo se consume la mitad del xantato en el proceso de flotación, mientras que el resto se descarga en el estanque de relaves (Natarajan et al., 2013). Entre las estrategias más prometedoras y que se analizarán a continuación, figuran la adsorción

física, la coagulación con flóculos, la flotación iónica por aire disuelto (FAD), los procesos de oxidación avanzada (POA's), los tratamientos biológicos con bacterias sulfato-reductoras y la adsorción con materiales alternativos.

Adsorción física.

Los métodos de adsorción física son ampliamente utilizados debido a su eficacia en la eliminación de diversos compuestos en agua, su fácil implementación y su bajo costo. Para eliminar xantatos de aguas residuales, se utilizan materiales con alta capacidad de adsorción como el carbón activado, las cenizas frías, la zeolita y los minerales arcillosos presentes en la ganga de las minas. El carbón activado es especialmente efectivo para tratar aguas con baja concentración de xantato, como demostró Salarirad et al. (2021) con una remoción superior al 99% de xantato de etilo (EX) en concentraciones iniciales de 268 mg/L.

Coagulación con flóculos.

En este método, se añade a la disolución acuosa una serie de reactivos llamados coagulantes y floculantes. Los coagulantes comúnmente utilizados son las sales de hierro, las sales ferrosas, las sales de aluminio y sus polímeros (Meng et al., 2018), mientras que los floculantes más comunes son las poliácridamidas y sus derivados. Al agregar estos compuestos, se induce la sedimentación de los contaminantes orgánicos.

Los xantatos tienden a precipitar como sales insolubles de iones metálicos (como Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} y Cd^{2+}). Investigaciones han demostrado que la remoción de xantato puede superar el 99% cuando la disolución se encuentra bajo condiciones de pH neutro (Mora-Abril et al., 2018; Pavón, 2001).

Procesos de oxidación avanzada (POAs).

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) se perfilan como métodos alternativos innovadores, ya que, presentan algunas ventajas como una alta tasa de degradación de xantatos, un tratamiento más rápido y económico respecto a otros y la ausencia de productos de descomposición secundarios. Estos procesos utilizan radicales altamente reactivos para oxidar y mineralizar compuestos orgánicos que se encuentran presentes en aguas contaminadas. Estos procesos son especialmente útiles para tratar efluentes que contienen compuestos con productos de degradación peligrosos, como los xantatos. En este caso, lo que se busca principalmente es descomponer los contaminantes orgánicos en productos menos tóxicos, como el dióxido de

carbono y agua, lo que convierte a los POAs en herramientas viables para mejorar la calidad del agua. Entre los POAs más comunes se encuentran la oxidación con ozono, el proceso Fenton y la fotocatálisis (Cifuentes et al., 2012; López et al., 2021).

Oxidación con ozono (O_3).

Es uno de los tratamientos de degradación de compuestos orgánicos más eficaces hasta ahora y puede seguir dos vías: la oxidación directa con ozono molecular (O_3), y la oxidación indirecta a través de los productos de reacción y/o descomposición del O_3 (Rekhate & Srivastava, 2020; Umar et al., 2013).

A pesar de ser una de las opciones más atractivas para la degradación de contaminantes orgánicas, presenta desventajas como requerir un constante flujo de O_3 . Además, es difícil lograr la mineralización completa de los contaminantes y sus productos de oxidación con O_3 (Wang & Chen, 2020).

Investigación actual en esta área explora el efecto sinérgico del ozono con otros procesos de oxidación avanzados, buscando métodos de tratamiento más eficaces con O_3 (Yuan et al., 2023).

A pesar de que la oxidación con ozono no muestra un rendimiento de degradación alto, es importante tener en cuenta que este proceso, combinado con otros métodos como la fotodegradación, pueden mejorar en gran medida los rendimientos de degradación de los compuestos orgánicos como los xantatos.

Fenton.

El proceso Fenton utiliza hierro (generalmente Fe^{2+}) y H_2O_2 para generar radicales hidroxilos ($OH\bullet$), fuertemente oxidantes. Se ha consolidado como un método efectivo para la remediación de aguas debido a su alto potencial redox, apto para la degradación de múltiples compuestos orgánicos (GB8978 1996³).

La reacción Foto-Fenton, una mejora del método Fenton, utiliza Fe^{3+} , minerales de hierro y otros metales de transición para catalizar H_2O_2 y producir grupos activos (Wang et al., 2016; Shokri, 2018). Este método puede combinarse con otros para mejorar la degradación de compuestos orgánicos. No obstante, la presencia del medio ácido y los iones Fe^{3+} pueden generar

³ La referencia "(GB8978 1996)" se refiere al estándar integral de descargas de aguas residuales de China, que establece la concentración máxima permitida de ciertos contaminantes en las aguas residuales descargadas.

drenaje ácido, problema que actualmente se busca mitigar mediante la adición de EDTA a los procesos Fenton.

Fotocatálisis.

La fotocatalisis ha ganado relevancia recientemente, debido a la existencia de fotocatalizadores con una alta estabilidad química, y una toxicidad baja. Entre estos fotocatalizadores, el más importante es el óxido de titanio (TiO_2) debido a que los huecos generados durante su mecanismo fotocatalítico pueden oxidar fácilmente a los compuestos orgánicos adsorbidos por este catalizador. También existe la fotocatalisis molecular (Figura 9), en esta los fotocatalizadores pueden reaccionar con moléculas de H_2O para producir radicales hidroxilos ($\text{OH}\bullet$) con un poder oxidante extremadamente alto. Los contaminantes orgánicos son oxidados por estas especies reactivas de oxígeno (ROS) para generar compuestos de pequeñas moléculas, como CO_2 y H_2O , logrando así un tratamiento limpio de contaminantes orgánicos. (Yuan et al., 2023).

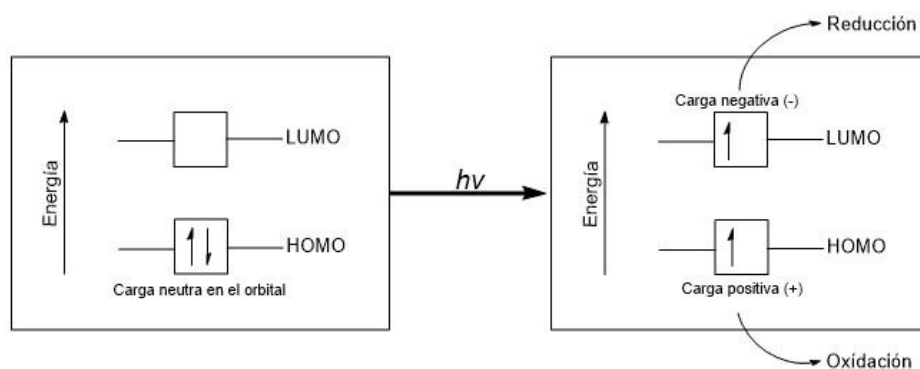


Figura 9. Mecanismo fotocatalítico molecular.

A pesar de ser una opción prometedora, el uso de fotocatalizadores aún está en exploración y presenta algunas desventajas como un amplio *band gap*⁴, esto limita su capacidad de absorber la luz solar en la región visible del espectro electromagnético (Escobar & Solís, 2021; Yuan et al., 2023).

Esta investigación evaluará la viabilidad de los óxidos de tungsteno, como candidatos para la degradación fotocatalítica de xantatos en disolución acuosa.

⁴ El término *band gap* se refiere a la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción de un material semiconductor o fotocatalítico. Algunos autores definen este término también como "banda o brecha prohibida". Algunos de los fotocatalizadores que presentan esta desventaja son los óxidos de titanio, vanadio, zinc y bismuto (Escobar & Solís, 2021).

Fundamentos de la fotocatálisis.

La fotocatálisis es un proceso químico que utiliza luz para activar un compuesto regularmente llamado fotocatalizador, que transforma la energía lumínica en energía potencial capaz de iniciar una reacción química. Esta herramienta ha sido clave en la búsqueda de soluciones sostenibles para la degradación de contaminantes orgánicos en el agua, el aire e incluso en el suelo. La capacidad que tienen los fotocatalizadores para transformar la luz en energía química útil permite abordar temas ambientales críticos como la presencia de contaminantes en el agua, aire o suelo, de una manera más viable y económica.

Definición de la fotocatálisis.

Se entiende como catálisis al proceso por el cual se aumenta la velocidad de una reacción química a través de un catalizador. Un concepto importante a tener en cuenta es que el catalizador modifica la cinética de la reacción, pero no la termodinámica (Interempresas, 2015).

La fotocatálisis (Figura 10) se define como la aceleración de una reacción química mediante un *fotocatalizador* que se activa o excita absorbiendo luz.

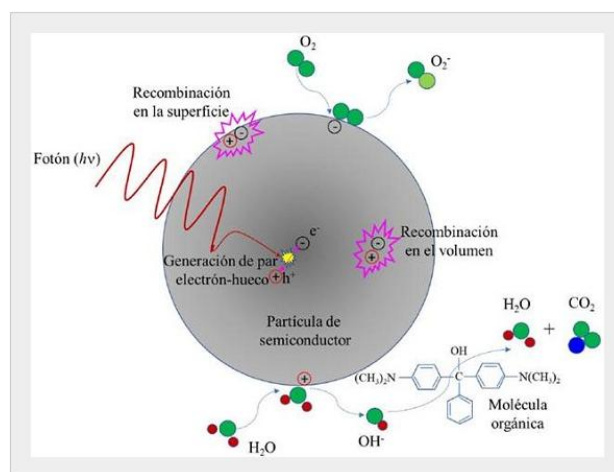


Figura 10. Esquema del proceso fotocatalítico en una partícula de semiconductor en que se ilustran los diferentes procesos que llevan a la creación de especies reactivas ($\bullet OH$ y $O_2^{\bullet -}$)

La fotocatálisis se puede clasificar principalmente en dos tipos:

- **Fotocatálisis homogénea:** En este tipo de fotocatálisis, tanto el catalizador como los reactivos están en la misma fase (líquido o gas). Este enfoque permite una mayor interacción entre los reactivos y el catalizador; sin embargo, presenta desafíos en términos de separación y recuperación del catalizador después del proceso.

- **Fotocatálisis heterogénea:** En este caso, el catalizador y los reactivos se presentan en diferentes fases, las cuales pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos. Este tipo de fotocátalisis presenta una ventaja importante; la mejor recuperación del fotocatalizador y una mayor estabilidad ante cambios repentinos de condiciones como el pH o la temperatura.

Mecanismo general de la fotocátalisis.

El proceso por el cual ocurre la fotocátalisis, se basa en la interacción entre las partículas de luz (fotones) y un fotocatalizador, que al exponerse a las partículas de luz se excita y da lugar a la formación de radicales (especies altamente reactivas) que promoverán la degradación de compuestos orgánicos mediante procesos de óxido-reducción. A continuación, se describen los pasos fundamentales que ocurren durante la fotocátalisis.

1. Incidencia del fotón.

El primer paso en el proceso fotocatalítico es la incidencia de un fotón de energía adecuada sobre la superficie del fotocatalizador.

2. Generación del par electrón-hueco (e^-/h^+).

El fotón incidente promueve un electrón desde la banda de valencia hasta la banda⁵ de conducción en materiales continuos, o desde el orbital molecular donador en fotocatalizadores moleculares hasta el orbital aceptor, generando el par electrón-hueco (e^-/h^+), dando lugar a un estado excitado.

3. Transferencia y adsorción del sustrato.

Es la etapa en donde las moléculas del sustrato se adsorben en la superficie del fotocatalizador y se preparan para reaccionar. Durante este proceso, el fotocatalizador excitado transfiere electrones o huecos a las moléculas adsorbidas, dando lugar a reacciones redox que inician la transformación química del sustrato. Esta interacción es fundamental para que la energía lumínica absorbida se convierta en actividad química efectiva.

⁵ El término “banda” se aplica para materiales, en el caso de moléculas hablamos de orbitales. Los niveles energéticos electrónicos en materiales se caracterizan como bandas, en moléculas como orbitales.

4. Reacción química.

- **Oxidación del sustrato:** El hueco (h^+) generado en la banda de valencia, procede a oxidar las moléculas orgánicas presentes en el medio. El objetivo final de este mecanismo es la mineralización completa de los compuestos orgánicos en productos inorgánicos menos tóxicos como el CO_2 y el agua.
- **Reducción del sustrato:** El electrón (e^-) desapareado presente en la banda de conducción puede ser transferido a receptores presentes en el medio como el oxígeno (O_2), formando especies altamente reactivas, como el radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), que será el encargado de la mineralización de la materia orgánica presente.

5. Desorción de sustratos y recuperación del fotocatalizador.

Una vez que ocurre los procesos de oxidación o reducción, el siguiente paso es la desorción de los sustratos de la superficie del catalizador, permitiendo recuperar el catalizador y continuando con el ciclo fotocatalítico. En la práctica esta recuperación disminuye conforme el catalizador se reutiliza.

Condiciones que afectan la fotocatálisis.

La velocidad y eficiencia de una reacción fotocatalítica dependen de factores cinéticos como la concentración inicial de reactivos y de catalizador, el pH, la temperatura, el flujo radiante y la concentración de oxígeno (Kumar & Pandley, 2018).

1. **Concentración del fotocatalizador:** Para asegurarse de que la fotocatálisis procede de manera óptima, la concentración de fotocatalizador debe ser la adecuada. Si la concentración es baja, no se podrán generar suficientes pares electrón-hueco para que proceda la reacción química. Por otro lado, si la concentración del fotocatalizador es demasiado elevada, el material puede presentar aglomeraciones y reducir la superficie de contacto entre el sustrato y el fotocatalizador.
2. **Concentración inicial del sustrato a degradar:** Cuando se tiene presencia de una gran concentración inicial del material que se busca degradar, el proceso fotocatalítico puede generar una turbidez evidente en la disolución, evitando que los fotones logren excitar el

fotocatalizador y evitar la generación de las especies reactivas necesarias para llevar a cabo la reacción química de degradación.

3. **Longitud de la luz:** De este factor depende de que el fotocatalizador se excite*, de modo que es crítico para la degradación de contaminantes.
4. **pH:** El pH presente en la disolución puede afectar de manera directa las propiedades físicas del fotocatalizador como su superficie de contacto, así como la degradación de los sustratos orgánicos en productos indeseados, afectando la velocidad de degradación.
5. **Temperatura:** Aunque el efecto de la temperatura en los procesos fotocatalíticos no es un determinante crucial, se ha encontrado que a temperaturas muy bajas (inferiores a 0–8 °C), la energía de activación aparente tiende a aumentar, limitando así la adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador, lo cual puede reducir significativamente la eficiencia del proceso (Mohamadpour & Amani, 2024). En contraste, al incrementar la temperatura por encima de 80 °C, especialmente al acercarse al punto de ebullición del agua, la adsorción de los reactivos se vuelve desfavorable. Esto resulta en una disminución de la actividad fotocatalítica y puede causar que la energía de activación aparente se torne negativa, sugiriendo que un aumento adicional en la temperatura podría ser contraproducente para la velocidad de la reacción fotocatalítica (Barakat et al., 2023). Este fenómeno se debe a que las altas temperaturas afectan negativamente la capacidad de adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador, reduciendo la tasa de reacción y, en consecuencia, generando la impresión de que un enfriamiento podría ser beneficioso para el proceso (Kumar et al., 2022).
6. **Flujo radiante:** El flujo radiante determina la tasa de generación de pares electrón-hueco y por tanto la concentración de especies fotocatalíticas activas (e^- , h^+ , $\bullet OH$, etc.). Experimentalmente se ha observado que, en condiciones de baja irradiancia, la velocidad de degradación aumenta linealmente con la intensidad; en un rango intermedio la dependencia suele aproximarse a una ley en la que la velocidad escala con la raíz cuadrada de la intensidad (debido al incremento de procesos de recombinación), y en regímenes de muy alta irradiación la velocidad puede saturarse y volverse independiente de la intensidad por recombinación dominante y limitaciones de transporte/adsorción. Estos resultados están documentados en trabajos experimentales y modelados que aplican

extensiones del modelo Langmuir–Hinshelwood acopladas a parámetros dependientes de intensidad (Mills & Le Hunte, 1997; Ohko et al., 1997; Nosaka, 2018; Bloh, 2019).

Los óxidos de tungsteno (W_nO_m).

Los óxidos de tungsteno son compuestos que contienen tungsteno (W) y oxígeno (O), siendo el trióxido de tungsteno (WO_3) y el tungstato de sodio (Na_2WO_4) los ejemplos neutro e iónico más comunes. Su estabilidad química y su capacidad para generar radicales bajo irradiación los hacen atractivos para la degradación de contaminantes orgánicos en aguas residuales.

Los óxidos de tungsteno pertenecen al grupo de los polioxometalatos⁶, estos presentan varias formas, que varían según su estequiometría, estructura cristalina y síntesis, siendo las más comunes el trióxido de tungsteno (WO_3), el óxido de tungsteno azul ($WO_{2.72}$ o $W_{18}O_{49}$), el óxido de tungsteno violeta ($WO_{2.90}$ o $W_{12}O_{34}$), el dióxido de tungsteno (WO_2) y el decatungstato ($[W_{10}O_{32}]^{4-}$, siendo el de sodio y el de tetrabutilamonio los más comunes).

Los óxidos de tungsteno (W_nO_m) se clasifican según su estequiometría, estructura cristalina, método de síntesis y aplicaciones. Según su estequiometría, se dividen en óxidos estequiométricos, como el trióxido de tungsteno (W_nO_m), y subestequiométricos, como el óxido azul o violeta (W_nO_k), siendo k un número irracional), que presentan déficit de oxígeno. En términos de estructura cristalina, los óxidos de tungsteno pueden adoptar fases monoclinica, cúbica, tetragonal u ortorrómbica dependiendo de la temperatura y las condiciones de síntesis. Además, los métodos de síntesis permiten obtener óxidos amorfos, nanocristalinos o dopados⁷, los cuales tienen propiedades específicas para aplicaciones como fotocátalisis, sensores de gases y dispositivos electrocrómicos.

Propiedades ópticas y electrónicas de los óxidos de tungsteno.

Los óxidos de tungsteno presentan propiedades ópticas que los hacen útiles en diversas aplicaciones industriales y ambientales. Estos compuestos se caracterizan por su capacidad para absorber luz en el rango UV-Vis del espectro electromagnético, lo que los hace materiales

⁶ Los polioxometalatos son clústeres inorgánicos aniónicos compuestos principalmente por oxígeno y metales de transición en altos estados de oxidación como el Molibdeno (Mo), Tungsteno (W), Vanadio (V), Circonio (Zr) o Titanio (Ti). Para ser considerados como *poli-* debe tener por lo menos dos átomos metálicos. El WO_3 vendría siendo un óxido simple, mientras que $[WO_3]^{2-}$ sería un oxoanión monometálico.

⁷ Cuando un material se encuentra “dopado”, se refiere a que presenta elementos adicionales en su estructura, esto con el objetivo de modificar sus propiedades físicas y químicas para alterar la concentración de electrones o huecos y así mejorar su conductividad eléctrica o propiedades catalíticas.

valiosos para aplicaciones fotocatalíticas y electrocrómicas. Debido a su estructura electrónica, los óxidos de tungsteno permiten la transferencia de carga, donde los estados excitados de niveles superiores pueden ocurrir a través de transiciones de carga entre ligando y metal (LMCT)⁸. Esta propiedad es fundamental en la actividad fotocatalítica, ya que la generación de especies reactivas bajo irradiación se asocia con la presencia de electrones desapareados. Además, la densidad electrónica en estos compuestos puede variar según su estado de oxidación, lo que les permite actuar como semiconductores e incluso como conductores eléctricos. Esta capacidad para modificar sus propiedades electrónicas es vital para su desempeño en aplicaciones catalíticas donde se requiere una activación suave y eficiente.

Propiedades y aplicaciones del decatungstato.

El decatungstato $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ pertenece a la familia de los polioxometalatos⁹ y, en poco tiempo se ha posicionado como un compuesto prometedor en la química orgánica debido a que presenta características fotocatalíticas que pueden aprovecharse en catálisis, principalmente en la fotodegradación de compuestos orgánicos, debido a que se ha demostrado que es un excelente oxidante y funcionalizador de estructuras orgánicas.

Entre sus principales características resalta su capacidad para absorber luz y generar especies reactivas (como radicales), que pueden llevar a cabo reacciones de transferencia de electrones o transferencia de átomos de hidrógeno (HAT). Recientemente su uso se ha centrado en la activación de enlaces C-H de los compuestos orgánicos, para formar radicales con un alto potencial reactivo que sirvan como intermediarios de reacciones químicas para la degradación de compuestos.

Algunas de las principales aplicaciones asociadas al decatungstato son las siguientes:

1. **Oxidante de contaminantes orgánicos:** El decatungstato muestra un alto potencial de oxidación selectiva de compuestos orgánicos (Figura 11) como alcoholes, aldehídos, cadenas de hidrocarburos.
2. **En el tratamiento de agua:** Como punto final, el decatungstato también se ha aplicado en el campo de la descontaminación del agua, como un catalizador “verde” eficaz para

⁸ Las de transiciones de carga entre ligando y metal (LMCT) son procesos en los que un electrón se transfiere desde un orbital de un ligando a un orbital de un metal en un complejo de coordinación.

⁹ Los polioxometalatos (POM) son compuestos aniónicos que están formados por átomos de oxígeno y metales de transición, donde estos metales presentan un alto estado de oxidación.

la degradación fotoquímica de contaminantes (por ejemplo, clorofenoles) (Tzirakis, Lykakis, & Orfanopoulos, 2009).

3. **Funcionalizador de enlaces C-H:** El decatungstato ha mostrado un excelente potencial para funcionalizar enlaces C-H de compuestos como los alcanos en condiciones anaeróbicas.

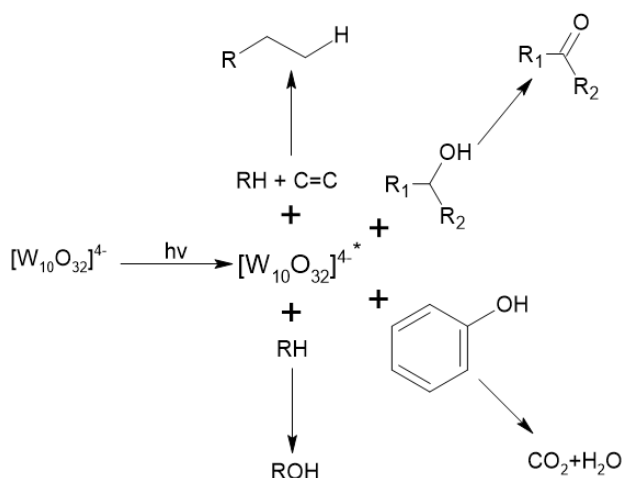


Figura 11. Reacciones del decatungstato con diferentes compuestos orgánicos

Aplicaciones del decatungstato.

El decatungstato de sodio (Figura 12) se ha posicionado como un fotocatalizador de gran utilidad en diversas reacciones químicas, capaz de oxidar compuestos orgánicos en medios aeróbicos y anaeróbicos, funcionalizando enlaces C-H (de alcanos principalmente) y generando radicales mediante ruptura homolítica de estos enlaces.

De igual manera, en las reacciones de acilación, genera radicales a partir de aldehídos, que posteriormente reaccionan con alquinos para transformarlos en cetonas cíclicas. Más recientemente, el decatungstato se ha utilizado en la funcionalización de enlaces C-C en fullerenos, donde se generan radicales centrados en carbono a partir de la ruptura homolítica de enlaces C-H presentes en toluenos, tioanisoles y anisoles, dando lugar a productos mono-funcionalizados.

Una de las aplicaciones más atractivas de los polioxometalatos (POM) es la degradación de contaminantes orgánicos gracias a su alta estabilidad molecular, múltiples centros de reducción/oxidación y capacidad de absorber luz ultravioleta/visible. Por ejemplo, el

decatungstato $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ ha demostrado actividad fotocatalítica superior en comparación con materiales como el dióxido de titanio, especialmente cuando se aplica en la degradación de polímeros, tintes o contaminantes orgánicos complejos (Li et al., 2023). Asimismo, una exhaustiva revisión del campo confirma que los POM poseen propiedades fotoeléctricas únicas que los convierten en catalizadores ‘verdes’ eficaces para la limpieza de aguas residuales con compuestos persistentes (Lan, Wang, Huang, Xiao & Wu, 2021).

Investigaciones recientes sobre el decatungstato.

Los enfoques actuales de las investigaciones del decatungstato, se están encaminando a áreas como la heterogenización del decatungstato, donde se busca inmovilizar el decatungstato en sólidos como la sílice o membranas compuestas de polímeros, con el objetivo de hacer más fácil su recuperación y mejorar su rendimiento como fotocatalizador.

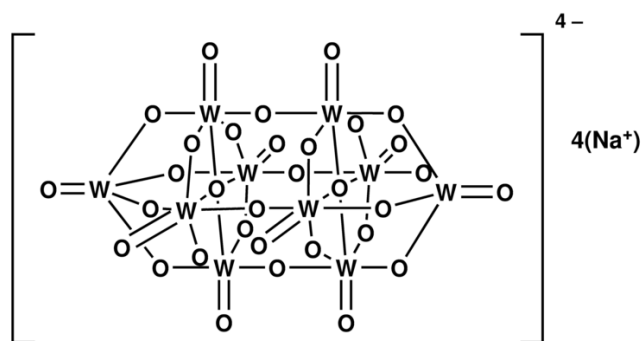


Figura 12. Molécula de Decatungstato de Sodio.

Otra línea de investigación reciente sobre el decatungstato es la funcionalización de enlaces C-H no activados en medios carentes de oxígeno, evitando la captura rápida de radicales por oxígeno molecular. Por último, se siguen explorando mecanismos de reacción catalizados por decatungstato, con el fin de predecir y entender cómo y en qué zonas del sustrato se producirán los radicales y su interacción con otros sustratos.

Modelado computacional de reacciones químicas.

El modelado computacional de reacciones químicas es una disciplina que combina métodos teóricos y técnicas computacionales actuales para modelar las rutas de reacción y el comportamiento de moléculas y compuestos durante dichas reacciones. Es justamente esta clase de herramientas las que permiten predecir las propiedades estructurales, cinéticas y termodinámicas de las reacciones químicas, facilitando la identificación de estructuras estables, estados de transición, zonas de reacción y rutas mayoritarias en las reacciones químicas. Una herramienta de gran utilidad, es la teoría del funcional de la densidad, DFT (Density Functional Theory); con esta herramienta las investigaciones pueden explorar las superficies de energía

potencial, optimizar geometrías moleculares y calcular frecuencias vibracionales, lo que resulta esencial para predecir y comprender los mecanismos de reacción.

La química computacional ha encontrado múltiples aplicaciones en diversas áreas, desde el diseño y síntesis de medicamentos hasta la optimización de procesos industriales. Por ejemplo, mediante estas simulaciones, se pueden estudiar las reacciones de sustitución nucleofílica aromática, analizando las energías involucradas y comparando las reactividades bajo diferentes condiciones (Sliwoski et al., 2014; Xu, 2024). Estas simulaciones no solo proporcionan información valiosa fundamentada en teorías comprobadas con una fuerte base matemática, sino también permiten la validación de hipótesis experimentales y sirven como guía en el desarrollo de nuevos compuestos con propiedades específicas. En este contexto, el modelado computacional se ha convertido en una herramienta indispensable para avanzar en la investigaciones y aplicaciones de la química moderna.

Introducción al modelado computacional en fotocatalisis.

El modelado computacional de reacciones químicas se ha consolidado como una herramienta crucial en la investigación fotocatalítica, ya que, ayuda a comprender los mecanismos de interacción entre electrones, núcleos y moléculas, que casi siempre son demasiado complejos para explicar con métodos clásicos, por este motivo se recurre a métodos químicos cuánticos, los cuales sirven para calcular energías de las diferentes especies involucradas (en estado basal e intermediarios), estos datos son cruciales para modelar dichos procesos fotocatalíticos y sus mecanismos de reacción.

Sin embargo, comprender el proceso fotocatalítico a través del modelado de materiales fotoactivos y dispositivos moleculares exige técnicas computacionales avanzadas basadas en métodos de química cuántica, modelado multiescalar y aprendizaje automático (Gusarov, 2024). La relación entre el modelado computacional y los métodos experimentales es fundamental para validar teorías y optimizar procesos. Los modelos proporcionan hipótesis sobre los mecanismos de reacción que pueden ocurrir y posteriormente pueden ser confirmados experimentalmente, permitiendo un ciclo iterativo donde el modelado computacional informa de ajustes en los procesos experimentales y los procesos experimentales otorgan credibilidad a los modelos computacionales. Este enfoque ha traído avances significativos en el diseño de nuevos fotocatalizadores y en la mejora del rendimiento general de los procesos fotocatalíticos. En

síntesis, el modelado computacional no solo completa, sino que potencia las investigaciones experimentales en fotocatalisis, facilitando un entendimiento más profundo, una aplicación más efectiva en diversas áreas de investigación e industria y creando posibilidades de cuidado ambiental más económicas y eficientes.

Fundamentos teóricos en química computacional.

La química computacional es una disciplina de la química, que aplica principios de la mecánica cuántica y la teoría de sistemas complejos (con una fuerte base matemática) para predecir el comportamiento de sistemas químicos a nivel molecular.

La base teórica de esta disciplina es la mecánica cuántica. Al tratar con partículas subatómicas como núcleos atómicos (protones p^+ y neutrones n^0) y electrones, una herramienta que es fundamental para calcular las propiedades electrónicas de estas partículas es la ecuación de Schrödinger¹⁰. Esta ecuación permite calcular propiedades físicas y químicas de átomos y moléculas. Sin embargo, la resolución exacta de esta ecuación para sistemas multielectrónicos es inaplicable, lo que ha llevado al desarrollo de métodos como DFT, que tiene una relación equilibrada entre precisión y eficiencia de cómputo.

En conjunto, estos fundamentos teóricos permiten simular interacciones moleculares complejas y ofrecen una base sólida para el diseño de nuevos compuestos y procesos químicos (como la fotodegradación de compuestos orgánicos). A medida que avanza la tecnología y la industria minera tiene nuevas necesidades ambientales, la capacidad de la química computacional continúa expandiéndose y ofreciendo nuevas oportunidades para explorar fenómenos químicos a escalas que antes se consideraban inalcanzables.

La ecuación de Schrödinger y su relevancia en sistemas moleculares.

La ecuación de Schrödinger es la base teórica de la mecánica cuántica y se utiliza para describir cómo evoluciona el estado cuántico de un sistema físico a lo largo del tiempo. En su forma más general, la ecuación de Schrödinger se expresa como:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t)$$

¹⁰ Esta ecuación fue desarrollada en 1925 por el físico austriaco Erwin Schrödinger. Esta ecuación tiene consideraciones como: La existencia de un núcleo atómico en donde se encuentra la mayor parte de la masa atómica, la dualidad onda-partícula y que los electrones se distribuyen en niveles de energía.

Dónde Ψ es la función de onda del sistema que depende de la posición ($\mathbf{r}$) del tiempo (t), $\hat{H}$ es el operador¹¹ Hamiltoniano que representa la energía total del sistema (incluyendo energía cinética y potencial), i es la unidad imaginaria ($\sqrt{-1}$) y $\hbar$ es la constante de Planck reducida ($\frac{h}{2\pi}$). La solución a esta ecuación proporciona información importante sobre las propiedades electrónicas y magnéticas de las moléculas.

Para sistemas moleculares, se utiliza la forma estacionaria de la ecuación¹²:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

Dónde E representa la energía total del sistema y $\psi(\mathbf{r})$ es la función de onda espacial. La resolución directa de esta ecuación para sistemas multielectrónicos resulta extremadamente compleja debido a las interacciones electrónicas. Por ese motivo, se han desarrollado diversas aproximaciones que permiten simplificar el problema.

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), ha sido de gran utilidad por su capacidad para proporcionar resultados precisos necesitando una capacidad de cómputo relativamente baja. La DFT se basa en el principio variacional, que busca minimizar la energía total del sistema, en función de la densidad electrónica, lo que permite realizar cálculos eficientes al reducir el número total de variables necesarias para describir el sistema.

$$E[\mathbf{n}] = T[\mathbf{n}] + V[\mathbf{n}] + E_{ee}[\mathbf{n}]$$

Donde $T[\mathbf{n}]$ es la energía cinética funcional, $V[\mathbf{n}]$ es la energía potencial y $E_{ee}[\mathbf{n}]$ es la energía de interacción electrónica.

Superficie de Energía Potencial (PES).

Las superficies de energía potencia (PES), son herramientas fundamentales en química computacional ya que permiten visualizar como varía la energía total del sistema al cambiar las posiciones nucleares.

En una representación gráfica típica, los ejes horizontales corresponden a las coordenadas nucleares, por ejemplo, la distancia entre átomos, mientras que el eje vertical

¹¹ En matemáticas y física, un “operador” es una entidad matemática que actúa sobre una función para producir un resultado.

¹² La forma estacionaria se refiere a sistemas cuánticos que no cambian con el tiempo, a diferencia de la ecuación original en donde la ecuación describe la evolución temporal de un sistema cuántico.

representa a la energía total del sistema. Las PES permiten identificar puntos como mínimos (puntos estables), por ejemplo, las moléculas, o máximos (estados de transición), como los estados excitados, proporcionando información sobre las barreras energéticas (energía de activación) que deben superarse en una reacción química.

Por ejemplo, al analizar una reacción química específica con PES, se pueden identificar los reactivos iniciales, sus configuraciones moleculares y electrónicas, así como los productos finales y sus energías asociadas en cada etapa de la reacción. Esta representación gráfica no solo facilita la comprensión intuitiva del proceso químico, sino que también permite predecir la velocidad y el mecanismo reaccionante mayoritario.

La relación entre las PES y la aproximación de Born-Oppenheimer es fundamental al momento de calcular las energías electrónicas como funciones fijas de las posiciones nucleares, ya que construyen superficies que reflejan como cambia la energía total del sistema a medida que los núcleos se mueven. Esto ha permitido identificar los caminos con mayor reactividad e identificar los estados intermedios (o excitados) basándose en configuraciones iniciales.

Es importante destacar que, aunque la aproximación de Born-Oppenheimer facilita en gran medida estos cálculos, intrínsecamente implica ciertas limitaciones al no considerar completamente los acoplamientos entre movimientos electrónicos y nucleares bajo ciertas condiciones extremas o durante procesos muy rápidos donde los acoplamientos pueden ser significativos.

Métodos computacionales para reacciones orgánicas.

La química computacional ha evolucionado y con ella el estudio de las reacciones orgánicas, proporcionando herramientas que permiten simular y predecir el comportamiento de sistemas moleculares complejos. Este enfoque no solo mejora la comprensión de los mecanismos de reacción, sino que también facilita el diseño de nuevos compuestos y catalizadores, mejorando sus desempeños, costos y producción. A continuación, se presentan los métodos computacionales más relevantes utilizados en el estudio de reacciones orgánicas.

Métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad.

Los métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), manejan un enfoque distinto a los métodos anteriormente analizados. Esto se debe a que se basan en el fundamento

de que la energía de los sistemas moleculares puede determinarse a partir de la densidad electrónica y así determinar las propiedades energéticas de los sistemas, en vez de utilizar métodos basados únicamente en la función de onda que se obtiene de la resolución de la ecuación de Schrödinger.

Los métodos basados en DFT, presentan diversas ventajas sobre otros métodos; la principal es que reduce significativamente los requerimientos en la capacidad de cómputo en comparación con los métodos basados en funciones de onda, lo que permite estudiar sistemas complejos con gran cantidad de átomos en su estructura.

Sin embargo, estos métodos tienen limitaciones como su fuerte dependencia al funcional utilizado para describir el intercambio y la correlación electrónica. Aunque se han desarrollado diferentes aproximaciones, como LDA (Aproximación Local de la Densidad) y GGA (Aproximación de Gradiente Generalizado), estas pueden presentar limitaciones en sistemas donde la densidad no es uniforme. Para esta investigación, haremos uso del funcional MN15, que ha mostrado una alta precisión en los cálculos relacionados con sistemas químicos complejos (Truhlar et al., 2016).

Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

La Teoría del Funcional de la Densidad (Density Functional Theory, DFT) fue desarrollada por el físico austriaco-estadounidense Walter Kohn y por el inglés John A. Pople (ambos ganadores del Premio Nobel de Química 1998), y se ha convertido en uno de los métodos mayormente usados en química computacional para calcular las propiedades electrónicas de sistemas complejos.

La teoría del funcional de la densidad (DFT) propone reemplazar la función de onda de muchos electrones por la densidad electrónica, de modo que la energía total del sistema se expresa como un funcional de dicha densidad. Esto simplifica enormemente los cálculos, ya que el enfoque tradicional requiere una función de onda en un espacio de $3N$ dimensiones (siendo N el número de electrones), mientras que la DFT solo necesita describir una densidad tridimensional (AIMS Materials Science, 2017). Esto ha permitido simplificar los cálculos de manera contundente y hacerlos más eficientes al tener menor necesidad de capacidad de cómputo en comparación con los métodos *ab initio*. Este método se basa en el principio de que

todas las propiedades de un sistema cuántico se pueden determinar a partir de su densidad electrónica $\rho(r)$.

Al referirnos a la Teoría DFT, es importante puntualizar que se utiliza la aproximación de Born-Oppenheimer, donde se separan los movimientos electrónicos de los nucleares, despreciando estos últimos ya que se consideran en un estado *cuasi*-estático. Sin embargo, esta aproximación también presenta limitaciones, en especial cuando se estudian sistemas complejos.

Fundamentos.

Los fundamentos de esta teoría se basan en dos teoremas claves que fueron propuestos por los científicos Hohenberg y Korn en 1964, los cuales se explican a continuación.

1. **Teorema de existencia:** Este teorema establece que la densidad electrónica del estado fundamental de un sistema determina de manera única el operador Hamiltoniano de dicho sistema y, por ende, todas sus propiedades. Esto implica que no pueden existir dos potenciales externos¹³ diferentes que produzcan la misma densidad electrónica en el estado fundamental.
2. **Principio variacional:** Este teorema sugiere que la energía total de un sistema se puede expresar como un funcional¹⁴ de la densidad electrónica $E[\rho]$, donde se minimiza la energía total del sistema respecto a la densidad para encontrar el estado base. Se puede expresar de la siguiente manera:

$$E[\rho] = E_{Ne}[\rho] + T[\rho] + E_{ee}[\rho]$$

Donde $E_{Ne}[\rho]$ es el potencial externo, T es la energía cinética y E_{ee} representa las interacciones electrónicas.

Ventajas y limitaciones.

A pesar de que la teoría del funcional de la densidad (DFT) proporciona un marco teórico bien fundamentado, presenta ventajas y desventajas. Entre las ventajas que presenta, destaca su alta

¹³ Un potencial externo se refiere a una fuerza o energía que se efectúa sobre un sistema u objeto fuera de él. Estas fuerzas pueden ser causadas por otros objetos, campos electromagnéticos, gravedad, etc. Aunque también puede referirse a la fuerza que ejercen los átomos sobre los electrones.

¹⁴ En matemáticas y física, un funcional se puede definir como una función que toma otra función como entrada y produce un valor escalar como salida.

eficiencia computacional al permitir estudiar sistemas complejos con un bajo costo en capacidad de cómputo respecto a otros métodos basados en funciones de onda; esto se debe a que la densidad electrónica solo depende de tres variables espaciales, lo que simplifica significativamente los cálculos.

De igual manera DFT es un método versátil y que ofrece una amplia gama de funcionales de cómputo que se pueden aplicar a diversos problemas en química y física, problemas que abarcan desde el análisis de estructuras moleculares hasta la predicción de propiedades ópticas de nuevos materiales. Sin embargo, también presenta desventajas y limitaciones. Una de ellas es que la precisión de los resultados dependerá en gran medida del funcional elegido para el intercambio y correlación; esto puede generar errores significativos, especialmente si se elige de manera errónea. Asimismo, se presentan diversos desafíos en sistemas multiconfiguracionales, donde se pueden presentar limitaciones en cuanto a la precisión de los resultados.

METODOLOGÍA.

Metodología experimental.

Los reactivos sintetizados y utilizados para los procedimientos experimentales, así como los equipos, instrumentos, estudios y presupuesto necesarios para la realización de esta investigación, fueron amablemente proporcionados por el Departamento de Química Orgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM. Debido al estricto control en el laboratorio y al registro detallado en las bitácoras, los reactivos utilizados en este proyecto se clasificaron de la siguiente manera: **JER** son las iniciales del estudiante, **01** indica que fueron registrados en la bitácora 01, **XEP** corresponde a xantato de etilo de potasio, **XIP** a xantato isopropílico de potasio, **C** a reactivo contaminado, **RX1** y **RX2** a residuos de xantato 1 y 2 respectivamente, **P** a reactivo purificado, y **SA** a los xantatos comerciales de la marca Sigma-Aldrich.

Tabla 1. Relación de los reactivos utilizados durante la investigación, su tipo y respectiva clave asignada dentro del laboratorio 223.

Reactivo	Tipo	Clave laboratorio 223
Xantato etilo de potasio	Contaminado	JER-01-XEP-C
	Producto intermedio 1 (Despues de la primera filtración)	JER-01-RX1
	Producto intermedio 2 (Despues de la segunda filtración)	JER-01-RX2
	Purificado	JER-01-XEP-C
	Comercial de la empresa Sigma-Aldrich	JER-01-XEP-SA
Xantato isopropilico de potasio	Comercial de la empresa Sigma-Aldrich	JER-01-XIP-SA

En este caso, solo se purifico el xantato etílico de potasio contaminado (JER-01-XEP-C), debido a que los compuestos xantato isopropílico de potasio (JER-01-XIP-SA) y xantato etílico de potasio (JER-01-XEP-SA) comerciales de la marca Sigma-Aldrich contaba con una pureza aceptable (Sin la presencia de otras especies durante su caracterización por Resonancia Magnética Nuclear y Espectroscopia UV-Vis). La purificación del JER-01-XEP-C se realizó mediante modificaciones a un procedimiento descrito en la literatura (Pavón, 2001). El procedimiento fue el siguiente. Se disolvieron $10.000 \text{ g} \pm 0.02 \text{ g}$ del JER-01-XEP-C en 40 mL de acetona, se llevó a ebullición y se filtró en caliente en este punto se obtuvo un residuo al que se denominó JER-01-RX1. Al filtrado se le adicionó éter isopropílico (éter diisopropílico) para precipitar el xantato, y se filtró al vacío para separar el sólido, aquí se obtuvo un segundo residuo al que se denominó JER-01-RX2. El xantato obtenido se suspendió en 15 mL de diclorometano y se llevó a ebullición. Nuevamente, se filtró y se dejó secar el producto; finalmente, se pesó para determinar el rendimiento, a este producto final se le denominó JER-01-XEP-P.

A continuación, presentamos una relación (Tabla 2) de las masas obtenidas durante el procedimiento experimental de purificación:

Tabla 2. Masa de las especies obtenidas durante el proceso de purificación del JER-01-XEP-C

Reactivo	Masa (g)
JER-01-XEP-C	10.001
JER-01-RX1	2.778
JER-01-RX2	1.596
JER-01-XEP-P	4.821
Total	9.195

Como podemos observar, tomando en cuenta la masa inicial y final del reactivo, podemos concluir que se obtuvo un rendimiento del 48.21% respecto a la masa del reactivo inicial contaminado.

Síntesis del decatungstato de sodio $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$.

La síntesis del decatungstato de sodio se realizó mediante modificaciones a un procedimiento descrito en la literatura (Sarver et al., 2020) El procedimiento fue el siguiente.

Se preparó un matraz Erlenmeyer de 500 mL equipado con una barra agitadora de 5 cm, en el cual se disolvieron 22 g (133 mmol) de tungstato de sodio dihidrato en 125 mL de agua destilada.

En otro matraz Erlenmeyer de 500 mL, también equipado con una barra agitadora de 5 cm, se preparó una solución acuosa de HCl 1.0 M (36% masa) con un volumen de 125 mL. Ambos matraces se calentaron por separado en parrillas de calentamiento y una con agitación a una velocidad de 550 rpm hasta que las soluciones alcanzaron temperaturas entre 90 y 95 °C (en este caso se llegó hasta los 95°C), las cuales se midieron con termómetros de mercurio sumergidos en cada solución (durante el calentamiento, los matraces se cubrieron con papel aluminio).

Posteriormente, la solución de HCl se vertió a la solución de tungstato de sodio, y la mezcla resultante se agitó a una temperatura de 95 °C durante 40 segundos. El cronómetro comenzó a contar inmediatamente después de completar la adición.

La solución resultante tomo una coloración amarilla/verde y se transfirió rápidamente a un matraz Erlenmeyer de 1 L que había sido enfriado previamente en un baño de hielo. La mezcla se dejó enfriar mientras permanecía bajo agitación constante.

Cuando la temperatura interna descendió al rango de entre 0 y 10 °C, se añadieron 90.365g de cloruro de sodio (NaCl)¹⁵ a la disolución. La mezcla se mantuvo en agitación a 0 °C durante una hora, lo que dio lugar a la formación de una suspensión lechosa.

¹⁵ Al agregar el NaCl, la disolución tomo un aspecto turbio y lechoso con una coloración amarilla/verde muy intensa (parecida al zumo de limón) y la formación de un precipitado color blanco. Al filtrar el sólido que permaneció en el matraz se rascó con una espátula de Cr-Ni y el compuesto tomo una coloración azul intenso. Se desconoce el motivo de este fenómeno.

La suspensión resultante fue filtrada al vacío con embudo Büchner y matraz Kitasato de 500 mL, y utilizando papel filtro. Durante este proceso, el sólido fue lavado secuencialmente con agua destilada fría (10 mL), etanol (10 mL) y éter dietílico (10 mL).

El sólido obtenido se secó al vacío durante 30 minutos. Luego, se recolectó y transfirió a un matraz de fondo redondo de 250 mL equipado con una barra agitadora. El matraz fue cargado con MeCN (125 mL) y calentado a reflujo durante 90 minutos a una temperatura de 80 °C¹⁶, utilizando un condensador enfriado por agua y abierto al aire, durante una hora.

La suspensión resultante fue filtrada en caliente mediante filtración al vacío con embudo Büchner, matraz Kitasato, papel filtro y celita. Posteriormente, el sólido fue lavado con MeCN caliente (10 mL). El filtrado obtenido fue concentrado al vacío y secado al vacío durante cinco días para obtener una masa de decatungstato de sodio de 20.587g. El producto final es un sólido policristalino, que conforme pasaron los días tomó un tono blanco (Figura 13).

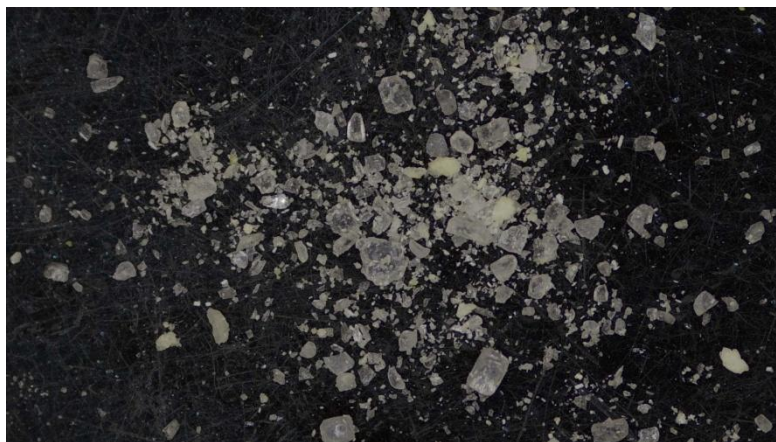


Figura 13. Sólidos de decatungstato de sodio.

Caracterización de los xantatos y el decatungstato.

Para la caracterización de nuestros reactivos y productos, se eligieron las siguientes técnicas debido a que en conjunto pueden aportar información relevante para esta investigación.

¹⁶ Al poner en reflujo la disolución, la temperatura se mantuvo principalmente alrededor de 80 °C, alcanzando un valor máximo de 84 °C. Debido a que el punto de ebullición del acetonitrilo (MeCN) reportado en la literatura es de 82–84 °C, se decidió extender el reflujo durante 30 minutos adicionales para asegurar la aceleración de la reacción.

Determinación del punto de fusión del decatungstato de sodio $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$.

El punto de fusión se midió con un equipo OSYMA, utilizando la configuración número 9 (rampa 9). No se logró determinar el punto de fusión exacto de la muestra; únicamente se supo que está por encima de los 250 °C (523.15 K), dado que este era el valor máximo del termómetro utilizado. Por esta razón, y con el fin de intentar determinar el punto de fusión, se realizó una segunda prueba con un termómetro de mercurio de mayor rango de graduación. Esta segunda prueba arrojó que el punto de fusión es superior a 300 °C (573.15 K).

Caracterización mediante espectroscopía UV-Vis.

La espectroscopía UV-Vis, se realizó con un espectrofotómetro Evolution 220 UV visible de la marca Thermo Scientific y el software INSIGHT (Figura 14).



Figura 14. Fotografía del espectrofotómetro Evolution 220 UV-Visible de la marca Thermo Scientific.

La espectroscopía UV-Vis, es una técnica que nos ayuda a analizar las transiciones electrónicas que ocurren en una molécula, esto nos permite identificar y cuantificar compuestos que absorben luz en un rango de longitud de onda que abarca de 200-1000 nm (ultravioleta al IR cercano).

La información que podemos obtener de esta técnica es la siguiente:

- **Transiciones electrónicas:** La espectroscopía UV-Vis detecta la absorción de energía por parte de los electrones que se encuentran en las moléculas, lo que da lugar a transiciones electrónicas. Estas transiciones pueden ser intrínsecas a la molécula (por ejemplo, en enlaces conjugados o entre orbitales *d* en iones metálicos) y pueden ayudarnos a la identificación de compuestos orgánicos (Skoog, 2017).

- **Determinación de concentraciones y seguimiento cinético de degradación de compuestos:** Con ayuda de la ley de Lambert-Beer, se puede cuantificar la concentración de un compuesto, a través de los cambios en el espectro de absorción asociados a la transformación del analito. Por ejemplo, en la degradación de fenol, se observan picos correspondientes a hidroquinona y ácidos carboxílicos, productos intermedios en la reacción (Pavel et al., 2023).

Caracterización mediante espectroscopía UV-Vis del compuesto $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$.

En el espectrofotómetro se llevó a cabo el análisis por espectroscopia UV-Vis, del compuesto decatungstato de sodio $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$, para determinar su coeficiente de extinción. Para esto se tomaron 6 muestras de $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ en HCl 0.01M con las siguientes concentraciones:

Tabla 3. Concentraciones de $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ para caracterización por UV-Vis

Muestra	Concentración [M]
1	0.00001
2	0.00010
3	0.00032
4	0.00060
5	0.00100
6	0.03162

Se realizó un barrido cuyo intervalo abarcó 200-450 nm en el caso del $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$, esto con el objetivo de obtener ϵ por medio de la ley de Lambert-Beer de manera gráfica.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

En donde:

$A = \text{Absorbancia}$

$\epsilon = \text{Coeficiente de absortividad molar}$

$l = \text{Longitud del prisma de cuarzo}(1\text{cm})$

$C = \text{Concentración de la disolución} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$

Una vez que se obtuvieron todos los datos, se procedió a hacer su gráfica (Figura 15 y Figura 16) para poder seleccionar el rango de longitud de onda y las concentraciones de las disoluciones de decatungstato que se utilizaran para el estudio.

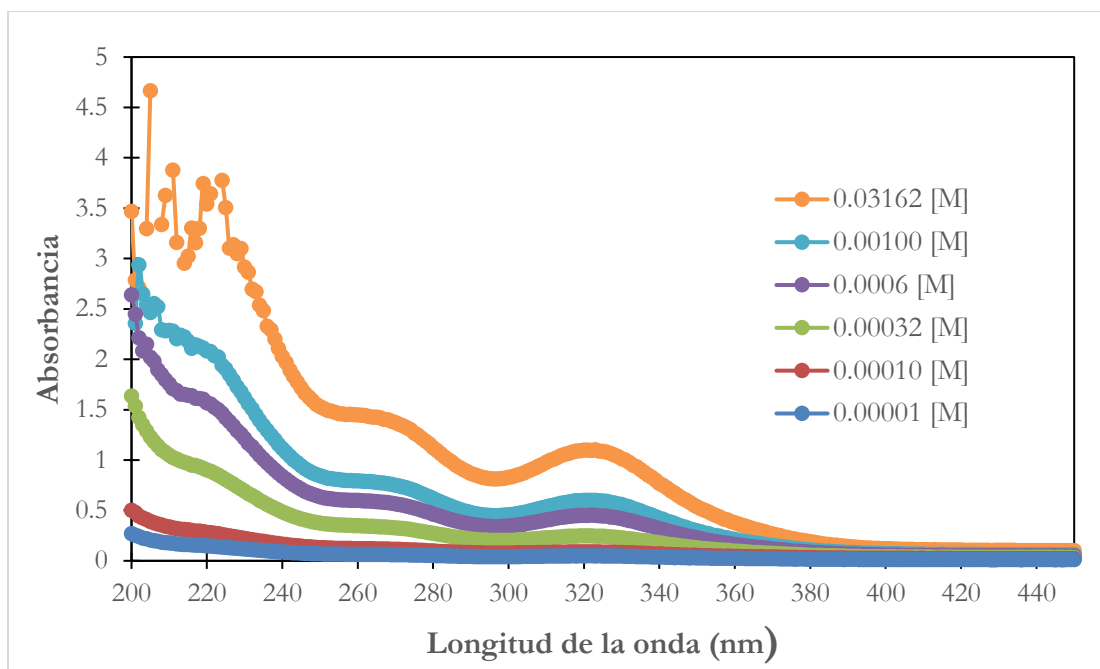


Figura 15. Gráfica Absorbancia vs Longitud de onda del $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ en el intervalo (200-450 nm)

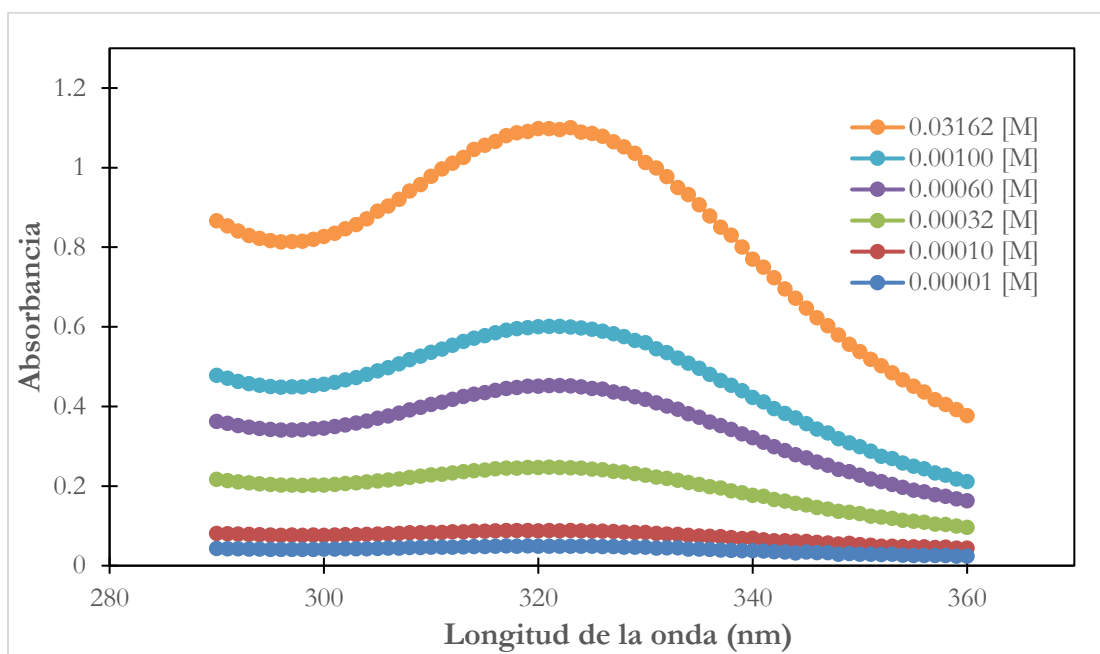


Figura 16. Gráfica Absorbancia vs Longitud de onda del $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ en el intervalo (290-360 nm)

Para determinar el coeficiente de *absortividad molar* (ϵ) del decatungstato de sodio, se utilizaron las mediciones experimentales de absorbancia a diferentes concentraciones (Tabla 5). Se seleccionaron aquellas concentraciones en las que se observa una relación lineal entre la absorbancia y la concentración, satisfaciendo así la ley de Lambert-Beer.

$$A = \epsilon \cdot (C) \cdot l + b$$

$$y = mx + b$$

Tabla 4. Valores de concentración y absorbancias para calcular el coeficiente de extinción del $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$

Concentración	Absorbancia	Longitud de onda
0.00001	0.048848	321
0.00010	0.088032	321
0.00032	0.247273	321
0.00060	0.45211	321
0.00100	0.601357	321

Al graficar absorbancias vs concentración, al seleccionar los primeros cinco puntos de la tabla, se observa un rango lineal que, al ajustar una recta por el método de regresión lineal obtenemos la siguiente ecuación

$$y = 581.52x + 0.052$$

Donde, si comparamos la ecuación de la recta con la ley de Lambert-Beer, “ y ” representa la absorbancia, “ x ” la concentración en mol [M]. El coeficiente de correlación $R^2 = 0.9806$, indica un ajuste lineal aceptable para el intervalo seleccionado.

De acuerdo con ley de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon \cdot (C) \cdot l + b$$

y dado que $l = 1\text{cm}$, la pendiente de la recta (581.71), lo que corresponde directamente al valor del coeficiente de *absortividad molar* (ϵ), obtenido experimentalmente y que, al graficar (Figura 18), es el valor de la pendiente de la recta ajustada en el rango donde se cumple la linealidad de la ley de Lambert-Beer.

$$\epsilon = 581.71 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

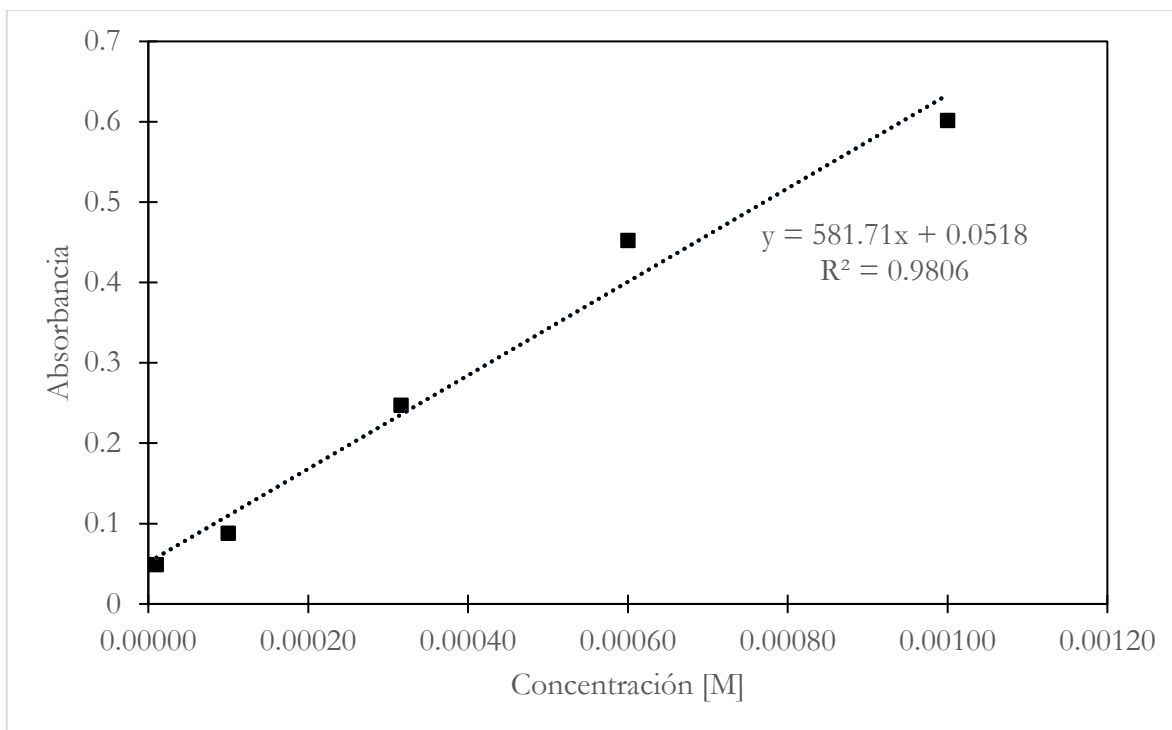


Figura 17. Grafica Absorbancia vs Concentración del $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$

Al comparar los valores experimentales promedio de máxima absorbancia experimental contra los valores de máxima absorbancia teóricos (323 nm) reportados en la literatura (Sarver et al., 2020).

Tabla 5. Valores de absorbancia en el máximo teórico reportado en la literatura.

Concentracion	Absorbancia	Longitud de onda
0.00001	0.048436	323
0.00010	0.087833	323
0.00032	0.245615	323
0.00060	0.451369	323
0.00100	0.59898	323

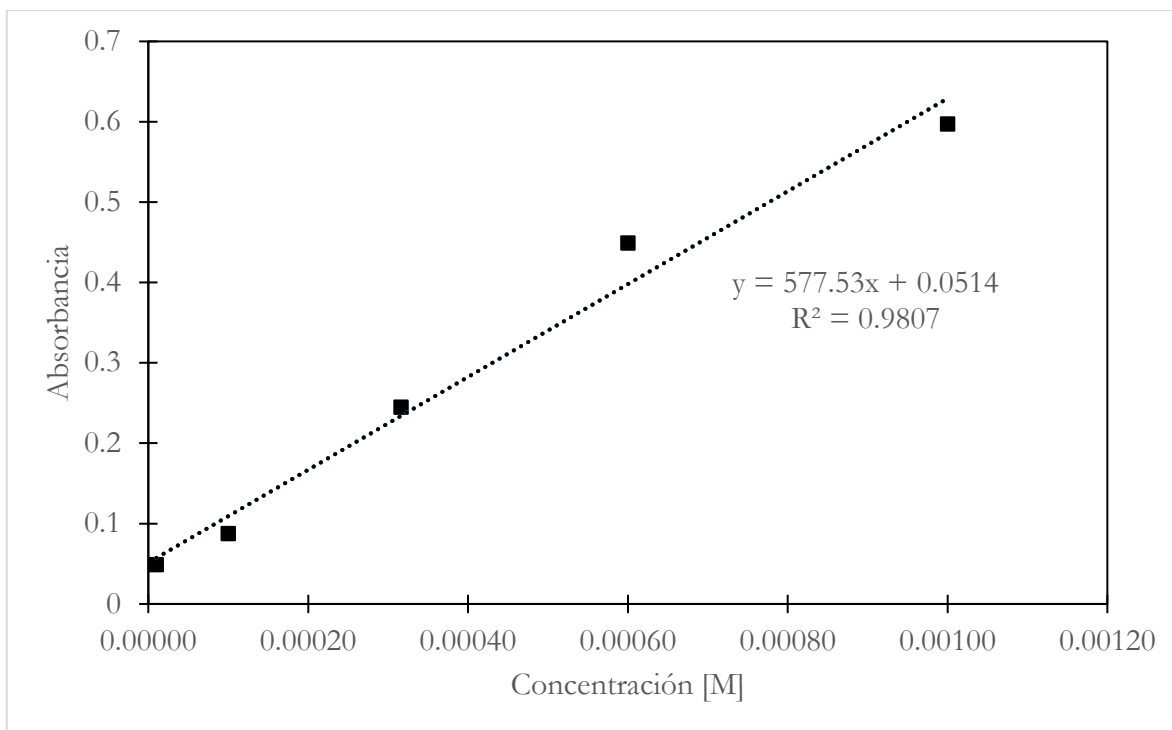


Figura 18. Grafica Absorbancia máxima teórica vs Concentración del $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$

Obtenemos que el coeficiente de absortividad molar en la longitud de onda de mayor absorción teórica del decatungstato de sodio es de:

$$\varepsilon = 577.53 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Cálculo del coeficiente de extinción y evaluación espectroscópica UV-Vis de la pureza de las muestras JER-01-XEP-C, JER-01-XEP-P y JER-01-XEP-SA.

Mediante espectroscopía UV-Vis, se obtuvieron los coeficientes de extinción de las muestras JER-01-XEP-P y JER-01-XEP-SA (Figura 19). Para esto se tomaron 4 muestras de cada compuesto en H_2O pH 9 con las siguientes concentraciones:

Tabla 6. Concentraciones de las muestras JER-01-XEP-P y JER-01-XEP-SA para su caracterización por UV/Vis.

Reactivo	Concentración (M)			
JER-01-XEP-P	1.00E-04	7.50E-05	5.00E-05	2.50E-05
JER-01-XEP-SA	1.00E-04	7.50E-05	5.00E-05	2.50E-05

Se realizo un barrido cuyo intervalo abarco 190-600 nm, esto con el objetivo obtener ε por medio de la ley de Lambert-Beer de manera gráfica.

Una vez que se obtuvieron todos los datos, se procedió a hacer su gráfica para poder seleccionar el intervalo y las concentraciones que se utilizaría para el estudio.

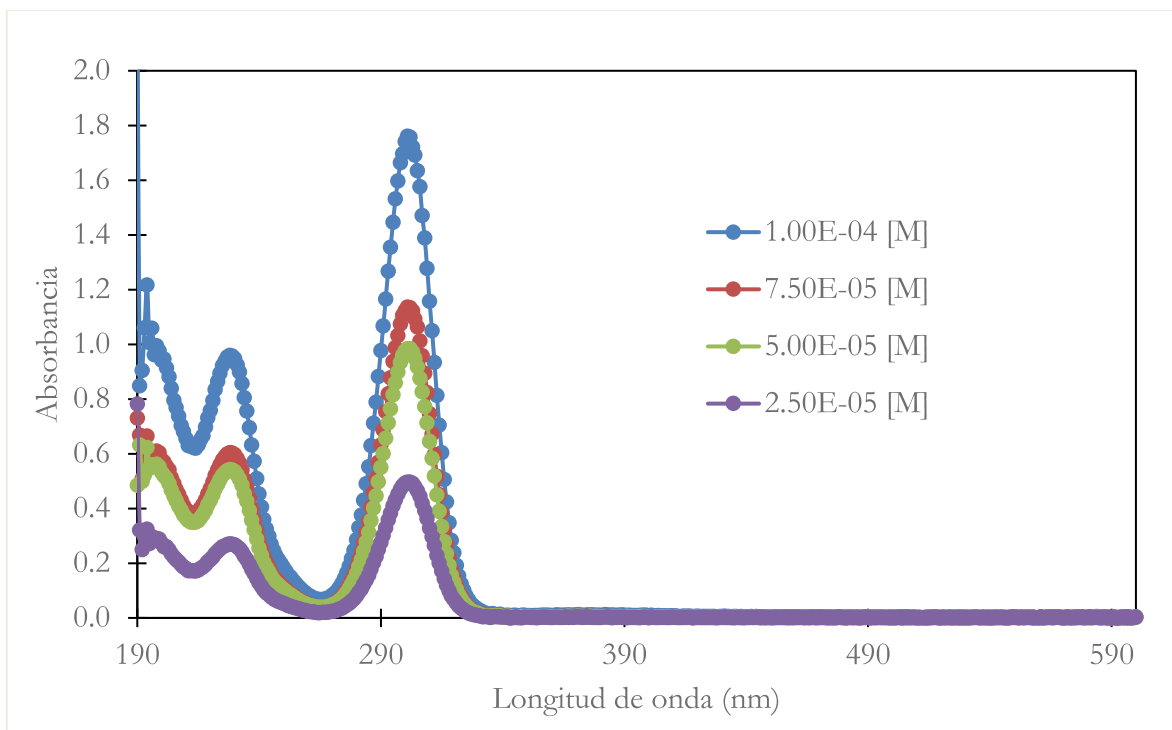


Figura 19. Gráfica Absorbancia vs Longitud de onda del JER-01-XEP-P en el intervalo (190-600 nm).

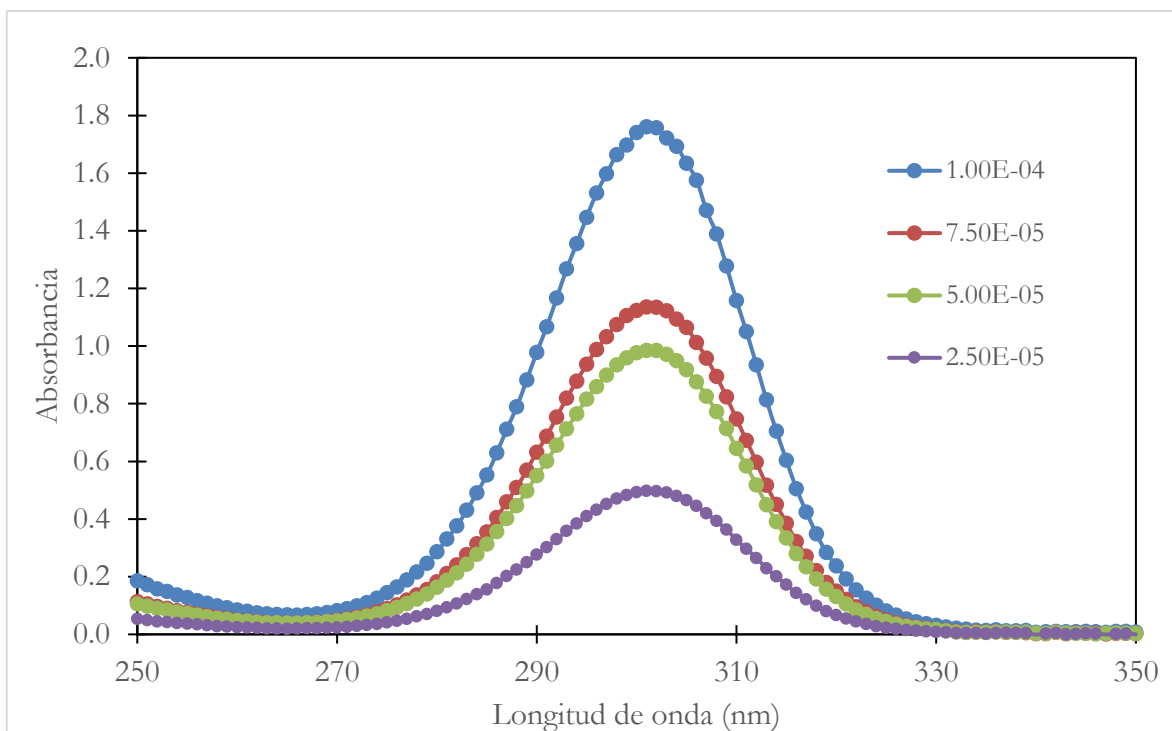


Figura 20. Gráfica Absorbancia vs Longitud de onda del JER-01-XEP-P en el intervalo (250-350 nm).

Una vez que se obtuvieron las gráficas dentro del intervalo (250nm – 350nm) (Figura 20), se seleccionaron los valores de longitud de onda en los que se encontraba el valor de máxima absorbancia, mismos que se utilizaron para realizar una gráfica *Concentración vs Absorbancia* (Figura 21), y así poder calcular el valor gráfico del coeficiente de extinción (ϵ), que al graficar los valores se obtuvo una ecuación de la recta en donde:

$$y = mx + b$$

$$A = \epsilon \cdot (C) + b$$

Tabla 7. Valores de concentración y absorbancias para calcular el coeficiente de extinción del compuesto JER-01-XEP-P

Concentracion [M]	Absorbancia	Longitud de onda (nm)
1.00E-04	1.761244	301
7.50E-05	1.136261	301
5.00E-05	0.984943	301
2.50E-05	0.496997	302

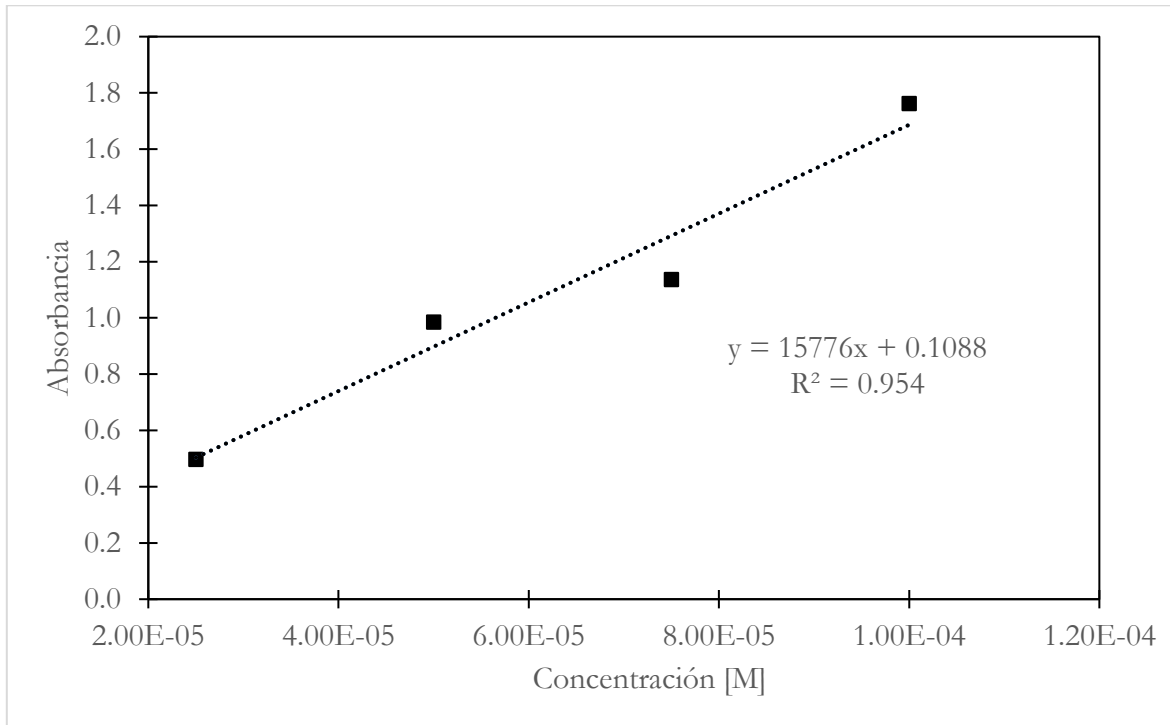


Figura 21. Grafica de Absorbancia vs Concentración de la muestra JER-01-XEP-P.

Obteniendo como coeficiente de extinción para la muestra JER-01-XEP-P de:

$$(\epsilon)=15776 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}.$$

La muestra JER-01-XEP-SA se caracterizó con el objetivo de compararla con JER-01-XEP-P, a fin de evaluar si este último alcanzaba un nivel de pureza adecuado (uso analítico) para su utilización en la experimentación. Esta caracterización fue especialmente relevante, ya que se contaba con mayor cantidad de JER-01-XEP-P para los experimentos. A partir de este análisis se obtuvieron los siguientes datos:

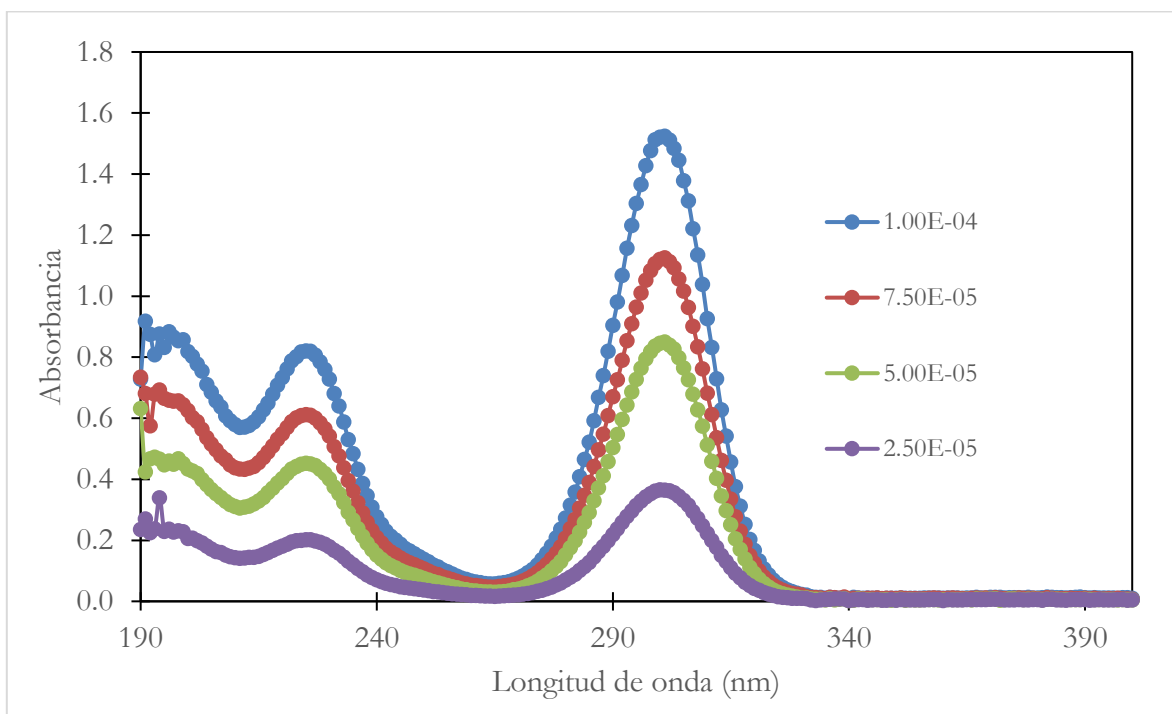


Figura 22. Gráfica de Absorbancia vs Longitud de onda del JER-01-XEP-SA en el rango (190-400 nm).

Tabla 8. Valores de concentración y absorbancias para calcular el coeficiente de extinción del compuesto JER-01-XEP-SA.

Concentracion [M]	Absorbancia	Longitud de onda (nm)
0.000100	1.524032	301
0.000075	1.124905	301
0.000050	0.849595	301
0.000025	0.364696	301

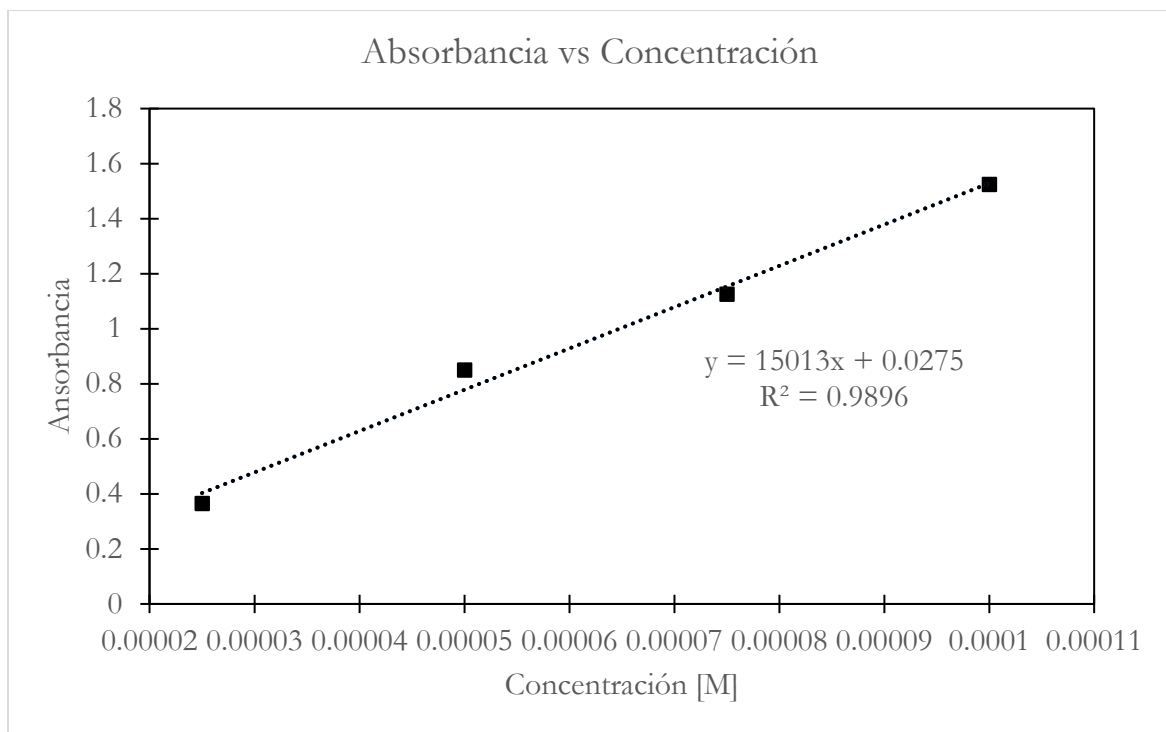


Figura 23. Grafica Absorbancia vs Concentración de la muestra JER-01-XEP-SA.

Obteniendo como coeficiente de extinción para la muestra JER-01-XEP-SA de:

$$(\epsilon)=15013 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}.$$

El análisis mediante espectroscopia UV-Vis, permitió determinar que el procedimiento aplicado al reactivo JER-01-XEP-C generó el producto JER-01-XEP-P con un grado de pureza competitivo (debido a la similitud entre los dos espectros) frente al estándar comercial JER-01-XEP-SA. Los espectros de absorción registrados en el rango de 200-360 nm revelan características espectroscópicas distintivas que corroboran esta afirmación (Figura 24).

La muestra JER-01-XEP-P exhibe bandas de absorción características del xantato etilo de potasio con máximos localizados a $\lambda \approx 301 \text{ nm}$ y $\lambda \approx 225 \text{ nm}$, correspondientes al grupo tiocarbonilo ($\text{C}=\text{S}$). La intensidad superior de estas bandas (Absorbancia ≈ 1.8 a 301 nm) en comparación con el reactivo comercial JER-01-XEP-SA (Absorbancia ≈ 1.5 a 301 nm) sugiere una mayor concentración del cromóforo objetivo, indicativo de mayor pureza.

El producto JER-01-XEP-P muestra perfiles de absorción más definidos y simétricos en comparación con el estándar comercial, particularmente en la región de 290-310 nm. Esta

superior definición espectral es consistente con una menor presencia de impurezas que típicamente causan ensanchamiento de bandas y disminución en la resolución espectral. Adicionalmente, la relación de intensidades entre los máximos a 301 nm y 225 nm se mantiene constante y bien definida, lo que sugiere homogeneidad estructural del compuesto.

Es notable que el reactivo precursor JER-01-XEP-C muestra absorciones significativamente menores (Absorbancia ≈ 0.7 a 300 nm), lo que evidencia la efectividad del proceso de purificación implementado. La transformación de JER-01-XEP-C a JER-01-XEP-Pha incrementado la concentración del cromóforo principal en aproximadamente un 157%, superando incluso al estándar comercial JER-01-XEP-SA en un 20%.

La superior calidad espectroscópica observada en JER-01-XEP-P valida la eficiencia del protocolo sintético desarrollado, posicionando este producto como una alternativa viable y potencialmente superior al estándar comercial para aplicaciones analíticas y procesos que requieran alta pureza. La ausencia de absorciones anómalas en regiones no características para xantatos (320-360 nm) refuerza la conclusión sobre la pureza elevada del producto obtenido.

Esta caracterización espectroscópica proporciona evidencia robusta de que el procedimiento sintético optimizado ha logrado no solo reproducir sino mejorar la pureza del xantato etilo de potasio en comparación con alternativas comerciales disponibles.

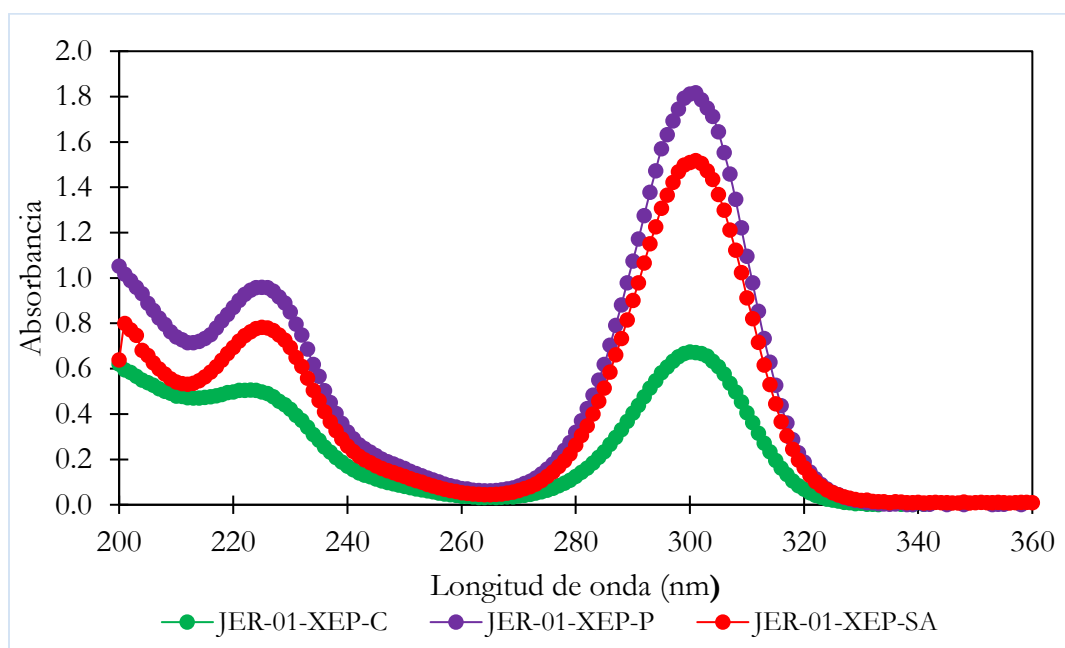


Figura 24. Espectro UV-Vis comparativo entre el reactivo JER-01-XEP-C, el producto JER-01-XEP-P y el producto comercial JER-01-XEP-SA

Tabla 9. Valores de concentración y absorbancias para calcular el coeficiente de extinción del compuesto JER-01-XIP-SA.

Concentracion [M]	Absorbancia	Longitud de onda (nm)
1.00E-04	1.807446	302
7.50E-05	1.311642	301
5.00E-05	0.917396	301
2.50E-05	0.510086	301

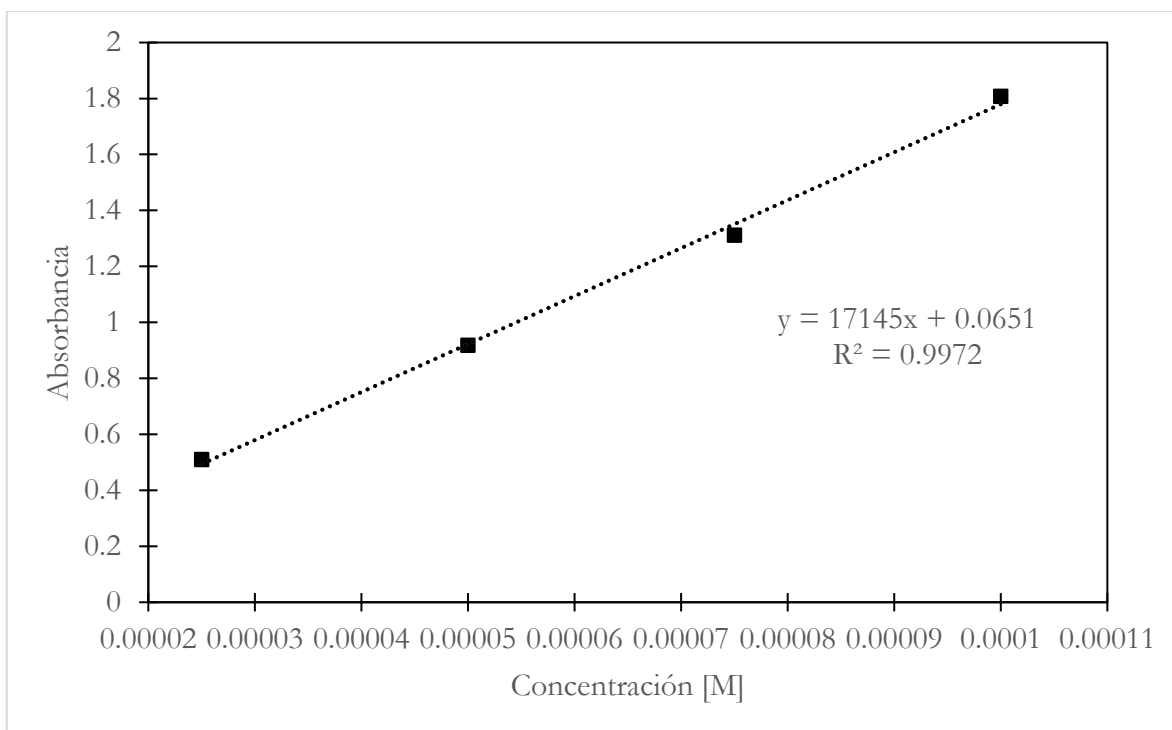


Figura 25. Grafica Absorbancia vs Concentración de la muestra JER-01-XIP-SA.

Obteniendo como coeficiente de extinción para la muestra JER-01-XIP-SA de:

$$(\epsilon)=17145 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}.$$

El análisis espectroscópico UV-Visible de la muestra JER-01-XIP-SA (xantato isopropílico de potasio) revela un perfil característico con bandas de absorción bien definidas. Como se observa en la Figura 26, el compuesto exhibe un máximo de absorción prominente a aproximadamente entre 295-300 nm, con una absorbancia de 1.48, atribuible al grupo tiocarbonilo (C=S), característico de la estructura molecular de los xantatos.

El espectro muestra además una banda secundaria bien definida en la región de 220-240 nm (absorbancia máxima ≈ 0.8), correspondiente a los enlaces C-O-C y S-C del grupo xantato.

La relación de intensidades entre estas dos bandas principales (aproximadamente 1.8:1) coincide con los valores teóricos esperados para esta familia de compuestos, lo que constituye un indicador fiable de la integridad estructural del xantato isopropilo de potasio.

Es relevante destacar la ausencia de señales de absorción significativas en la región de 340-590 nm, lo que confirma la ausencia de impurezas cromóforas o productos de degradación que típicamente absorben en esta región. Asimismo, la línea base del espectro se mantiene estable y cercana a cero en longitudes de onda superiores a 320 nm, evidenciando la pureza espectroscópica de la muestra.

La nitidez y resolución de todas las bandas observadas, junto con la ausencia de hombros o desplazamientos anómalos, sugieren que el compuesto analizado posee un alto grado de pureza química y estereoquímica según lo registrado en la literatura científica (Zamora, 2001; Elizondo-Álvarez et al., 2021), validando su identidad estructural y demostrando una pureza adecuada para su aplicación en estudios posteriores de fotodegradación catalítica.

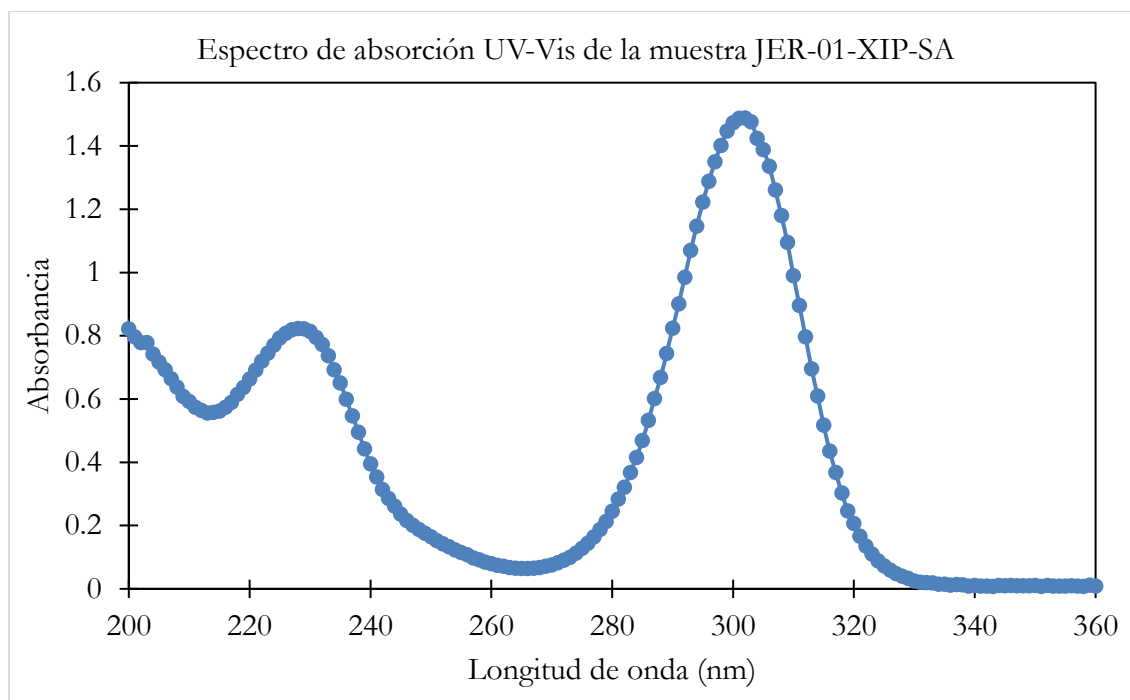


Figura 26. Espectro absorción UV-VIS de la muestra JER-01-XIP-SA (xantato isopropilo de potasio).

Caracterización mediante resonancia magnética nuclear.

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se llevó a cabo con espectrómetro de RMN spinsolve 80 carbon, de la marca Magritek (Figura 27).



Figura 27. Espectrómetro de RMN spinsolve 80 carbon, de la marca Magritek.

Los espectros presentados corresponden a análisis de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de protón (^1H -RMN) de muestras de JER-01-XEP-P, JER-01-XEP-SA, JER-01-XIP-SA y $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$, realizados con un equipo Spinsolve utilizando el protocolo 1D EXTENDED+, con el propósito de confirmar su pureza, integridad estructural y estabilidad antes de su uso en los ensayos fotocatalíticos.

En los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), cada señal representa un tipo distinto de protón químicamente no equivalente dentro de la molécula. La **integral** bajo cada señal es proporcional al número relativo de protones que generan esa señal, permitiendo determinar la relación entre los diferentes entornos de hidrógeno en el compuesto. Además, la multiplicidad de cada señal (singulete, doblete, triplete, etc.)¹⁷ indica el número de protones vecinos con los que cada protón está acoplado magnéticamente, lo cual aporta información estructural adicional.

Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de los compuestos JER-01-XEP-P y JER-01-XEP-SA.

Los parámetros que se establecieron para realizar los espectros para las muestras JER-01-XEP-P y JER-01-XEP-SA fueron los siguientes:

- Solvente: $\text{DMSO}^{18}\text{-d}_6$ (dimetilsulfóxido hexadeuterado)
- Número de escaneos: 16
- Tiempo de adquisición: 3.2 segundos
- Tiempo de repetición: 7 segundos

¹⁷ Singulete: una sola línea (sin acoplamiento); doblete: dos líneas (un protón vecino); triplete: tres líneas (dos protones vecinos); multiplete: patrón más complejo por acoplamientos múltiples.

¹⁸ DMSO-d_6 (dimetilsulfóxido deuterado) se utiliza como disolvente en espectroscopía RMN debido a su baja interferencia en el espectro, mientras que el DMSO convencional actúa como disolvente polar aprótico en reacciones químicas y estudios de disolución.

- Ángulo de pulso: 90°

El espectro del compuesto JER-01-XEP-SA (Figura 28) presenta señales bien definidas en las regiones alifática (0.8–1.5 ppm) y aromática (6.5–8.0 ppm). Las integrales muestran una relación proporcional entre las distintas señales, indicando una adecuada distribución de protones en los entornos químicos esperados.

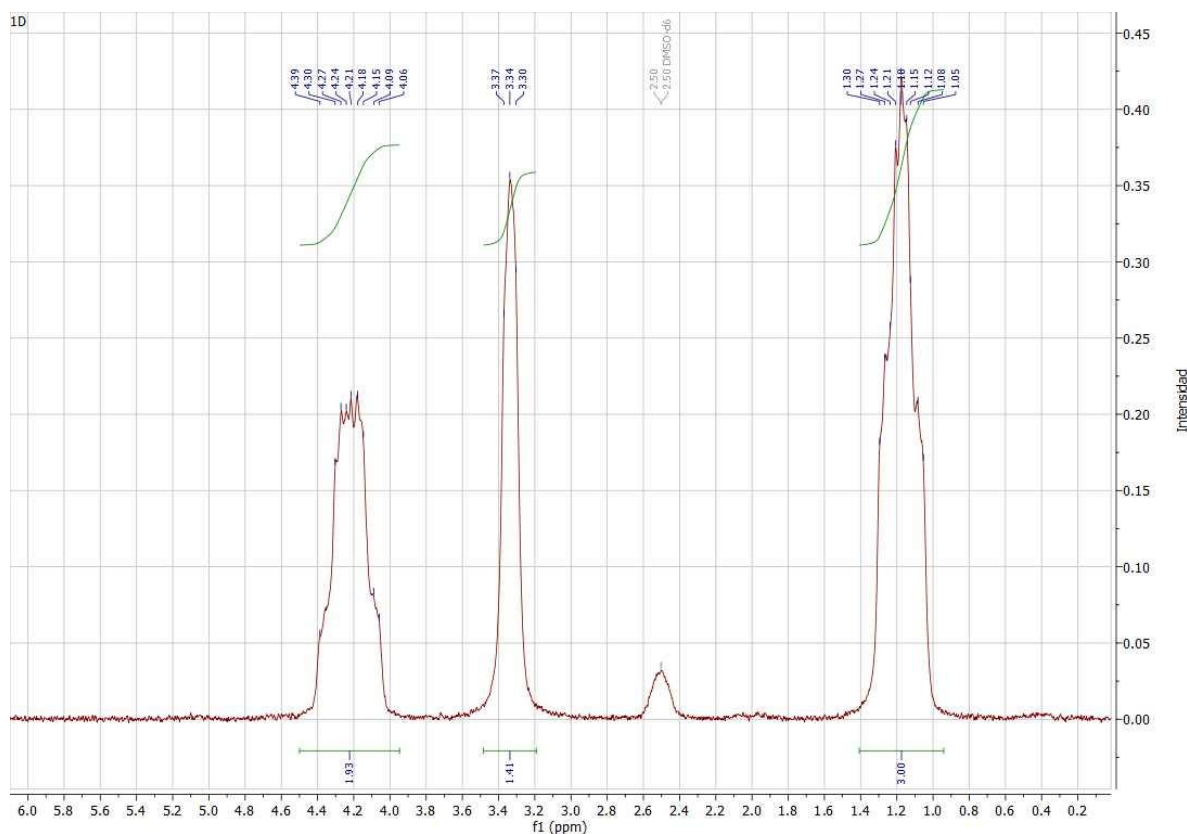


Figura 28. Espectro RMN del compuesto JER-01-XEP-SA donde se observan las integrales de las señales presentes en la muestra.

Por su parte, el espectro del compuesto JER-01-XEP-P (Figura 29), obtenido tras el proceso de purificación, conserva el mismo patrón espectral que el material comercial, con desplazamientos químicos prácticamente idénticos. Las leves variaciones en la intensidad de las señales se atribuyen a diferencias en la concentración de muestra o al contenido residual de disolvente.

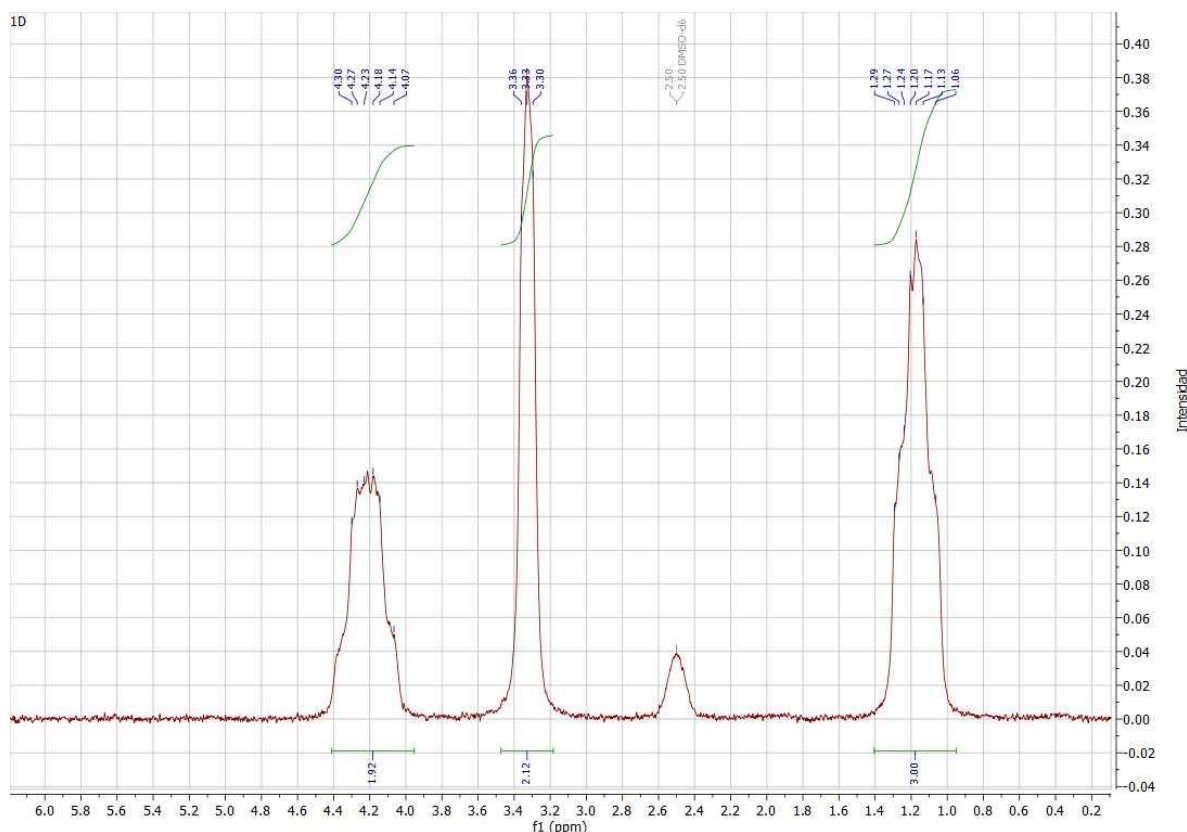


Figura 29. Espectro RMN del compuesto JER-01-XEP-SA donde se observan las integrales de las señales presentes en la muestra.

La comparación directa entre ambos (Figura 30) muestra una alta similitud en la posición de los desplazamientos químicos y en la forma general de las señales, lo que sugiere que el compuesto purificado JER-01-XEP-P (azul claro) conserva la misma identidad estructural que el reactivo comercial JER-01-XEP-SA (azul intenso).

Sin embargo, se observan ligeras diferencias en la intensidad de las integrales, atribuibles a la pureza y concentración de cada muestra. Estas observaciones permiten concluir que el compuesto JER-01-XEP-P, obtenido en el laboratorio y en mayor cantidad, corresponde estructural y funcionalmente al material comercial, por lo que los resultados obtenidos en los experimentos fotocatalíticos con este pueden extrapolarse de manera confiable al comportamiento del reactivo de grado analítico.

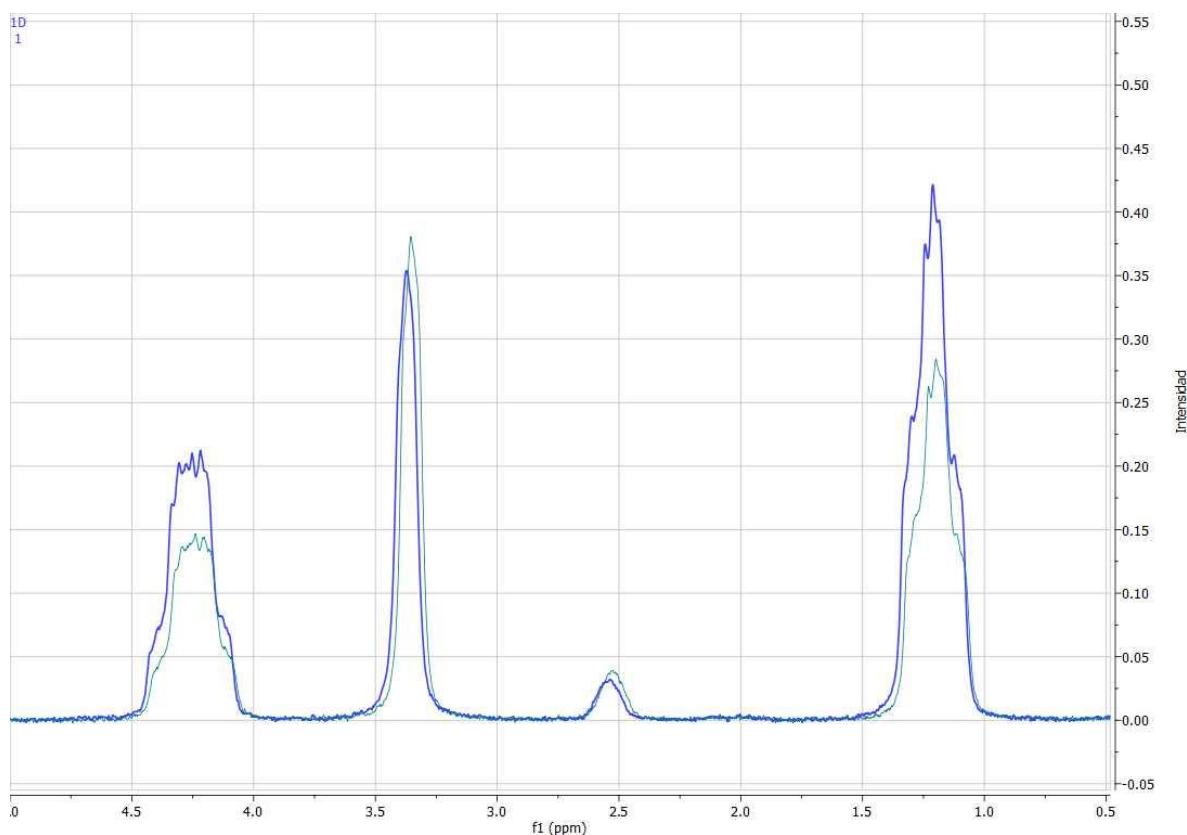


Figura 30. Espectros de comparación en donde se superponen la señal del compuesto JER-01-XEP-SA (azul intenso) contra la señal del compuesto JER-01-XEP-P (azul claro).

Resonancia Magnética Nuclear (RMN) del compuesto $\text{Na}_4 [\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$.

Para realizar el espectro de RMN de protón (^1H) de la muestra $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ se utilizaron los siguientes:

- Solvente: Acetonitrilo (Acetonitrile)
- Número de escaneos: 4
- Tiempo de adquisición: 6.5536 segundos
- Tiempo de repetición: 15 segundos
- Ángulo de pulso: 90°

A continuación, se describe lo observado en cada espectro y se realiza un análisis global sobre la pureza y la idoneidad del compuesto.

El espectro de RMN del anión decatungstato (Figura 31) fue registrado en MeCN¹⁹ deuterado, a diferencia de los compuestos orgánicos anteriores, este no presenta señales dentro del rango típico de desplazamientos químicos de protones (0–10 ppm).

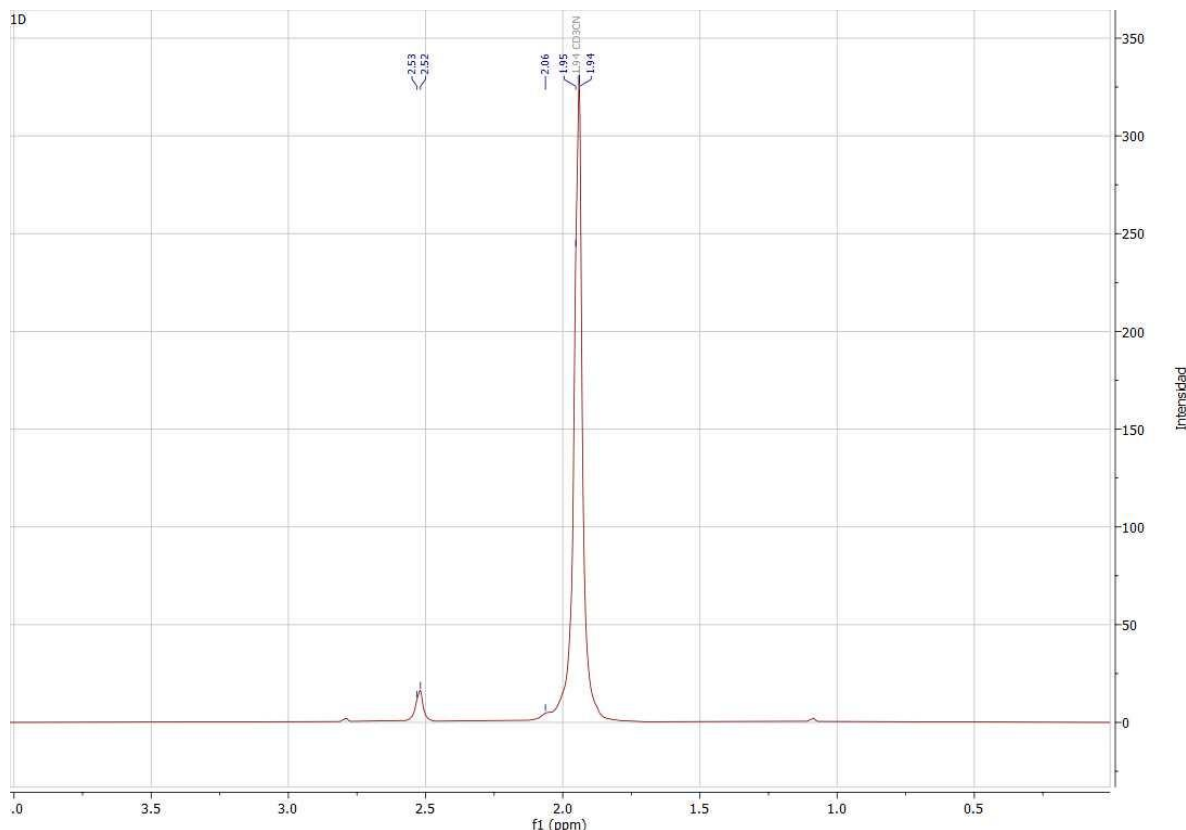


Figura 31. Señal RMN del ion $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ en MeCN deuterado.

La ausencia total de resonancias indica que el sistema permanece inerte en presencia de protones cuando no ha sido sometido a excitación luminosa, confirmando la estabilidad química del anión en condiciones oscuras y su idoneidad como fotocatalizador en los estudios posteriores.

Experimentación cualitativa (Experimentos Aurora).

La experimentación cualitativa fue denominada Experimentos Aurora, ya que consisten en evaluar la degradación fotocatalítica únicamente mediante irradiación de luz. El nombre hace referencia a Aurora, la diosa romana del amanecer, simbolizando la luz, lo cual refleja que en estos experimentos la luz es el único factor activo en la reacción. Los compuestos evaluados

¹⁹ MeCN se refiere a acetonitrilo.

fueron JER-01-XEP-P y JER-01-XIP-SA, y se llevaron a cabo cuatro ensayos exploratorios, identificados como Aurora 1, 2, 3 y 4.

En Aurora 1, se utilizó una disolución del compuesto JER-01-XEP-P a una concentración de 10^{-4} M en medio alcalino (pH 9), sin la presencia del fotocatalizador $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$. La muestra fue irradiada a una longitud de onda de 310 nm durante 80 minutos, y se monitoreó la evolución de la muestra mediante espectroscopía UV-Vis en un rango de 190 a 600 nm en los intervalos de tiempos de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 y 80 minutos. La elección de irradiar a 310 nm se basó en los espectros de absorción registrados (ilustración 40 y 45). Que coinciden con reportes que indican que los xantatos presentan máximos de absorción en torno a esta región del espectro ultravioleta (300-320 nm) (Vorobyev et al., 2019).

En Aurora 2, se repitieron las mismas condiciones experimentales, pero empleando una fuente de irradiación a 365 nm. Esta elección se fundamenta en el espectro de absorción del decatungstato que se presentó anteriormente en la Figura 15, cuya curva se extiende más allá de su máximo de 323 nm, alcanzando una región cercana a 365 nm (una “cola” de absorción) suficiente para que el fotocatalizador se excite y alcance su estado reactivo, permitiendo que se lleve a cabo la degradación fotocatalítica. De esta manera, fue posible evaluar el efecto de diferentes longitudes de onda bajo condiciones físicas y técnicas de análisis espectroscópico equivalentes.

De manera análoga, los experimentos Aurora 3 y Aurora 4 se diseñaron siguiendo el mismo protocolo experimental, pero utilizando el xantato isopropílico de potasio, con la clave JER-01-XIP-SA, como compuesto de estudio. Aurora 3 empleó irradiación a 310 nm, mientras que Aurora 4 utilizó irradiación a 365 nm, permitiendo así evaluar el efecto de la longitud de onda sobre la degradación fotocatalítica de este segundo compuesto.

Preparación de las disoluciones de xantatos.

La preparación de las disoluciones se realizó bajo condiciones controladas dentro de las instalaciones del laboratorio 223 de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, para garantizar la reproducibilidad y precisión en los experimentos de fotodegradación. A continuación, se detalla el procedimiento empleado para la disolución de los xantatos de etilo e isopropilo de potasio, así como para la preparación de la disolución de decatungstato de sodio

$\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ con una concentración equivalente al 10% molar respecto a la concentración de los xantatos.

Preparación de la disolución madre de xantato.

Se pesaron 0.016 g de xantato de etilo de potasio o de xantato isopropílico de potasio, lo cual corresponde a una concentración aproximada de 10^{-3} M, considerando el peso molecular específico de cada compuesto. Se optó por pesar la misma masa para ambos xantatos, ya que sus pesos moleculares son muy similares; la diferencia en concentración resultante sería mínima y despreciable en este tipo de experimentos, siendo relevante únicamente en estudios de grado analítico. Esta masa se disolvió completamente en 10 mL de agua destilada ajustada a pH 9 con NaOH, obteniendo así la disolución madre. La cantidad de NaOH necesaria se calculó mediante un cálculo estequiométrico ácido-base. Posteriormente, se tomó una alícuota de 50 μL de la disolución madre y se diluyó hasta un volumen final de 5 mL con agua destilada a pH 9, obteniendo una concentración final aproximada de 10^{-4} M para los experimentos fotocatalíticos.

Preparación de la disolución madre de $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ 10% mol

La concentración del decatungstato se eligió equivalente al 10 % molar respecto al xantato para garantizar que el fotocatalizador estuviera presente en cantidad suficiente para inducir la degradación del compuesto, sin que su exceso alterara la química de la reacción ni los resultados experimentales.

Para la preparación de la disolución de decatungstato $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ con una concentración equivalente al 10% molar respecto a la concentración de xantato en la disolución de trabajo (10^{-4} M), se calcularon las masas y volúmenes necesarios considerando el peso molecular del decatungstato de sodio, que es aproximadamente 2980 g/mol. La concentración deseada para el decatungstato en la mezcla final es, por tanto, 1.0×10^{-5} M.

Dado que la masa requerida para preparar directamente 10 mL de una solución a esta concentración es muy pequeña (aproximadamente 0.298 mg), se optó por preparar primero una disolución madre más concentrada. Para ello, se disolvieron aproximadamente 3 mg de decatungstato de sodio en 10 mL de agua destilada ajustada a pH 9, obteniendo una disolución madre con concentración aproximada de 1.0×10^{-4} M.

Posteriormente, para obtener la disolución de trabajo con concentración 1.0×10^{-5} M, se tomó una alícuota de 100 μ L de la disolución madre y se diluyó hasta un volumen final de 10 mL con agua destilada a pH 9.

Disolución final.

Para la disolución final donde mezclamos ambas disoluciones y mantenemos la equivalencia molar sin modificar las concentraciones relativas, se toman 5 mL de la disolución del xantato correspondiente 1.0×10^{-4} M y se añaden 5 mL de la disolución de decatungstato de sodio a 1.0×10^{-5} M. Al combinar volúmenes iguales, las concentraciones finales se diluyen a la mitad, resultando en 5.0×10^{-5} M para el xantato y 5.0×10^{-6} M para el decatungstato, manteniendo así la relación molar del 10% establecida previamente. Esta mezcla se homogeneiza suavemente y se verifica que el pH se mantenga en 9, ajustándolo con NaOH si es necesario, asegurando que las condiciones experimentales se conserven adecuadamente para los estudios de fotodegradación.

Experimentos de fotocátalisis con óxidos de tungsteno (Experimentos Diana).

La experimentación fotocatalítica fue denominada Experimentos Diana, ya que consisten en evaluar la degradación de compuestos mediante el uso del fotocatalizador $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$, un óxido de tungsteno. El nombre hace referencia a Diana, la diosa romana asociada con la protección de la naturaleza, simbolizando el objetivo ambiental de estos experimentos: mejorar la calidad del agua mediante procesos sostenibles.

Los experimentos Diana se diseñaron tomando como referencia los experimentos cualitativos²⁰ previos (Aurora), con el objetivo de evaluar y optimizar la degradación fotocatalítica de los compuestos JER-01-XEP-P y JER-01-XIP-SA en presencia del óxido de tungsteno como fotocatalizador $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$. En estos experimentos, se busca determinar la eficiencia del catalizador bajo diferentes condiciones de irradiación y establecer los parámetros óptimos para la degradación de los xantatos.

²⁰ Los experimentos Aurora se denominan cualitativos, ya que, son experimentos exploratorios que nos indican cual es el efecto de la irradiación sobre las muestras de xantatos en ausencia del fotocatalizador.

Para cada experimento Diana, se preparan disoluciones de los compuestos (JER-01-XEP-P y JER-01-XIP-SA) a una concentración de 10^{-4} M en medio alcalino (pH 9). A estas disoluciones se les adiciona decatungstato de sodio $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ en una proporción del 10% molar respecto al xantato. Posteriormente, las muestras son sometidas a irradiación con luz ultravioleta, utilizando una longitud de onda de 365 nm.

El progreso de la reacción se monitorea mediante espectroscopía UV-Vis, registrando espectros en el rango de 190 a 600 nm. Las mediciones del experimento Diana 0, se realizan a intervalos de tiempo de 20, 40, 60 y 80 minutos, lo que permite dar seguimiento a la cinética de la degradación y detectar la posible formación de productos intermedios. Esta metodología permite comparar directamente la eficiencia de la degradación en presencia del fotocatalizador con los resultados obtenidos en ausencia del mismo (experimentos Aurora), así como evaluar el efecto de la longitud de onda utilizada.

Antes de iniciar los experimentos Diana de manera sistemática, se realiza un experimento preliminar denominado Diana 0. Este experimento piloto tiene como finalidad establecer una base de comparación y determinar si es necesario ajustar parámetros experimentales, como la concentración de catalizador, el tiempo de irradiación, las condiciones de la fotocelda o el fotoreactor, para mejorar la eficiencia del proceso. En función de los resultados obtenidos en Diana 0, se podrán modificar las condiciones experimentales para los experimentos subsecuentes, asegurando así la optimización del protocolo y la obtención de resultados reproducibles y comparables.

Metodología teórico-computacional.

En esta metodología emplearemos el uso de la química computacional y de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), fundamentada en la mecánica cuántica, para hacer predicciones de algunas características importantes en el estudio de nuestras moléculas (xantato de amilo, etilo, isopropilo y $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$) participantes en el mecanismo fotocatalítico.

En primer lugar, se determinará la geometría de mínima energía de cada molécula, lo que garantiza que las estructuras estudiadas sean estables termodinámicamente. En segundo lugar, se analizará el comportamiento electrónico de las moléculas, lo cual es crucial para proponer el mecanismo de la reacción de degradación y los productos formados.

Interacción fotocatalizador-molécula.

Para la interacción química esperada entre nuestro fotocatalizador (ion decatungstato) excitado, y una molécula orgánica como un xantato (etilo, isopropílico o amílico) en un medio acuoso alcalino (pH=9) e irradiado a 310 y 365 nm puede ser del tipo iónica o radicalaria. Los mecanismos redox y ácido-base determinan la formación de especies intermediarias (radicales, carbocationes y carbaniones), cuya estabilidad depende de factores como la distribución electrónica y espacial. Para esta investigación se han propuesto cuatro mecanismos principales, los cuales son: (a) transferencia de átomo de hidrógeno, o *mecanismo HAT* (Hydrogen Transfer Atom), transferencia monoelectrónica, o *mecanismo SET* (Single Electron Transfer), transferencia de hidruro, o *mecanismo HT* (Hydride Transfer) y transferencia de protón, o *mecanismo PT* (Proton Transfer), los cuales analizaremos termodinámica y cinéticamente y, comparando los primeros pasos de estos posibles mecanismos, identificando los estados de transición e intermediarios más estables y favorecidos que permitan proponer rutas viables de reacción.

El decatungstato de sodio $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ actúa como fotocatalizador polioxometalato con capacidad de absorción en el rango UV (300-350 nm) (Sanosa et al., 2023). En su estado basal (singlete), presenta una estructura electrónica de capa cerrada²¹ s_0 , pero tras la absorción de un fotón, pasará a un estado excitado de mayor energía s_1 , que se relajará a un estado triplete de capa abierta t_1 . (Figura 32). Este estado excitado vive por algún tiempo (de microsegundos a milisegundos), lo que facilita su participación en reacciones redox con el sustrato orgánico (Nevárez-Martínez et al., 2017; Sanosa et al., 2023).

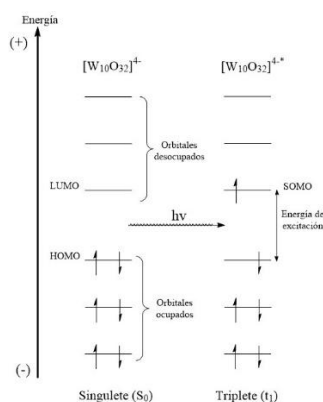


Figura 32. Estructura orbital del estado singlete (izquierda) y triplete (derecha) del $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$

²¹ Una estructura de capa cerrada se refiere a una molécula en donde todos los electrones están apareados y su multiplicidad de spin total es igual a cero.

Respecto a los xantatos, en solución acuosa a pH 9, su estabilidad se maximiza debido a la desprotonación completa del grupo tiol (-SH), evitando la hidrólisis ácida que domina a pH menor a 6 (Pavón, 2001). La estructura resonante del xantato permite la deslocalización de carga negativa entre los átomos de azufre y oxígeno. Esta deslocalización electrónica no solo estabiliza el anión xantato, sino que también influye en la reactividad de los carbonos α al oxígeno.

Mecanismos de reacción fotoquímicos para la degradación de compuestos.

A continuación, se presentan los cuatro mecanismos propuestos para la degradación de xantatos con decatungstato de sodio.

Transferencia de Átomo de Hidrogeno (HAT).

En este mecanismo propuesto (Figura 33), el ion decatungstato singulete se irradia con luz y pasa a decatungstato excitado (triplete), que abstrae un átomo de hidrogeno del grupo alquilo del xantato presente (etilo, isopropilo o amilo), generando un radical alquilo ($R\cdot$) y la especie $[W_{10}O_{32}H]^{4-}$ con multiplicidad de spin doblete²².

De acuerdo con la estabilidad por hiperconjugación, los radicales alquilo terciarios son los más estables, en el caso de un xantato, el carbono en posición α a oxígeno, tiende a ser el más reactivo en reacciones HAT, debido a que el oxígeno tiene un par de electrones libres que puede donar, lo que se ha establecido que da un carácter *hidrúrico*, al átomo de hidrógeno reactivo. Esta donación electrónica por parte del oxígeno vecino es, a su vez, un factor importante en la estabilización del radical (Tang et al., 2020).

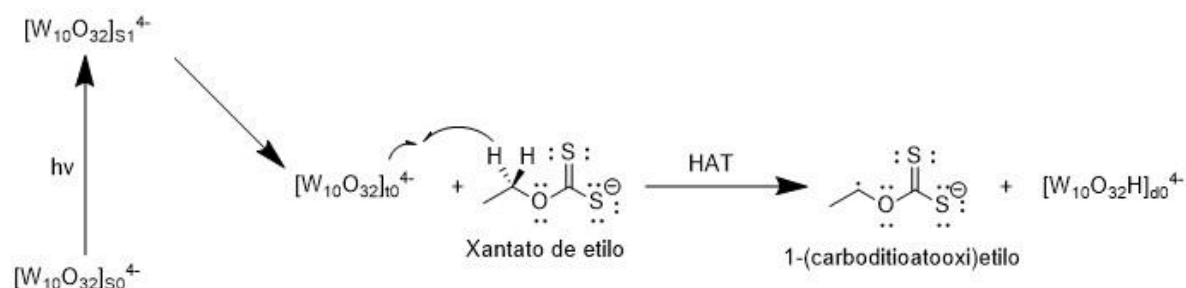


Figura 33. Ejemplo de mecanismo HAT entre el $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ y el xantato etilo, para dar lugar a $[W_{10}O_{32}H]^{4-}$ (doblete) y al radical 1-(carboditioatooxi)etilo

²² Una especie con multiplicidad doblete, significa que su spin total es $S=1/2$, lo que indica que tiene un electrón desapareado.

Transferencia monoelectrónica (SET).

Una vez que el decatungstato pasa del estado basal S_0 , al estado excitado t_1 , este actúa como un oxidante para extraer un electrón del xantato para formar un radical (Nevárez-Martínez et al., 2017; Sanosa et al., 2023). La estabilidad de esta especie depende principalmente de dos factores. Por un lado, la conjugación del grupo tiolato, ya que, la carga en el carbono α se deslocaliza hacia los átomos de azufre a través de orbitales $3p$, un fenómeno descrito en estudios de radicales estabilizados por grupos sulfonilo. Por otro lado, tenemos los efectos de solvatación del radical se ve favorecida por la presencia de contraiones (K^+) y la alta polaridad del disolvente (agua), reduciendo su energía libre. (Pavón, 2001), la propuesta de este mecanismo se observa en la Figura 34..

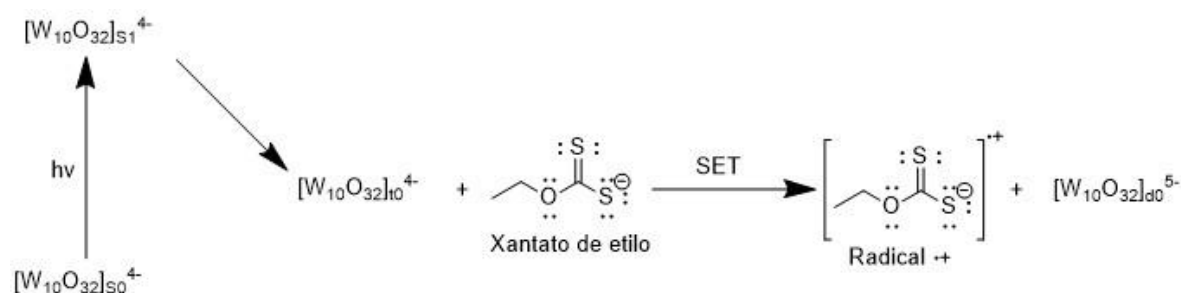


Figura 34. Ejemplo de mecanismo SET entre el $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ y el xantato metílico, para dar lugar a $[W_{10}O_{32}]^{5-}$ (doblete) y al radical $\cdot+$

Transferencia de Hidruro (HT).

Implica la transferencia de un ion hidruro (H^-) desde el xantato hacia el decatungstato, generando un carbocatión en el sustrato (Sanosa et al., 2023). La estabilidad de esta especie se puede explicar por el efecto donador del oxígeno, el cual es un átomo electronegativo con un par de electrones libres que pueden participar en la estabilización del carbocatión mediante conjugación, como sucede en los carbocationes presentes en éteres, estabilizados como iones oxonio (Química orgánica, 2024). En segundo lugar, tenemos la hiperconjugación de los enlaces C-H del grupo metilo vecino al carbocatión, que es el mecanismo convencional de estabilización de carbocationes en cadenas hidrocarbonadas (Química orgánica, 2024). La propuesta de este mecanismo se observa en la Figura 35.

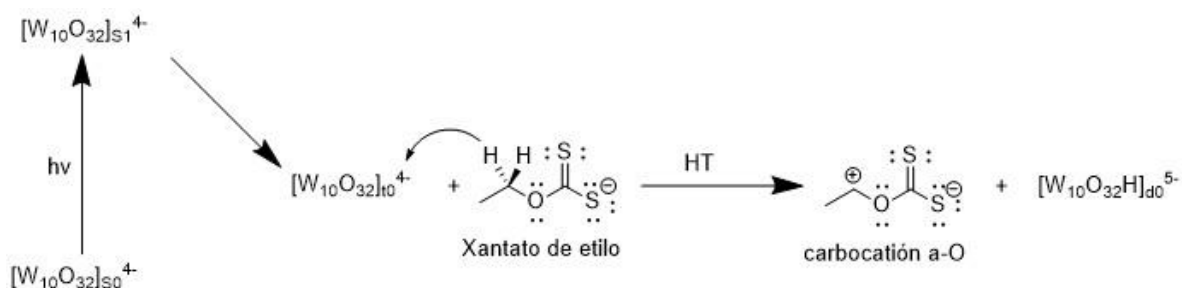


Figura 35. Ejemplo de mecanismo HT entre el $[W_{10}O_{32}]^{4+}$ y el xantato de etilo, para dar lugar a $[W_{10}O_{32}]H^{5-}$ (doblete) y al carbocatión α -O.

Transferencia de Protón (PT).

La transferencia de protón (H^+) es uno de los mecanismos más fundamentales en la química orgánica, especialmente en procesos ácido-base y en la generación de especies reactivas como algunos carbaniones estabilizados. En este mecanismo, un compuesto orgánico actúa como ácido de Arrhenius y pierde un protón en presencia de un compuesto que actúa como base, la cual lo abstrae. Como resultado, el carbono que pierde el protón retiene el par de electrones, formando un carbanión, una especie cargada negativamente que juega un papel clave en muchas reacciones orgánicas, tales como reacciones de adición y eliminación (Klein, 2021).

Un carbanión es un anión local, en el que la carga negativa recae sobre un átomo de carbono con un par de electrones no compartido. Estos intermediarios son ricos en electrones y altamente nucleofílicos, lo que los convierte en intermediarios fundamentales en numerosos mecanismos de reacción ácido-base (Master Organic Chemistry, 2023). La estabilidad de los carbaniones depende de varios factores electrónicos y estructurales. En primer lugar, la hiperconjugación contribuye a la deslocalización de la carga negativa mediante la interacción con enlaces sigma (σ) adyacentes, especialmente C-H y C-C. Por esta razón, los carbaniones primarios, son más estables que los secundarios o terciarios (Master Organic Chemistry, 2023).

Los efectos que pueden comprometer su estabilidad, es la resonancia con heteroátomos como oxígeno o azufre puede desestabilizar significativamente al carbanión, ya que estos átomos con pares de electrones libres querrán deslocalizar la carga negativa, aumentando la inestabilidad de intermediarios más sustituidos (Organic Chemistry Portal, 2022). Otro factor importante es el efecto inductivo: los grupos donadores de electrones, como los alquilo o grupos alcoxi, estabilizan la carga negativa al aumentar la densidad electrónica en el carbono cargado. Por el contrario, los grupos que retiran electrones, como los halógenos o carbonilos, tienden a desestabilizar el carbanión (Klein, 2021).

También es relevante la hibridación del carbono que porta la carga negativa. Los carbaniones son más estables cuando el carbono tiene un mayor carácter s en su hibridación ($sp > sp^2 > sp^3$), debido a que los orbitales con mayor carácter s retienen la carga negativa más cerca del núcleo, favoreciendo su estabilización (Klein, 2021). La combinación de estos efectos (hiperconjugación, resonancia, efecto inductivo e hibridación) determina la estabilidad y reactividad de los carbaniones formados tras la transferencia de protón.

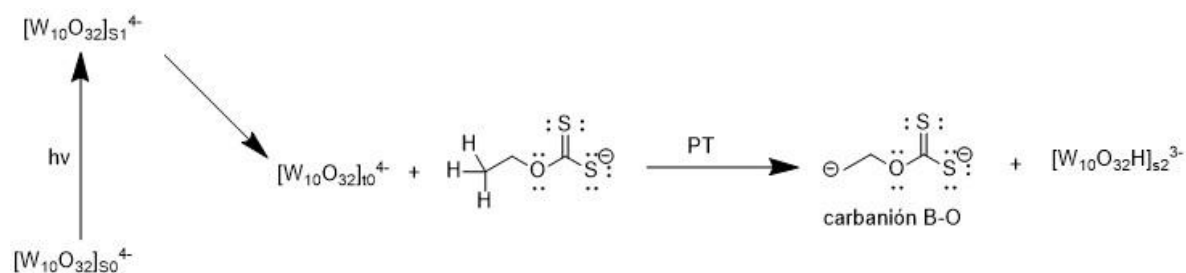


Figura 36. Ejemplo de mecanismo PT entre el $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ y el xantato de etilo, para dar lugar a $[W_{10}O_{32}H]^{3-}$ (singlete) y al carbanión α -O.

Comparación entre los cuatro principales mecanismos.

Tabla 10. Comparación entre los cuatro principales mecanismos de reacción fotoquímica para la degradación de xantatos.

Mecanismo	Especie intermedia	Efectos estabilizantes	Barrera de reacción
HAT	Radical	Hiperconjugación	Intemedia
SET	Radical	Resonancia	Alta
H-T	Carbocatión	Hiperconjugación o conjugación	Alta
PT	Carbanión	Inducción	Baja

Cálculo de especies intermediarias de los cuatro diferentes mecanismos de degradación.

Una vez establecidos los cuatro posibles mecanismos de fotodegradación de xantatos (HAT, SET, HT y PT), se procedió a calcular las geometrías óptimas y las energías totales de las especies involucradas (radicales y carbocationes) en los xantatos de etilo, isopropilo y amilo, así como en las especies derivadas del decatungstato de sodio. Para ello, se partió de las geometrías optimizadas del estado fundamental utilizando los mismos parámetros de cálculos utilizados previamente.

Posteriormente, se generaron los intermediarios reactivos modificando parámetros estructurales y electrónicos en las geometrías optimizadas. Para el mecanismo HAT, se eliminó un átomo de hidrógeno en las posiciones α , β , γ , etc. de la cadena alquílica de cada uno de los xantatos, simulando la abstracción de hidrógeno por el decatungstato triplete, y se añadió un hidrógeno al decatungstato para modelar la especie reducida $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}\text{H}]^{5-}$ doblete.

En el caso del mecanismo SET, se modificó la carga del xantato (-1 a 0), sin cambiar su composición mientras que en el decatungstato se ajustó su carga de -4 a -5.

Para el mecanismo H-T, se eliminó un hidruro (H^-) del carbono α , β , γ , etc. del xantato, generando un carbocatión, y se ajustó la carga del decatungstato de -4 a -5.

Finalmente, para el mecanismo PT, se eliminó un protón en uno de los carbonos presentes en el xantato; la carga total del xantato pasó a ser -2, mientras que al decatungstato se le añadió un protón y su carga paso de ser -4 a -3.

Cada estructura modificada se optimizó nuevamente y se obtuvieron las nuevas geometrías, las energías y las frecuencias vibracionales de cada especie. En todos los casos se emplearon cálculos no restringidos (unrestricted), para poder comparar las energías de especies con distinta multiplicidad de espín.

Planteamiento de superficies de energía potencial de cada mecanismo.

Para calcular los estados de transición en la reacción de los sistemas xantato (de etilo, isopropílico y de amilo)-decatungstato, se implementó una estrategia de escaneo bidireccional de la PES. Esta metodología nos permitió obtener una caracterización completa del perfil energético y garantiza la consistencia de los resultados obtenidos.

Se realizaron dos series de cálculos para cada sistema estudiado (escaneo directo e inverso). En cada una de estas series se varió la distancia de enlace H-O desde 95 pm hasta 150 pm, en el escaneo directo y de 150 pm a 95 pm en el escaneo inverso; cada uno de estos con escaneos unidimensionales se realizó con incrementos o decrementos de 5 pm.

Los parámetros que se utilizaron para todos los cálculos que se realizaron se especifican en el anexo.

Cálculo de estados de transición (TS).

Una vez realizados correctamente los escaneos unidimensionales, se obtuvieron los perfiles de energía potencial a lo largo de la coordenada de reacción elegida. Estos perfiles permiten visualizar cómo cambia la energía del sistema conforme varía la geometría molecular, y son útiles para identificar el punto de máxima energía, que corresponde al estado de transición (TS) que conecta los mínimos correspondientes a reactivos y productos.

Estas parábolas muestran la variación de la energía del sistema al cambiar la geometría o configuración electrónica. El punto en el que ambas curvas se intersecan, representa el estado de transición (TS) que buscamos, es decir, la configuración molecular de máxima energía en donde ocurre la transición de reactivos a productos. En este punto, las dos especies tienen energías equivalentes, marcando el cruce de las superficies diabáticas y la barrera energética para que ocurra la reacción (Figura 37).

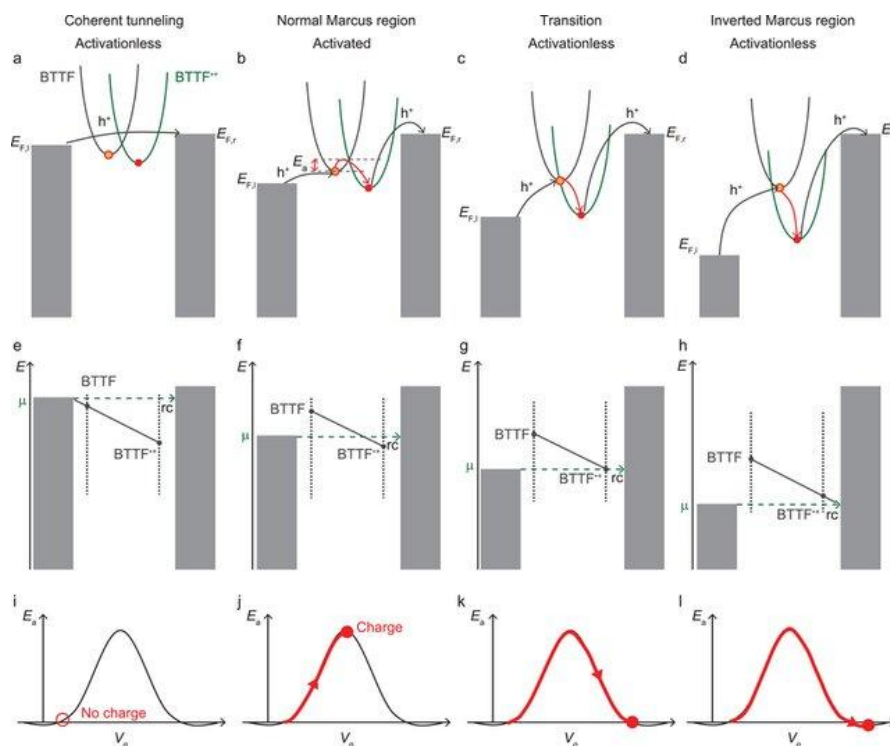


Figura 37. Parábolas de Marcus para transferencia de carga: región normal (a la izquierda) e invertida (a la derecha) (Han et al., 2021).

En este caso, para obtener los estados de transición correspondientes y posteriormente calcular la coordenada intrínseca de reacción, se procederá a realizar dos etapas, la primera es la preoptimización de la geometría de los estados de transición, y la segunda es el cálculo de

frecuencias, recordando que se debe obtener una frecuencia imaginaria en este cálculo, ya que esto nos indicara la presencia de un máximo de energía a lo largo de la coordenada de reacción y por ende que nuestro estado de transición es correcto (Higgins, 1995).

Corrección de *tunneling* cuántico en reacciones HAT: Selección del método de Wigner.

El efecto túnel cuántico, o *tunneling* constituye un fenómeno fundamental que en muchas ocasiones debe considerarse para obtener modelos cinéticos precisos en química. Este efecto se manifiesta cuando partículas ligeras como los electrones, los protones o los átomos de hidrogeno, atraviesen barreras energéticas sin poseer la energía térmica clásica suficiente para superarlas, resultando en un incremento significativo en las constantes de velocidad respecto a las predicciones de la teoría clásica del estado de transición (TS) (Roussel, 2021; Tantillo, 2021).

Para cuantificar la contribución del *tunneling* a una reacción, existen diversos métodos computacionales de complejidad variable. Dentro de ellos, el método de Wigner representa la aproximación clásica más fundamental, basada en una expansión de primer orden que requiere únicamente la frecuencia imaginaria del estado de transición y la temperatura del sistema. El método de Bell introduce mayor precisión para barreras parabólicas mediante funciones hiperbólicas, pero está limitado por criterios de validez específicos ($\frac{\beta\hbar\omega}{2} < \pi$). El método de Eckart es el más sofisticado, permite el tratamiento de barreras energéticas asimétricas mediante coeficientes de transmisión que involucran múltiples funciones hiperbólicas e integración numérica sobre distribuciones térmicas de energía (Brown, 1981; Truhlar & Garrett, 2003).

En esta investigación se seleccionó el método de Wigner por las siguientes razones:

1. Simplicidad computacional: Al requerir pocos parámetros su cálculo es fácil y no requiere grandes cantidades de tiempo de cómputo.
2. Confiabilidad establecida: Ha sido ampliamente validado para reacciones HAT.
3. Eficiencia: Permite hacer cálculos sistemáticos sobre múltiples conformaciones sin costo computacional prohibitivo.
4. Precedente científico: Constituye el estándar para evaluaciones iniciales en sistemas orgánicos (Matxain & Huertos, 2023).

La implementación del método de Wigner se basa en la corrección semiclásica:

$$\kappa = 1 + \left(\frac{1}{24}\right) \left(\frac{h\nu^*}{k_B T}\right)$$

Donde ν^* [m^{-1}] representa la frecuencia imaginaria absoluta del modo reactivo en el estado de transición. Esta aproximación es válida cuando el parámetro adimensional $\left(\frac{h\nu^*}{k_B T}\right)$ es moderado, condición típicamente satisfecha en reacciones HAT a temperatura ambiente (Roussel, 2021).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Resultados experimentales.

Resultados de los experimentos Aurora o sin fotocatalizador.

Aurora 1: Degradación fotocatalítica de la muestra JER-01-XEP-P bajo irradiación UV de 310 nm en ausencia del fotocatalizador $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$

En los gráficos (Figura 38-41), se ilustran los espectros UV-Vis correspondientes al proceso de fotodegradación del xantato etilo de potasio (JER-01-XEP-P) durante el experimento Aurora 1. Los espectros fueron registrados a intervalos predeterminados (0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 y 80 minutos) durante la irradiación con luz UV ($\lambda = 310 \text{ nm}$).

El perfil espectroscópico inicial ($t = 0 \text{ min}$) exhibe tres bandas de absorción características: una banda principal centrada en aproximadamente 301 nm ($A \approx 1.9$) atribuible al grupo tiocarbonilo ($\text{C}=\text{S}$), una banda secundaria alrededor de 220-230 nm ($A \approx 1.0$) y una tercera señal en la región de 190-200 nm ($A \approx 1.3$). Este perfil inicial coincide con lo reportado por Zhang et al., (2019) en su análisis espectroscópico del xantato etílico de potasio (XEP).

El monitoreo respecto al tiempo de la disolución revela una disminución progresiva y marcada de la intensidad de la banda en el rango que va de 280-320 nm (Figura 41), especialmente en el pico de máxima absorción alrededor de 301 nm, mostrando la degradación del xantato. Esta reducción sigue un patrón no lineal, siendo particularmente acelerada durante los primeros 30 minutos (reducción aproximada del 70%), seguida de una fase más lenta que se mantiene hasta llegar a los 80 minutos, donde la absorbancia decae hasta aproximadamente 0.2, lo que representa una degradación superior al 90% del compuesto original (Figura 42). Este comportamiento es consistente con lo registrado en la literatura, donde se comprueba que la velocidad de degradación del xantato de etilo está fuertemente influenciada por las condiciones de pH y temperatura (Shen, 1997; Elizondo-Álvarez et al., 2021).

En el rango espectral de 190-240 nm (Figura 40), se observa un cambio evidente durante el proceso de fotodegradación. Inicialmente ($t = 0$ y 10 min), la muestra presenta un pico de absorbancia significativo ($A \approx 1.6$ -1.7) a 190 nm, característico en grupos cromóforos como el tiocarbonilo ($\text{C}=\text{S}$) (Rodríguez, 2003). A los 5 minutos de irradiación, se detecta una caída abrupta seguida de la aparición de un pico localizado en 195 nm ($A \approx 1.3$), fenómeno que sugiere

una reorganización molecular temporal y posible formación de intermediarios reactivos (Owen, 1996; Gonzales, 2008). Estas fluctuaciones en los primeros 20 minutos reflejan cambios estructurales acelerados, compatibles con procesos de ruptura de enlaces y recombinación de especies sulfuradas (Rodríguez, 2003; Duymovich et al., 2005). En etapas posteriores (40-80 min), la absorbancia disminuye progresivamente hasta alcanzar valores de 0.6-0.7 a 190 nm, indicando estabilización del sistema y mineralización de productos intermedios. Esta evolución temporal sigue patrones reportados en estudios de fotodegradación de xantatos, donde la energía UV induce modificaciones en la estructura electrónica de los compuestos organosulfurados (Owen, 1996). Este comportamiento podría sugerir la formación transitoria de especies intermedias que posteriormente se degradan o transforman en otros compuestos. La hipótesis principal es que el producto formado corresponde a disulfuro de carbono (CS_2), tal como lo propusieron Ford et al. (2014) en sus estudios sobre la producción fotocatalítica de CS_2 mediante el acoplamiento de reacciones inducidas por fotones en puntos cuánticos.

La evolución de la banda a 220-230 nm (Figura 40) muestra igualmente una tendencia decreciente, aunque menos pronunciada que la observada para la banda principal. Esta diferencia en las velocidades de atenuación sugiere cambios estructurales selectivos durante el proceso de fotodegradación (Elizondo-Álvarez, 2019).

También podemos observar un aumento en la absorbancia de una especie en la región 320-380 nm (Figura 41), la hipótesis inicial es que podría tratarse del alcohol asociado al xantato o perxantatos, aunque esta hipótesis será confirmada o refutada más adelante.

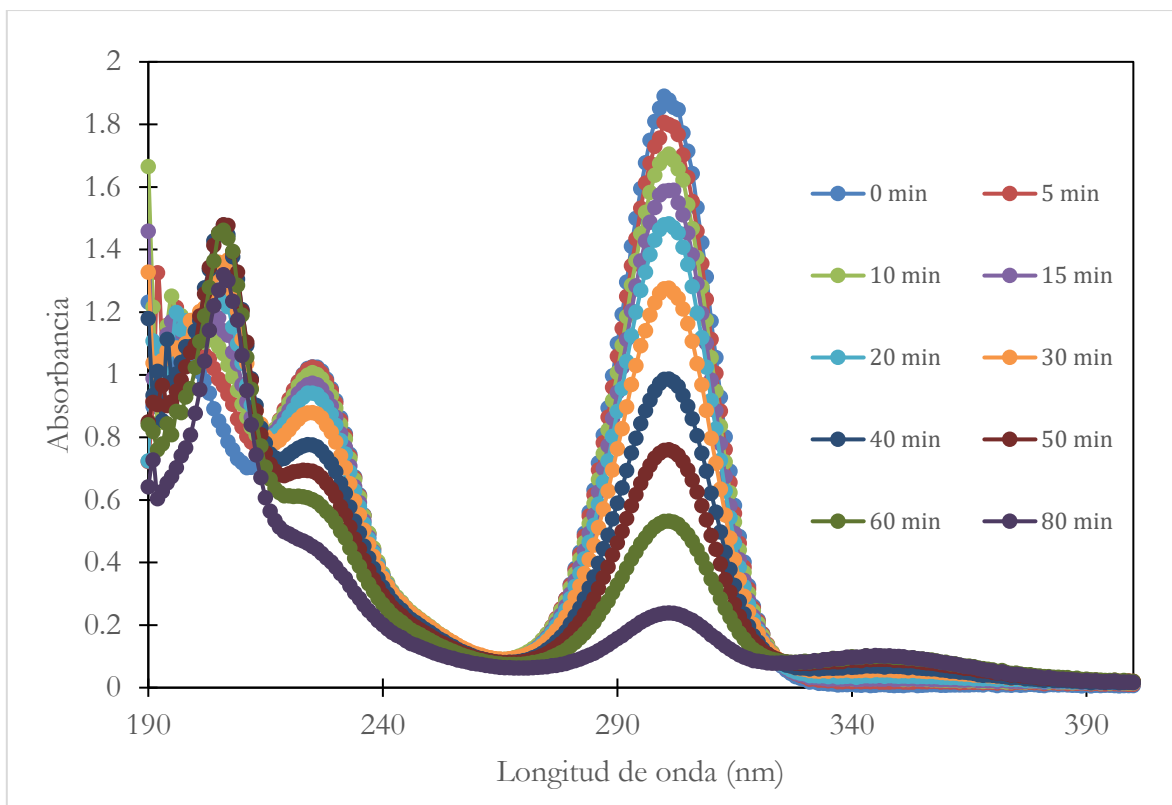


Figura 38. Espectro UV-Vis de degradación del reactivo JER-01-XEP-P durante el experimento Aurora 1 en un intervalo de 80 minutos irradiado a una longitud de onda de 310 nm.

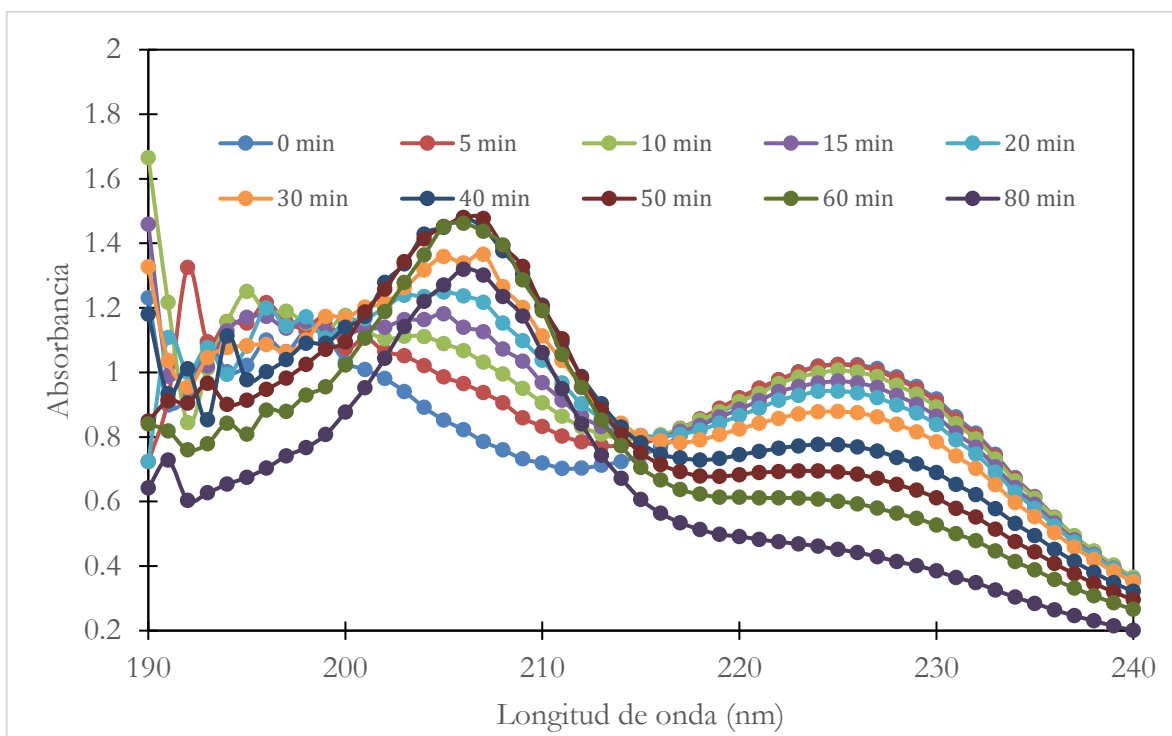


Figura 39. Espectro UV-Vis de degradación del reactivo JER-01-XEP-P durante el experimento Aurora 1 en el intervalo 190-240 nm durante 80 minutos irradiado a una longitud de onda de 310 nm.

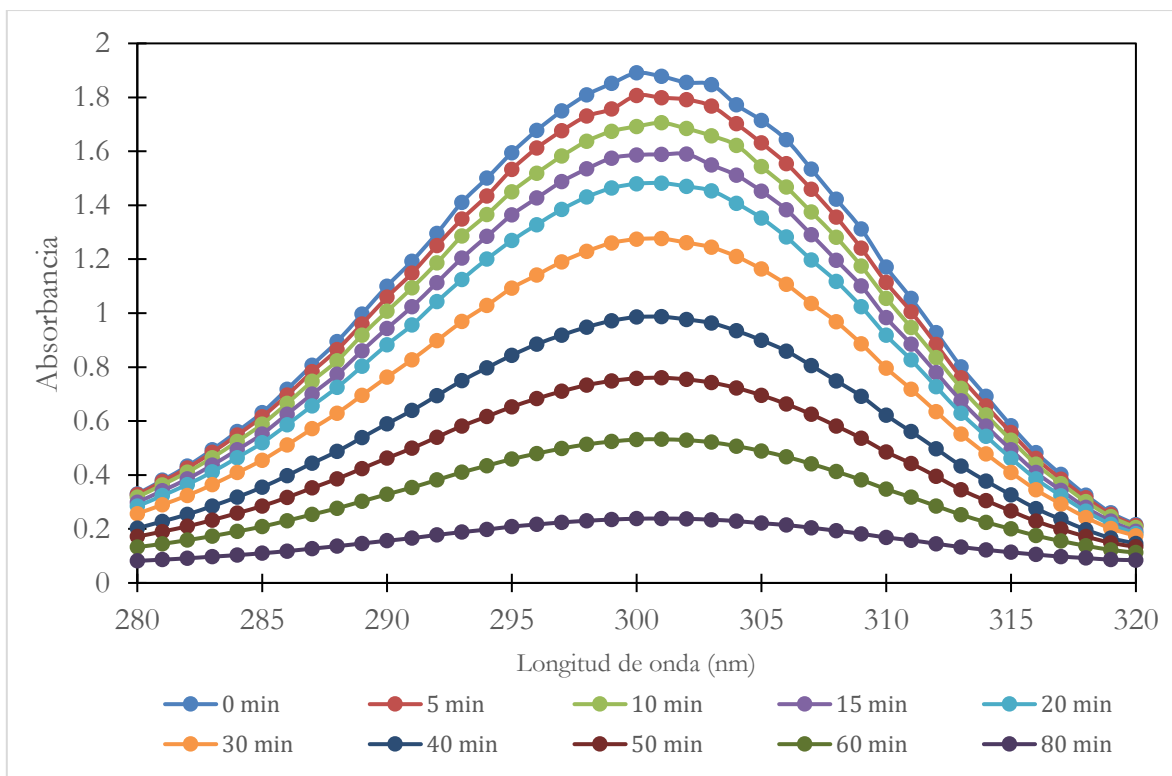


Figura 40. Espectro UV-Vis de degradación del reactivo JER-01-XEP-P durante el experimento Aurora 1 en el intervalo 280-320 nm durante 80 minutos irradiado a una longitud de onda de 310 nm

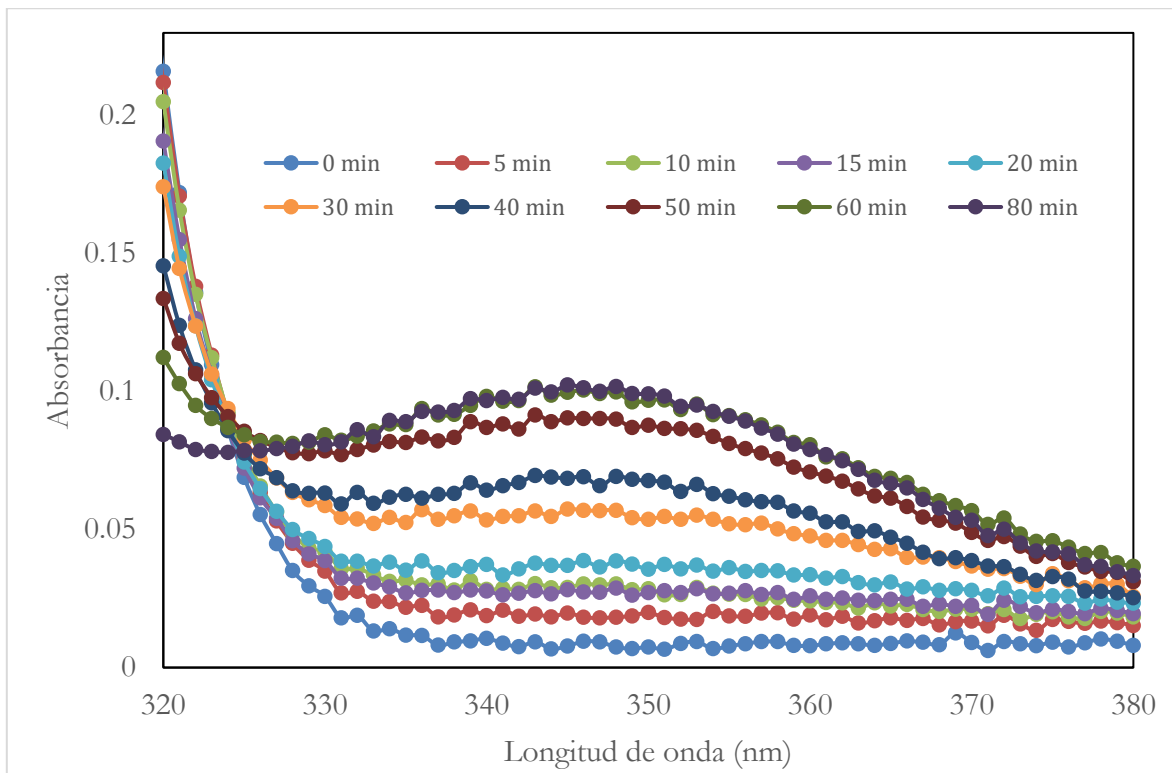


Figura 41. Espectro UV-Vis de degradación del reactivo JER-01-XEP-P durante el experimento Aurora 1 en el intervalo 320-380 nm durante 80 minutos irradiado a una longitud de onda de 310 nm.

Los resultados muestran una disminución significativa y constante en la concentración del xantato desde la concentración inicial de 1.13E-04 M hasta una concentración final de 8.23E-06 M, lo que representa aproximadamente un 93% de degradación durante el periodo de irradiación de 80 minutos (Figura 42). La cinética de degradación presenta un comportamiento lineal con un coeficiente de correlación (R^2) de 0.9942.

La ecuación obtenida de manera gráfica ($y = -1E-06x + 0.0001$) revela una constante de velocidad de degradación considerable, donde la pendiente negativa (-1E-06) representa la tasa a la que disminuye la concentración del compuesto por unidad de tiempo [$mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$]. Asumiendo que la reacción es de *pseudo*-primer orden, el valor de su constante de rapidez es $k=0.0302 \text{ min}^{-1}$ (Figura 43).

De acuerdo con estos resultados se plantea lo siguiente para Aurora 1:

1. La radiación UV a 310 nm proporciona energía suficiente para provocar la excitación directa de los electrones del grupo xantato, induciendo su fotodegradación efectiva sin necesidad de fotocatalizador.
2. El comportamiento lineal sugiere una cinética de primer orden respecto a la concentración del xantato, donde la velocidad de degradación es directamente proporcional a la concentración del reactivo.

Tabla 11. Relación de concentración [M] calculada, absorbancia (Abs) y tiempo del compuesto JER-01-XEP-P en el experimento Aurora 1

JER-01-XEP-P			
Aurora 1			
Tiempo [min]	Abs	[M]	ln [M]
0	1.89	1.13E-04	-9.09
5	1.81	1.08E-04	-9.14
10	1.71	1.01E-04	-9.20
15	1.59	9.39E-05	-9.27
20	1.48	8.71E-05	-9.35
30	1.28	7.40E-05	-9.51
40	0.99	5.56E-05	-9.80
50	0.76	4.13E-05	-10.09
60	0.53	2.68E-05	-10.53
80	0.24	8.23E-06	-11.71
Coef. Ext	15776	$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	
b	0.1088	cm	
k	0.0302	min^{-1}	
$t_{1/2}$	22.95	min	

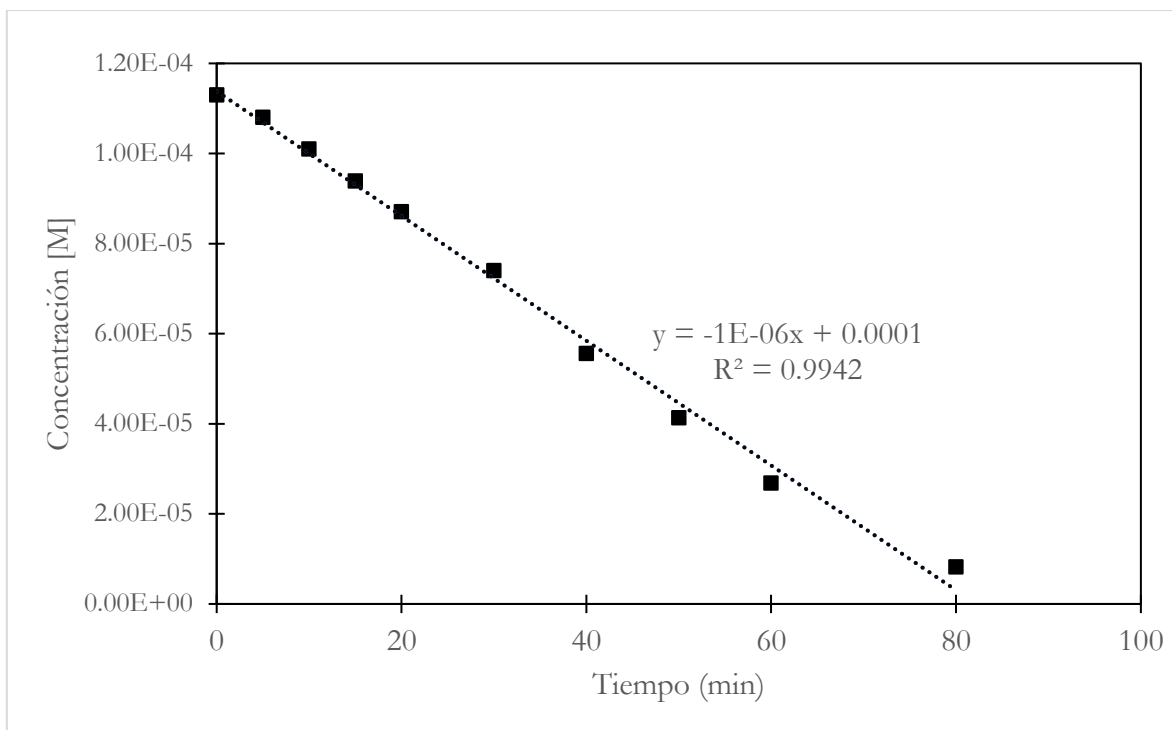


Figura 42. Relación Concentración [M] vs tiempo, para el compuesto JER-01-XEP-P en el experimento Aurora 1.

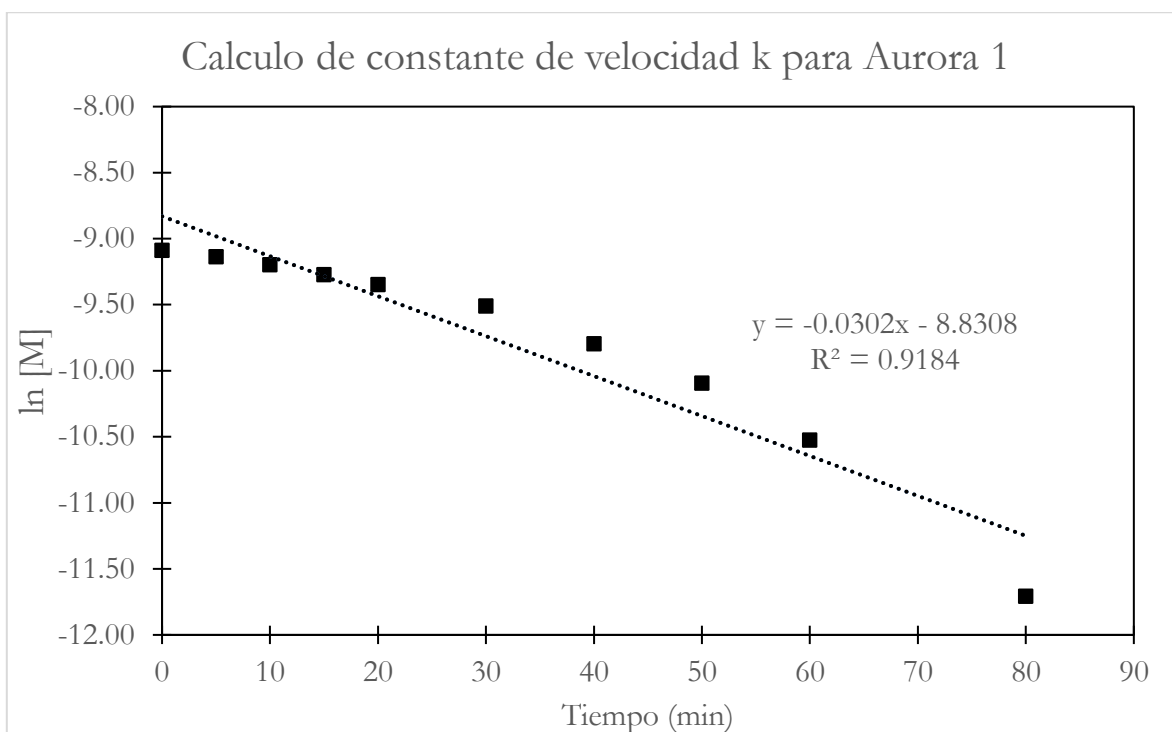


Figura 43. Gráfica de cálculo de la constante k para la reacción de pseudo primero orden del experimento Aurora 1.

Aurora 2: Degradación fotocatalítica de la muestra JER-01-XEP-P bajo irradiación UV de 365 nm en ausencia del fotocatalizador $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$

A continuación, se muestra el espectro UV-Vis correspondientes al experimento aurora 2 (Figura 44), el cual se realizó bajo las mismas condiciones que el experimento Aurora 1, pero se modificó la longitud de onda, irradiando con luz UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) a la muestra JER-01-XEP-P (xantato de etilo de potasio) durante intervalos predeterminados de tiempo (0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 y 80 minutos).

El perfil espectroscópico inicial ($t = 0 \text{ min}$) exhibe las mismas tres bandas de absorción características del compuesto observadas en Aurora 1:

- Banda principal centrada en aproximadamente 301 nm ($A \approx 1.5$) atribuible al grupo tiocarbonilo ($\text{C}=\text{S}$).
- Banda secundaria alrededor de 220-230 nm ($A \approx 0.8$)
- Tercera señal en la región de 190-200 nm ($A \approx 1.0$)

Sin embargo, a diferencia del experimento Aurora 1, el monitoreo a lo largo del tiempo revela un comportamiento notablemente distinto. La banda principal localizada en 301 nm muestra una degradación menor, con cambios mínimos en la intensidad de absorción durante los 80 minutos de irradiación. Esta resistencia a la degradación contrasta marcadamente con la rápida y progresiva disminución observada bajo irradiación a 310 nm en Aurora 1, y confirma que la degradación en Aurora 1 se debe a la fotoexcitación del grupo xantato.

La estabilidad observada en Aurora 2 puede explicarse por la diferencia en la energía de la longitud de onda entre los dos experimentos. Esta diferencia energética resulta crítica para la activación de los procesos fotoquímicos responsables de la ruptura del enlace $\text{C}=\text{S}$ en la estructura del xantato.

Los resultados sugieren que las longitudes de onda necesarias para inducir la fotodegradación más efectiva del xantato etilo de potasio son cercanas a su máximo de absorción en 301 nm. La irradiación a 365 nm no excita a la molécula de xantato, resultando en una estabilidad notablemente mayor bajo irradiación a esta longitud de onda.

A diferencia de Aurora 1, en este experimento no se observa:

- La formación o aumento de especies en la región de 190-200 nm, presumiblemente CS_2 (Figura 45).
- Cambios significativos en el rango 220-230 nm (Figura 46).
- Disminución en el valor de máxima absorción en 301 nm (Figura 47)
- Formación de especies en la región 320-380 nm (Figura 48).

La ausencia de estos cambios espectrales confirma la hipótesis de que el xantato etilo de potasio sufre muy poca degradación durante la irradiación a 365 nm, sin generación significativa de productos de degradación o especies intermedias.

De igual manera, en el espectro UV-Vis del experimento Aurora 2, se puede observar que en el rango de 450-600 nm (Figura 49) hay aparición de especies con absorbancia mínima (valores entre 0.01-0.03) que no se habían detectado en los experimentos previos con longitud de onda 310 nm.

La aparición de estas especies con baja absorbancia en la región visible sugiere que, bajo ciertas condiciones experimentales, la degradación del xantato puede seguir rutas alternativas que generan cromóforos con absorbancia en el espectro visible.

La comparación entre Aurora 1 y Aurora 2 demuestra claramente la dependencia crítica del proceso de fotodegradación del xantato etilo de potasio con la longitud de onda de excitación. Este comportamiento tiene importantes implicaciones tanto para la comprensión fundamental de la fotoquímica de xantatos como para sus aplicaciones prácticas en procesos de flotación mineral, donde la estabilidad fotoquímica puede ser un factor determinante para la eficiencia del proceso.

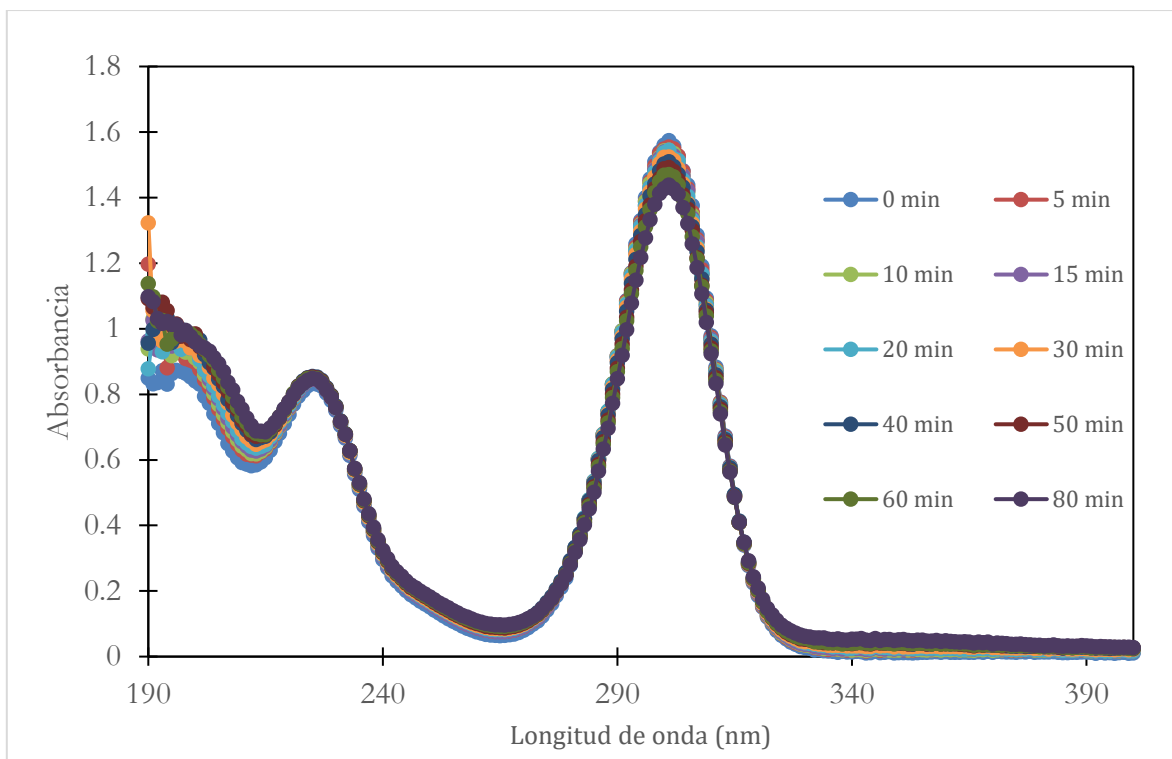


Figura 44. Espectro UV-Vis de degradación del reactivo JER-01-XEP-P durante el experimento Aurora 2 en un intervalo de 80 minutos irradiado a una longitud de onda de 365 nm.

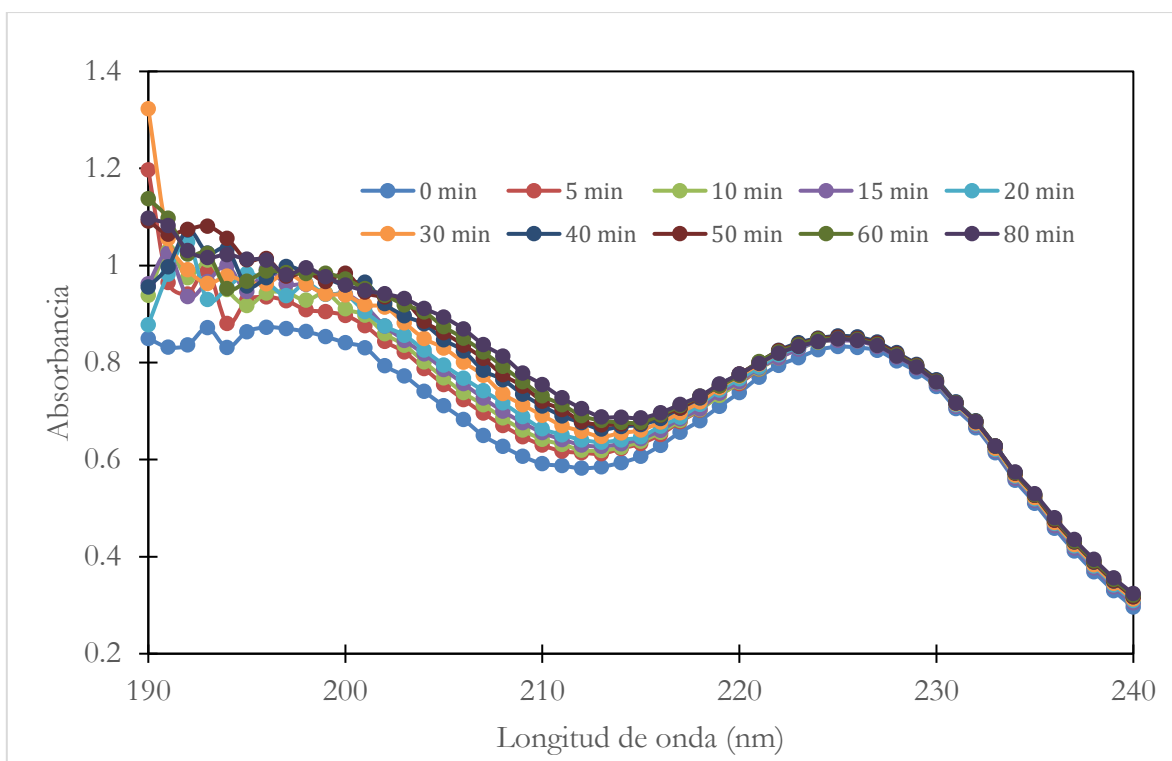


Figura 45. Espectro UV-Vis de degradación del reactivo JER-01-XEP-P durante el experimento Aurora 2 en el intervalo 190-240 nm durante 80 minutos irradiado a una longitud de onda de 365 nm.

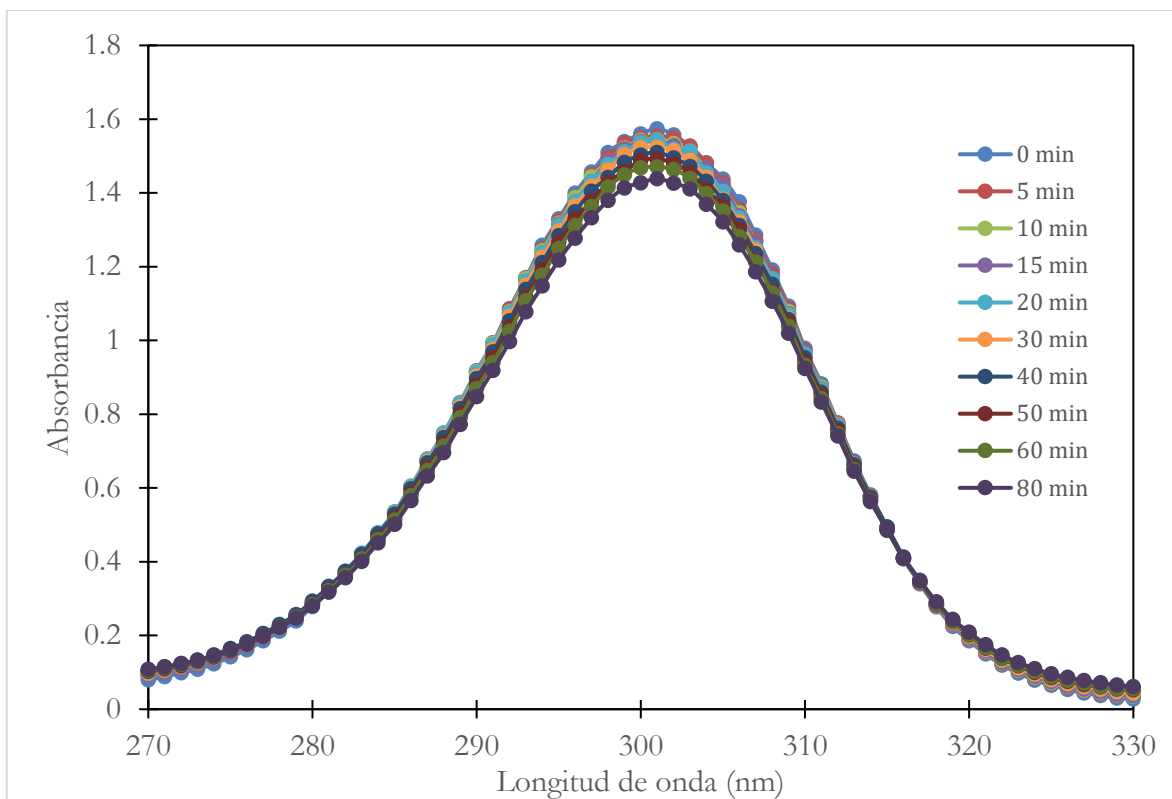


Figura 46. Espectro UV-Vis de degradación del reactivo JER-01-XEP-P durante el experimento Aurora 2 en el intervalo 280-320 nm durante 80 minutos irradiado a una longitud de onda de 365 nm.

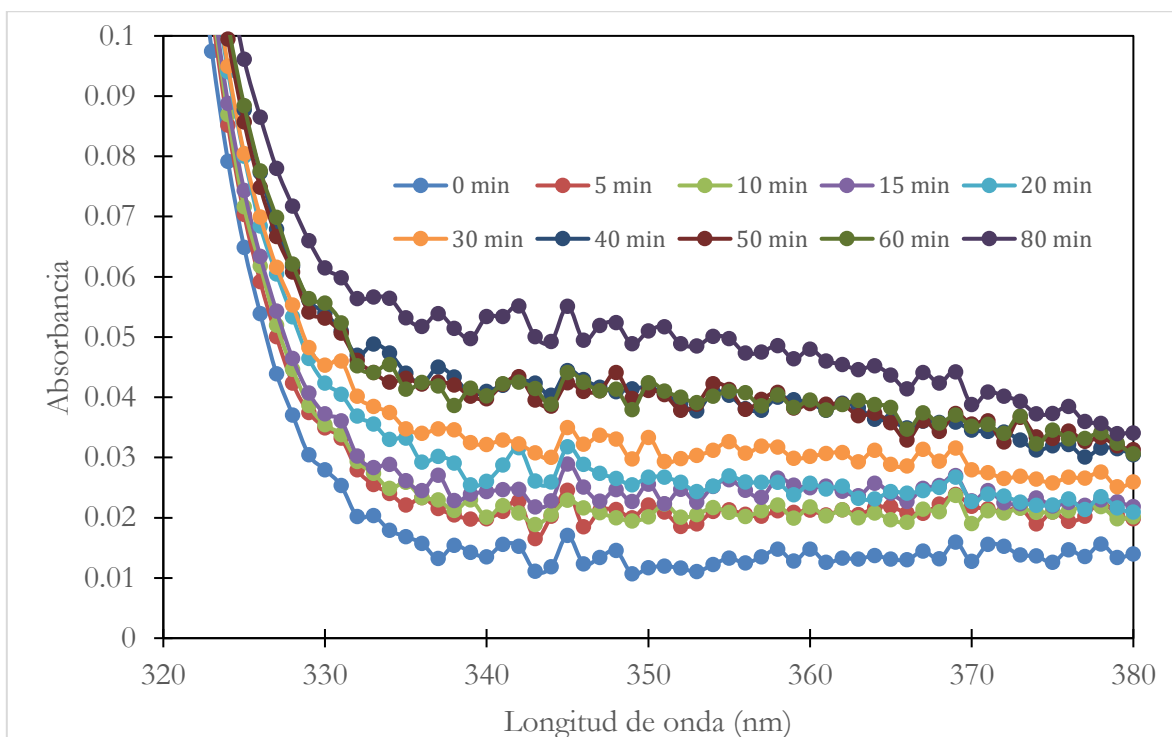


Figura 47. Espectro UV-Vis de degradación del reactivo JER-01-XEP-P durante el experimento Aurora 2 en el intervalo 320-380 nm durante 80 minutos irradiado a una longitud de onda de 365 nm.

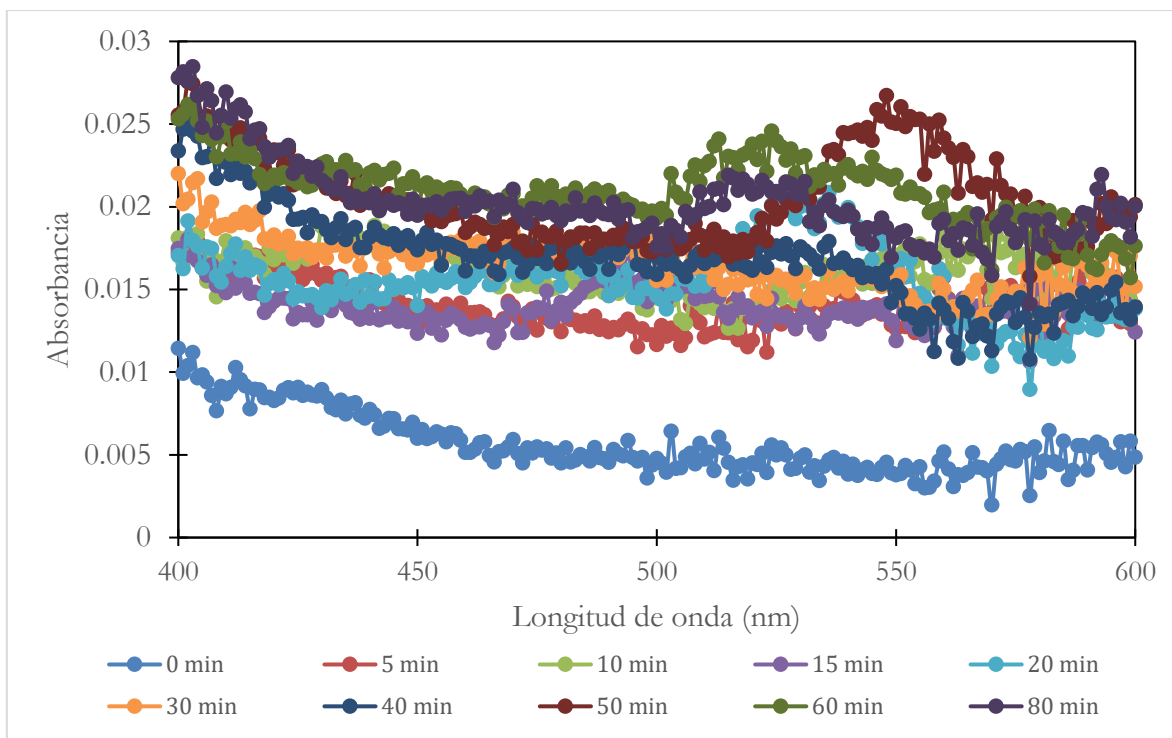


Figura 48. Espectro UV-Vis de degradación del reactivo JER-01-XEP-P durante el experimento Aurora 2 en el intervalo 400-600 nm durante 80 minutos irradiado a una longitud de onda de 365 nm.

Los resultados del experimento Aurora 2 muestran una disminución muy ligera en la concentración del xantato, desde $9.29\text{E-}05\text{ M}$ hasta $8.43\text{E-}05\text{ M}$ (Tabla12), representando solo aproximadamente un 9.3% de degradación durante los 80 minutos de irradiación. La cinética también presenta comportamiento lineal con un coeficiente de correlación (R^2) de 0.9822, confirmando un buen ajuste al modelo (Figura 49).

La ecuación obtenida de manera gráfica ($y = -1\text{E-}07x + 9\text{E-}05$) revela una constante de velocidad de degradación aproximadamente 10 veces menor que en Aurora 1, como se evidencia por la pendiente mucho menos pronunciada ($-1\text{E-}07$). Asumiendo que la reacción es de *pseudo*-primer orden, el valor de su constante de rapidez es $k=0.0011\text{ min}^{-1}$ (Figura 50).

Por lo tanto, se plantea lo siguiente para el experimento Aurora 2:

1. La radiación a 365 nm proporciona energía insuficiente para excitar eficientemente los electrones del xantato, resultando en una fotodegradación significativamente menor.
2. El espectro de absorción del xantato etilo de potasio presenta una absorción más débil a 365 nm en comparación con 310 nm, reduciendo así la eficiencia de la fotodegradación directa.

3. A pesar de mantener las mismas condiciones de pH y concentración inicial, la diferencia en la longitud de onda de excitación resulta crítica para la eficiencia del proceso.

Tabla 12. Relación de concentración [M] calculada, absorbancia (Abs) y tiempo del compuesto JER-01-XEP-P en el experimento Aurora 2.

JER-01-XEP-P			
Aurora 2			
Tiempo [s]	Abs	[M]	ln [M]
0	1.57	9.29E-05	-9.28
5	1.55	9.16E-05	-9.30
10	1.54	9.10E-05	-9.30
15	1.54	9.07E-05	-9.31
20	1.54	9.10E-05	-9.30
30	1.52	8.97E-05	-9.32
40	1.51	8.88E-05	-9.33
50	1.49	8.77E-05	-9.34
60	1.47	8.63E-05	-9.36
80	1.44	8.43E-05	-9.38
Coef. Ext	15776	$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	
b	0.1088	cm	
k	0.0011	min^{-1}	
$t_{1/2}$	630.13	min	

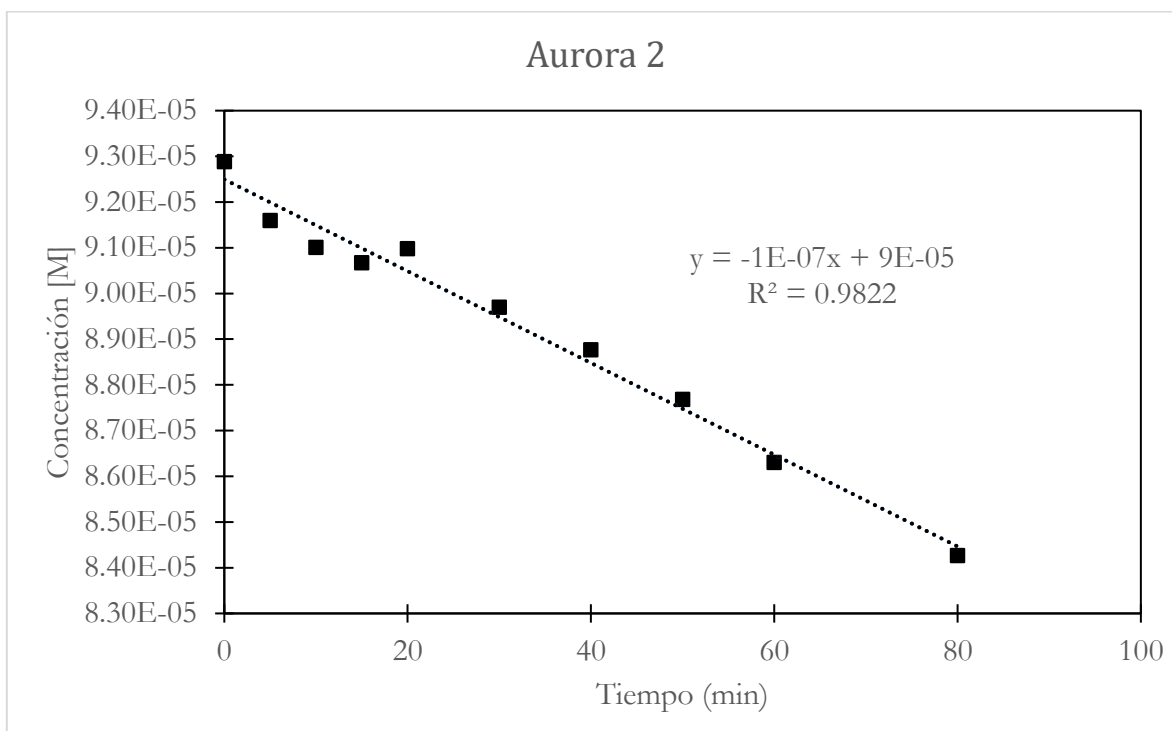


Figura 49. Relación Concentración [M] vs tiempo, para el compuesto JER-01-XEP-P en el experimento Aurora 2.

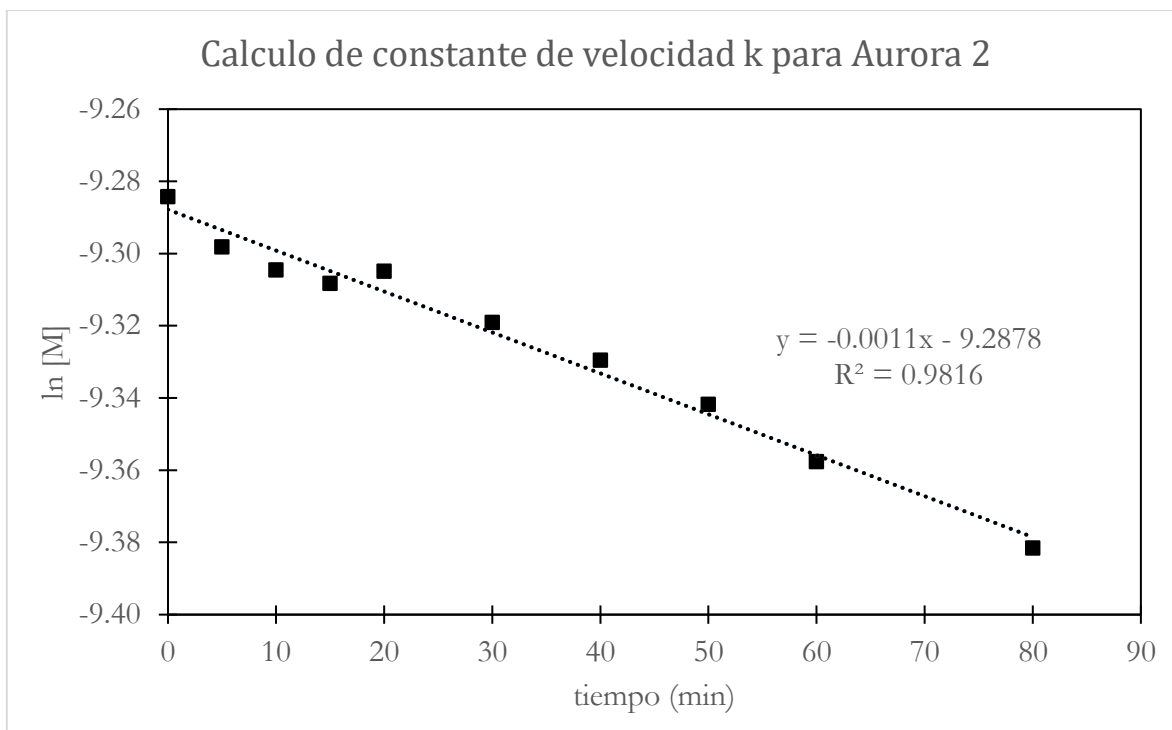


Figura 50. Gráfica de cálculo de la constante k para la reacción de pseudo primero orden del experimento Aurora 2.

La persistencia del xantato de etilo y del xantato isopropílico bajo irradiación directa y la generación continua de CS_2 plantean un escenario desfavorable desde la perspectiva ambiental. El estudio revela que:

1. La fotodegradación directa de las muestras JER-01-XEP-P y JER-01-XIP-SA mediante luz UV (310 nm) es el proceso más rápido en términos cinéticos (Figura 51), ya que los experimentos Aurora 1 presenta una constante de rapidez $k=0.0302 \text{ s}^{-1}$ y Aurora 2 presenta una constante $k=0.0011 \text{ s}^{-1}$

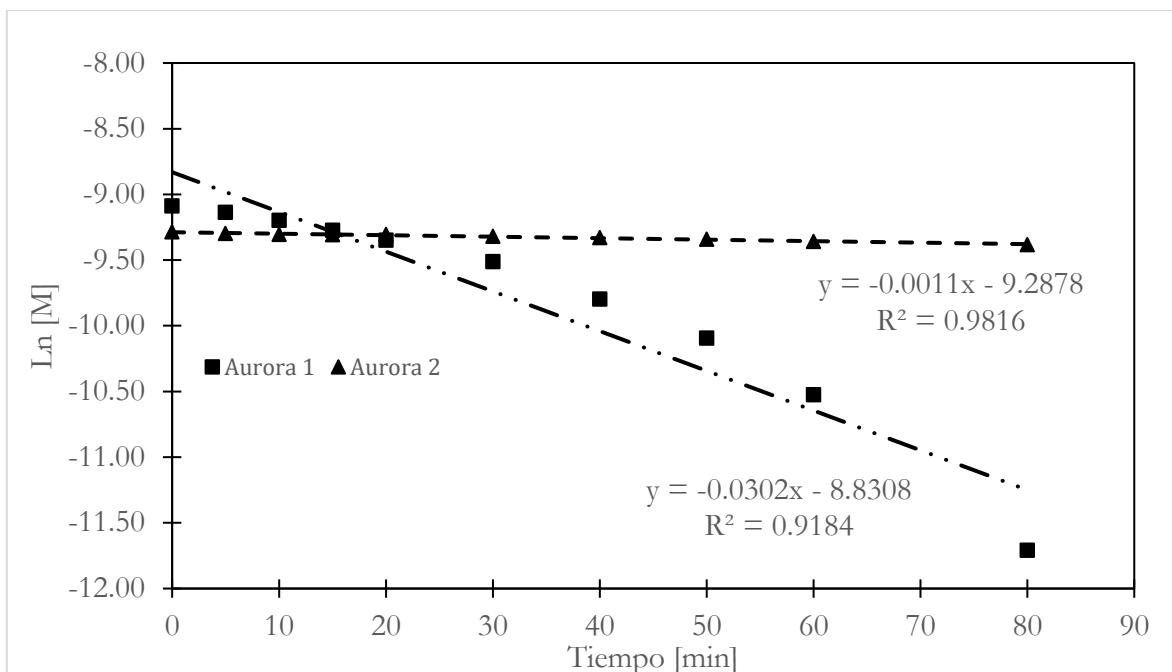


Figura 51. Gráfica donde se comparan las cinéticas del experimento Aurora 1 y Aurora 2.

- La ruta de degradación favorece la formación de CS_2 , un reactivo altamente tóxico e inflamable, con riesgos potenciales para la salud y el medio ambiente
- La aparición de especies absorbentes en 320-380 nm sugiere rutas de degradación alternativas, posiblemente involucrando oxidación parcial o intermediarios radicalarios estabilizados por el grupo isopropilo.

Estos resultados refuerzan la necesidad de implementar estrategias de degradación asistida por catalizadores, como el decatungstato de sodio $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ evaluado en Aurora 2, que podría inhibir la formación de CS_2 y redirigir la degradación hacia productos menos tóxicos mediante mecanismos HAT, SET H-T o PT, en lugar de la fotólisis directa.

El Experimento Aurora 3 (Anexo 2) evidencia que la estructura del grupo alquílico en los xantatos influye significativamente en su comportamiento fotoquímico, determinando tanto la velocidad de degradación como la distribución de productos secundarios, lo cual debe considerarse al diseñar tecnologías de remediación ambiental para estos compuestos.

Resultados de los experimentos Diana o con fotocatalizador.

Experimento Diana 0.

El espectro UV-Visible presentado (Figura 52-54), muestra la evolución de la degradación fotocatalítica del JER-01-XEP-P en medio acuoso a pH 9 en presencia de decatungstato de sodio $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ 10% molar, bajo irradiación UV de 365 nm durante un periodo de 80 minutos. Las mediciones se realizaron cada 20 minutos, anticipando una cinética lenta dado que la irradiación se realizó lejos del máximo de absorción del $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ (321 nm).

En primer lugar, se observa una pequeña disminución progresiva en la intensidad del pico principal de absorción centrado alrededor de los 301 nm (Figura 53), que corresponde a la banda característica del grupo tiocarbonilo ($\text{C}=\text{S}$) presente en la estructura del xantato. La absorbancia máxima decrece aproximadamente un 8% durante los 80 minutos de irradiación, pasando de 0.86 a 0.80 unidades de absorbancia. Esta disminución confirma que durante el experimento ocurre una degradación del compuesto organosulfurado.

También podemos observar cambios en la región de 190-240 nm (Figura 52), donde aparece un ligero incremento en la absorbancia para la muestra de 80 minutos (curva roja), especialmente notable alrededor de los 220 nm. Este fenómeno sugiere la formación de productos intermediarios con grupos cromóforos que absorben en esta región, posiblemente relacionados con la ruptura del enlace C-S y la formación de especies oxidadas.

A diferencia de los experimentos Aurora donde no había presencia de fotocatalizador en estado iónico $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$, se observa que en la región visible (330-680 nm) (Figura 54), se registra un aumento gradual en la absorbancia conforme avanza el tiempo de irradiación. A los 80 minutos, la absorbancia en esta región alcanza valores hasta cuatro veces mayores que al inicio del experimento, lo que indica la formación de productos coloridos derivados del proceso de degradación fotocatalítica, posiblemente debido a la oxidación del grupo xantato a disulfuros o especies sulfóxido.

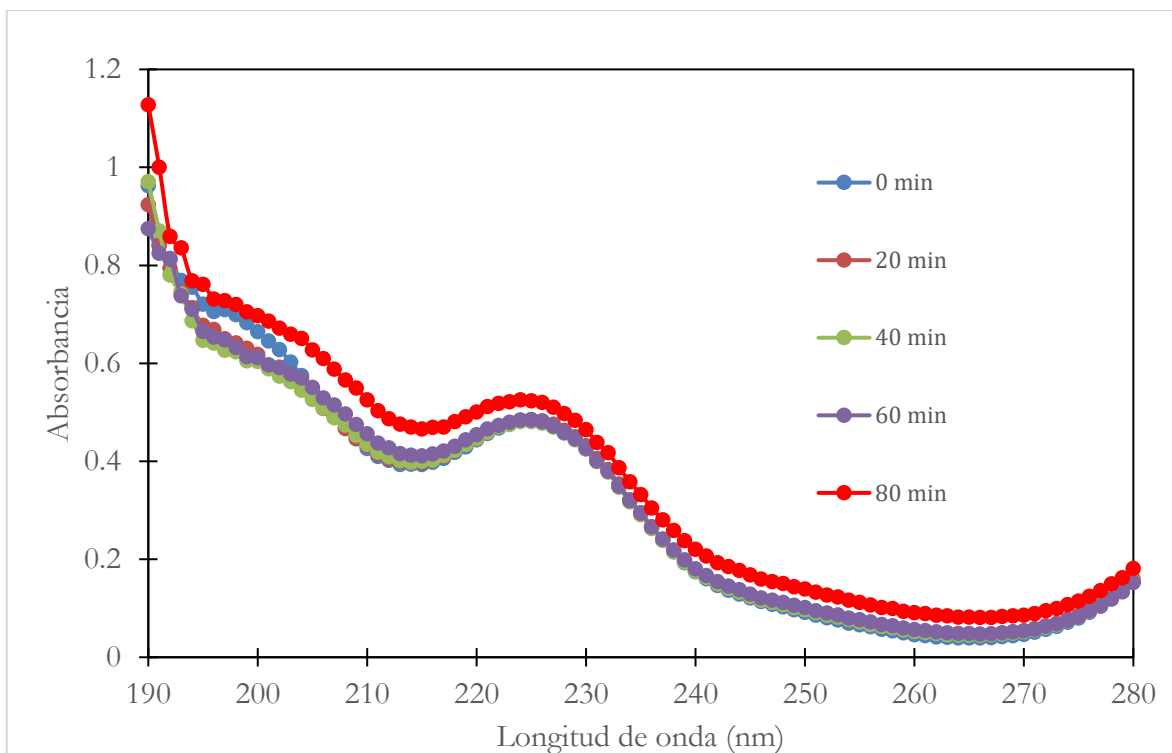


Figura 52. Espectro UV-Vis de degradación del reactivo JER-01-XEP-P durante el experimento Diana 0 en el intervalo 190-240 nm durante 80 minutos irradiado a una longitud de onda de 365 nm.

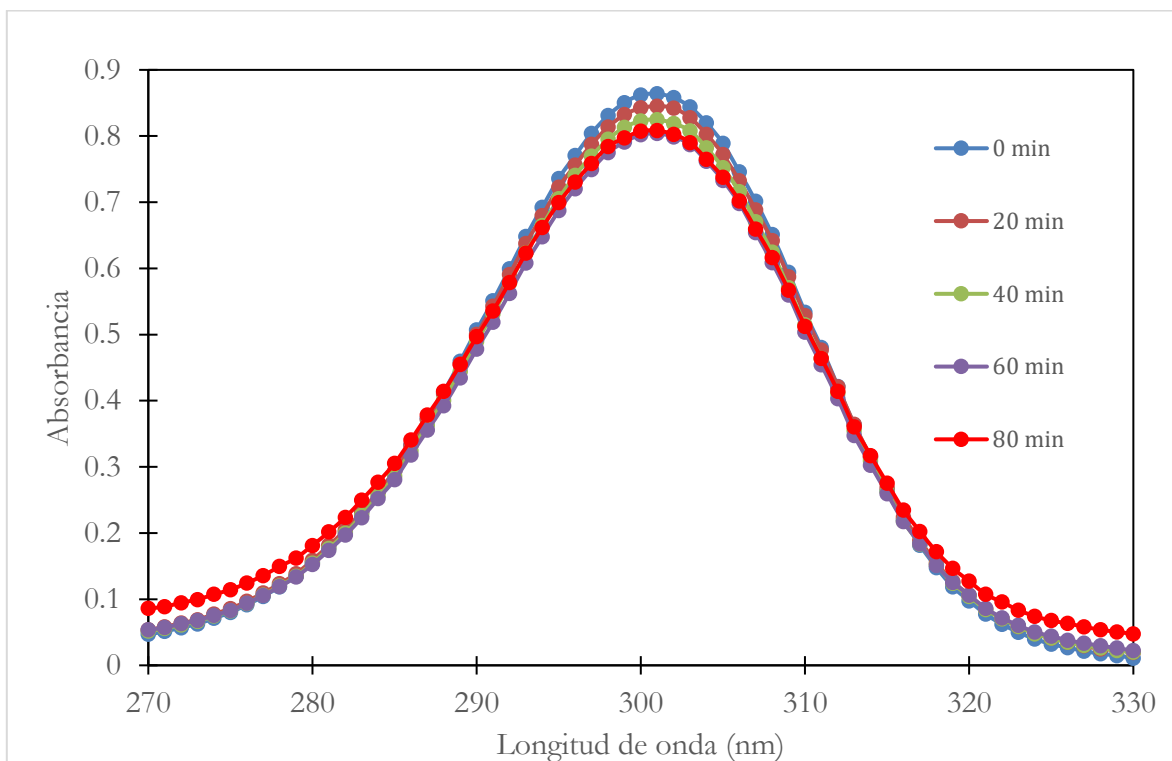


Figura 53. Espectro UV-Vis de degradación del reactivo JER-01-XEP-P durante el experimento Diana 0 en el intervalo 270-330 nm durante 80 minutos irradiado a una longitud de onda de 365 nm.

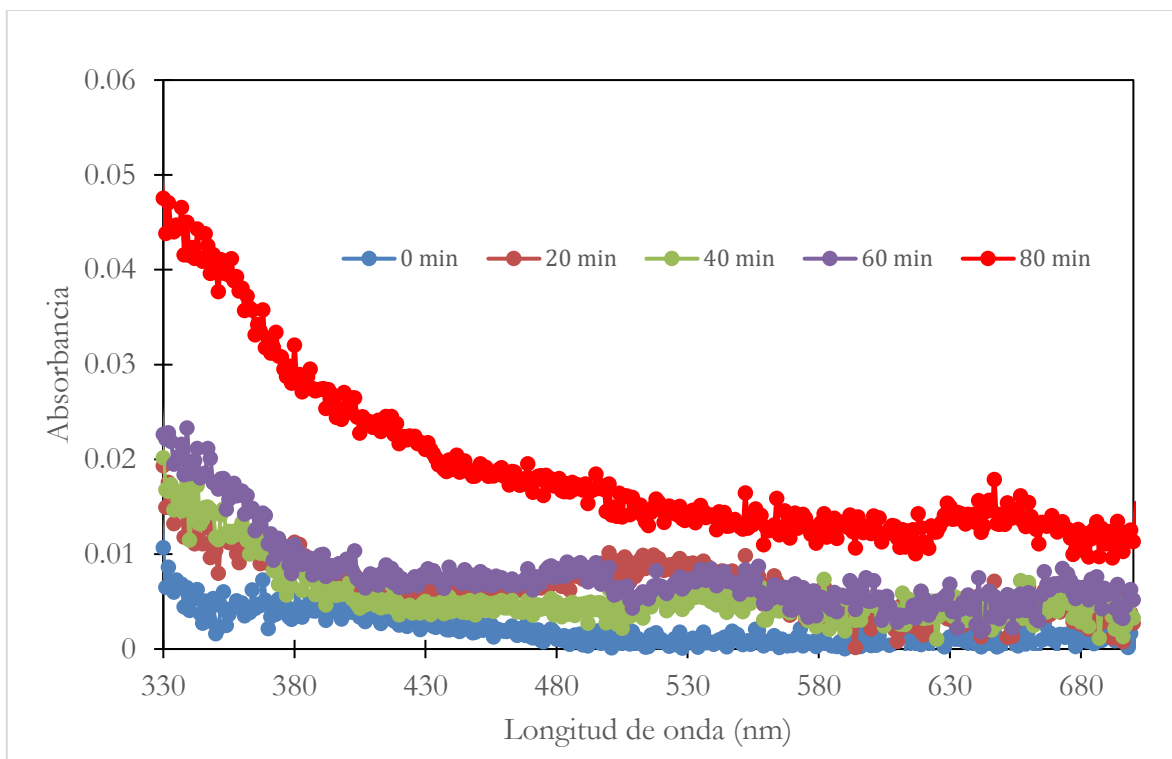


Figura 54. Espectro UV-Vis de degradación del reactivo JER-01-XEP-P durante el experimento Diana 0 en el intervalo 330-700 nm durante 80 minutos irradiado a una longitud de onda de 365 nm.

Durante el experimento, la concentración del JER-01-XEP-P disminuyó de 4.79×10^{-5} M a 4.43×10^{-5} M tras 80 minutos de irradiación con luz UV a 365 nm en presencia del fotocatalizador $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ (Tabla 13), lo que representa aproximadamente un 7.5% de degradación. La absorbancia medida disminuyó de 0.86 a 0.81, evidenciando una reducción moderada en la concentración del compuesto.

Se observó una disminución constante en la concentración durante los primeros 60 minutos, seguida de una ligera estabilización entre los 60 y 80 minutos (Figura 55), lo que sugiere que la velocidad de degradación podría estar disminuyendo con el tiempo bajo las condiciones actuales (Figura 56).

Para el experimento Diana 0 podemos plantear lo siguiente:

1. La baja degradación observada podría indicar que la concentración del fotocatalizador o la intensidad de la irradiación no son suficientes para alcanzar una la eficiencia fotocatalítica mediable en estas condiciones.

2. Es posible que el pH=9 y la composición del medio influyan en la interacción entre el xantato y el decatungstato, afectando la generación de especies reactivas y, por ende, la eficiencia del proceso.
3. Se plantea la necesidad de ajustar parámetros como la concentración del catalizador, el tiempo de irradiación o la intensidad de la fuente de luz para mejorar la degradación y evitar la posible acumulación de intermediarios.

Tabla 13. Relación de concentración [M] calculada, absorbancia (Abs) y tiempo del compuesto JER-01-XEP-P en el experimento Diana 0.

JER-01-XEP-P			
Diana 0			
Tiempo [s]	Abs	[M]	ln [M]
0	0.86	4.79E-05	-9.95
20	0.85	4.67E-05	-9.97
40	0.82	4.54E-05	-10.00
60	0.80	4.41E-05	-10.03
80	0.81	4.43E-05	-10.02
Coef. Ext	15776	$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	
b	0.1088	cm	
k	0.0011	min^{-1}	
$t_{1/2}$	630.13	min	

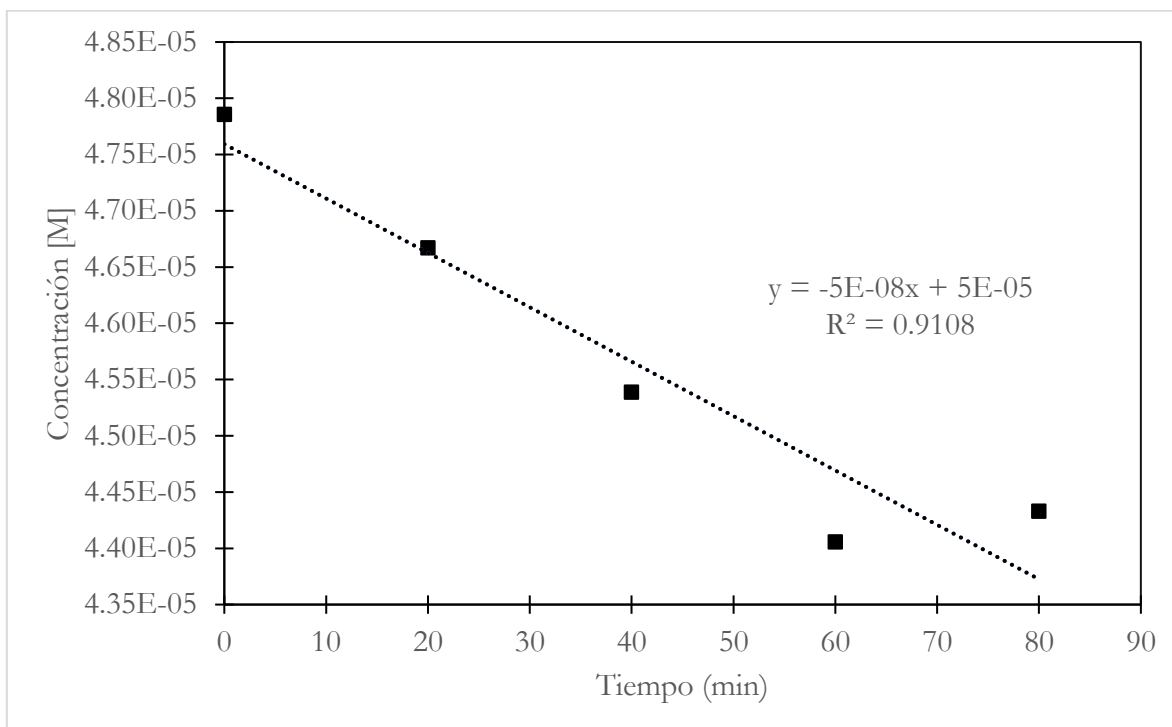


Figura 55. Relación Concentración [M] vs tiempo, para el compuesto JER-01-XEP-P en el experimento Diana 0.

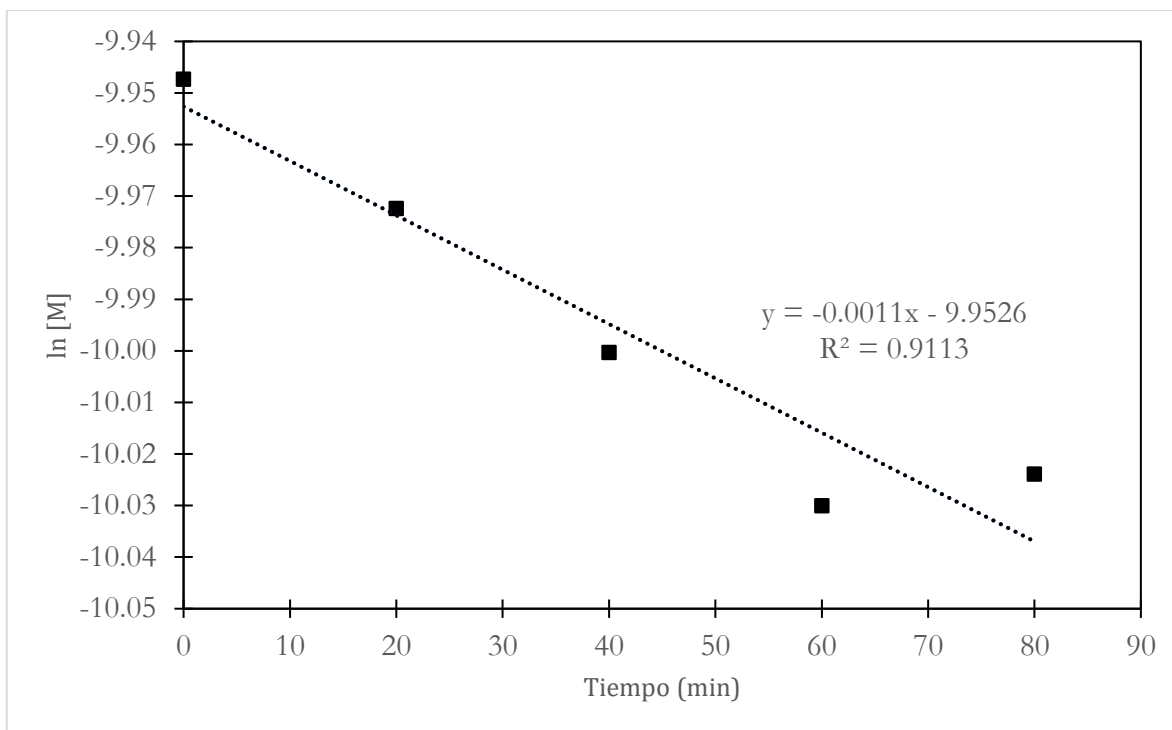


Figura 56. Cálculo de la constante de velocidad k para Diana 0

Basándonos en estos resultados preliminares de este experimento, se plantean las siguientes modificaciones para optimizar el proceso de degradación fotocatalítica para experimentos Diana subsiguientes:

1. Incrementar la concentración de $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ del 10% a 20% molar, lo que potencialmente aumentará la generación de especies oxidantes y acelerará la cinética de degradación de la muestra JER-01-XEP-P.
2. Mantener las longitudes de onda de irradiación en 310 nm y 365 nm, pero aumentar la potencia de las fuentes de irradiación para intensificar el flujo fotónico, lo que debería favorecer la activación del fotocatalizador y, consecuentemente, la degradación del contaminante.
3. Implementar paredes reflejantes durante la irradiación, esto nos permitirá maximizar el aprovechamiento de los fotones disponibles, reduciendo la pérdida por dispersión y aumentando la probabilidad de interacción entre el fotón, el catalizador y el sustrato.

Con estas modificaciones buscamos determinar si bajo condiciones fotocatalíticas más intensas se forman especies intermediarias diferentes, posiblemente a través de mecanismos que

involucran la formación de radicales generados por el decatungstato excitado y por reacciones de transferencia de átomos de hidrógeno (HAT), mediante transferencia directa de electrones (SET) desde el xantato hacia el catalizador en estado excitado e incluso reacciones de transferencia de hidruros (HT) del xantato hacia el $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ o transferencia de protón (PT).

Experimento Diana 1.

Para este experimento Se realizaron tres ajustes principales para optimizar la degradación fotocatalítica: se aumentó la concentración de $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ del 10% al 20% molar para potenciar la generación de especies oxidantes; se incrementó la potencia de las fuentes de irradiación de 365 nm para intensificar el flujo fotónico y mejorar la activación del fotocatalizador (se utilizó una fuente emisora más grande), y se incorporaron paredes reflejantes durante la irradiación para maximizar el aprovechamiento de los fotones y aumentar la interacción entre luz, catalizador y sustrato.

Durante el experimento Diana 1 (Figura 57), la concentración del xantato JER-01-XEP-P disminuyó significativamente de $9.91\text{E-}05\text{ M}$ a $5.54\text{E-}05\text{ M}$ tras 60 minutos de irradiación con luz UV a 365 nm en presencia del fotocatalizador decatungstato de sodio $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ (Tabla 14), lo que representa aproximadamente un 44.1% de degradación. La absorbancia medida disminuyó notablemente de 1.67 a 0.98, evidenciando una reducción sustancial en la concentración del compuesto. Este experimento mostró una cinética de degradación con una constante de velocidad $k = 0.0108\text{ min}^{-1}$, siguiendo un comportamiento de pseudo primer orden con un coeficiente de correlación $R^2 = 0.9379$ (Figura 59).

Se observó una disminución progresiva y más pronunciada en la concentración durante todo el periodo de irradiación, sin presentar estabilización significativa (Figura 58). Este comportamiento cinético mejorado sugiere que las condiciones de irradiación aplicadas fueron más efectivas que en el experimento Diana 0, permitiendo una mayor generación de especies reactivas fotoinducidas (Figura 59).

El incremento inicial de la absorbancia entre 0 y 5 minutos (de 1.67 a 1.84) representa una observación experimental clave que asociamos con la aparición de dixantatos (dixantógeno, $(\text{RX})_2$) como especies intermediarias del proceso fotocatalítico. Los dixantatos son especies diméricas formadas por la oxidación de dos moléculas de xantato, caracterizadas por absorber

radiación en la región UV con máximos de absorción alrededor de 238 y 286 nm. Esta formación de dixantógeno podría explicar el incremento transitorio de la señal espectrofotométrica en los primeros minutos de reacción, seguido de su posterior degradación a medida que el proceso fotocatalítico avanza.

La formación de dixantatos en sistemas fotocatalíticos con decatungstato puede ocurrir mediante mecanismos de transferencia directa de electrones (SET) o transferencia de átomos de hidrógeno (HAT). En el estado excitado, el decatungstato $[W_{10}O_{32}]^{4-*}$ actúa como un potente oxidante capaz de abstraer electrones o átomos de hidrógeno del xantato, generando radicales xantato que rápidamente dimerizan para formar el dixantógeno.

El dixantógeno formado como intermediario puede posteriormente continuar su degradación oxidativa bajo las condiciones fotocatalíticas intensas aplicadas en Diana 1, conduciendo eventualmente a productos de oxidación más avanzados como monotiocarbonatos, carbonatos y sulfatos.

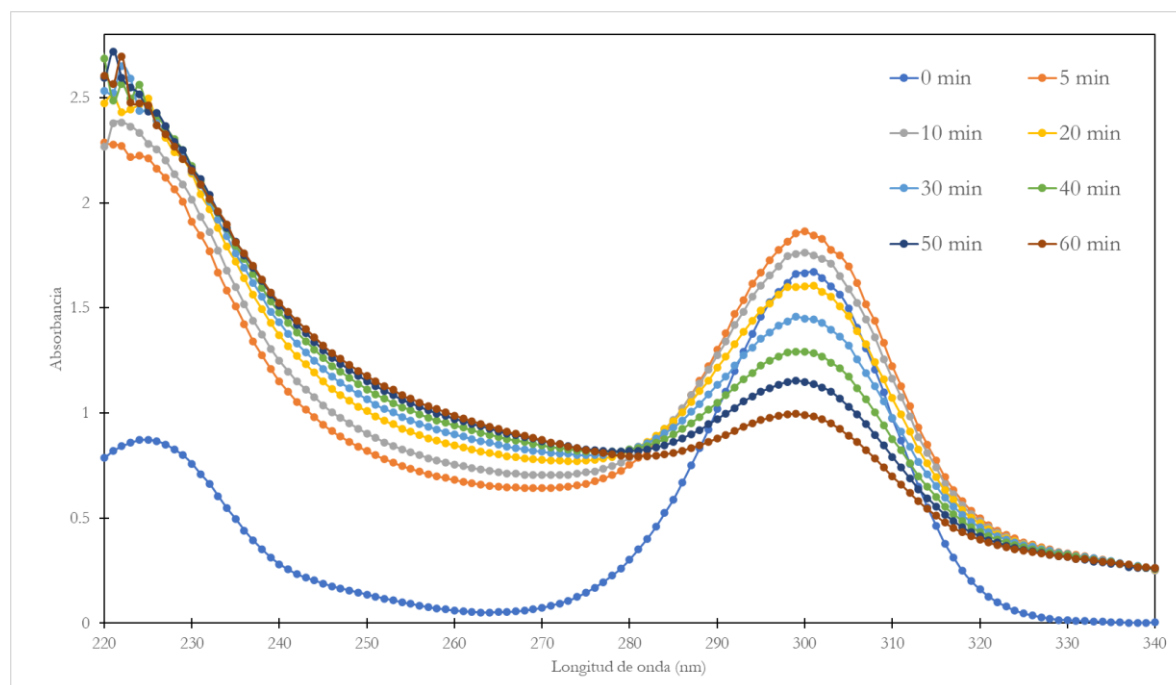


Figura 57. Espectro UV-Vis de degradación del reactivo JER-01-XEP-P durante el experimento Diana 1 en el intervalo 220-340 nm durante 60 minutos irradiado a una longitud de onda de 365 nm.

Tabla 14. Relación de concentración [M] calculada, absorbancia (Abs) y tiempo del compuesto JER-01-XEP-P en el experimento Diana 1.

JER-01-XEP-P			
Diana 1			
Tiempo [s]	Abs	[M]	ln [M]
0	1.671935	9.91E-05	-9.22
5	1.843317	1.10E-04	-9.12
10	1.748856	1.04E-04	-9.17
20	1.605021	9.48E-05	-9.26
30	1.445907	8.48E-05	-9.38
40	1.28332	7.44E-05	-9.51
50	1.136229	6.51E-05	-9.64
60	0.982704	5.54E-05	-9.80
Coef. Ext	15776	$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	
b	0.1088	cm	
k	0.0108	min^{-1}	
$t_{1/2}$	64.18	min	

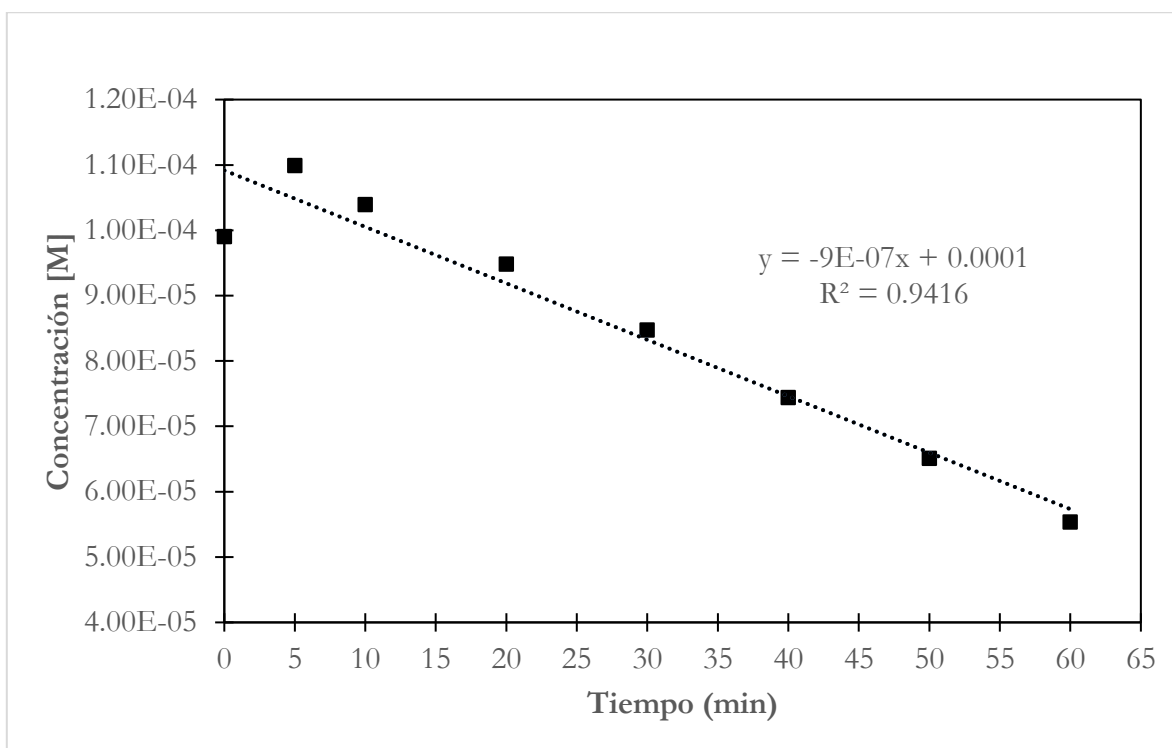


Figura 58. Relación Concentración [M] vs tiempo, para el compuesto JER-01-XEP-P en el experimento Diana 1.

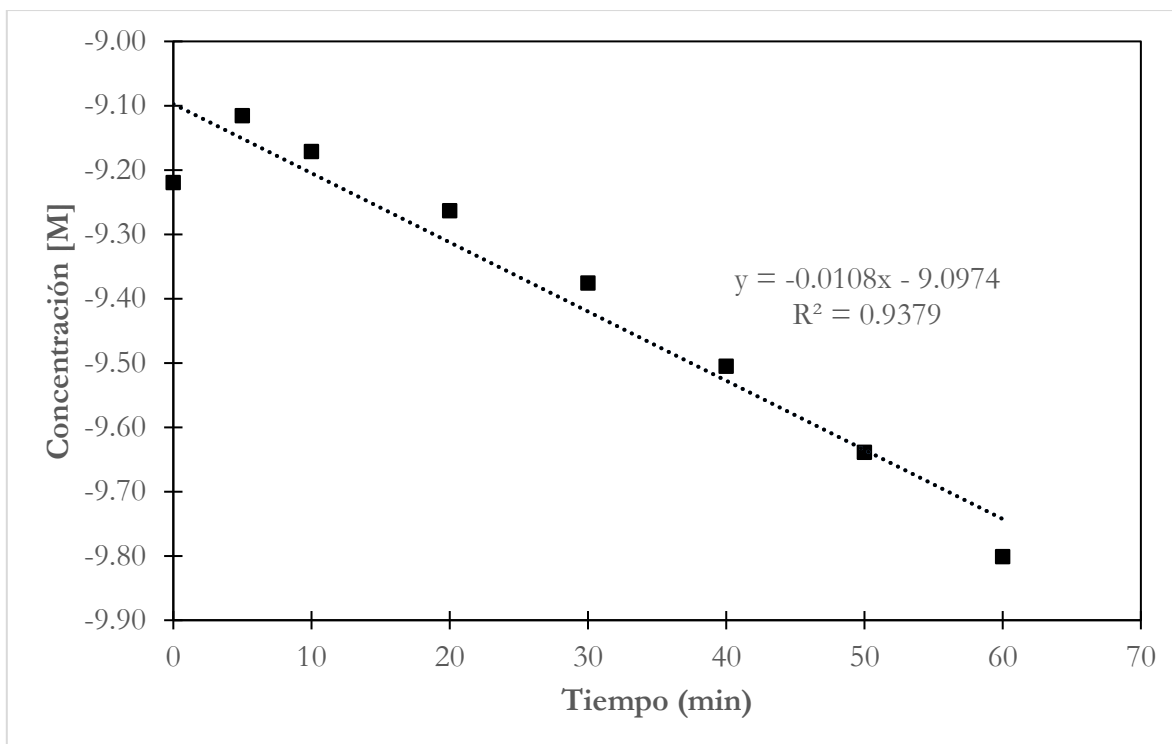


Figura 59. Cálculo de constante de velocidad k para Diana 1

Experimento Diana 2.

Durante el experimento Diana 2 (Figura 60), se implementaron los mismos cambios que en el experimento Diana 1, pero este experimento se enfocó en el reactivo JER-01-XIP-SA.

La concentración de JER-01-XIP-SA disminuyó de $1.00\text{E-}04$ M a $7.40\text{E-}05$ M tras 60 minutos de irradiación con luz UV a 365 nm en presencia del fotocatalizador decatungstato de sodio $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$, lo que representa aproximadamente un 26.0% de degradación (Tabla 15). La absorbancia medida disminuyó de 1.64 a 1.23, evidenciando una reducción moderada pero consistente en la concentración del compuesto (Figura 61). Este experimento mostró una cinética de degradación con una constante de velocidad $k = 0.0064 \text{ min}^{-1}$, siguiendo también un comportamiento de pseudo primer orden con un coeficiente de correlación $R^2 = 0.9164$ (Figura 62).

Se observó una disminución gradual y constante en la concentración durante todo el periodo de irradiación. La velocidad de degradación en Diana 2 fue aproximadamente 1.7 veces menor que en Diana 1, lo que sugiere que las características estructurales del sustrato JER-01-XIP-SA o diferencias en las condiciones experimentales afectaron la eficiencia del proceso fotocatalítico.

De manera análoga a Diana 1, en el experimento Diana 2 se observó un incremento inicial de la absorbancia entre 0 y 5 minutos (de 1.64 a 1.80), comportamiento que también se asocia con la formación de dixantatos como intermediarios del proceso de oxidación fotocatalítica del xantato JER-01-XIP-SA. Este incremento transitorio en la señal UV-Vis es consistente con la generación de especies diméricas (dixantógeno) que presentan propiedades de absorción características en la región ultravioleta del espectro.

La formación de dixantógeno en este sistema implica la oxidación del xantato mediada por el decatungstato excitado. El mecanismo puede proceder a través de la abstracción directa de un electrón del grupo tiocarbonílico del xantato por el $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-*}$ en estado excitado (SET), o mediante la abstracción de un átomo de hidrógeno (HAT) de posiciones susceptibles en la estructura del xantato. Los radicales xantato generados son especies altamente reactivas que experimentan una rápida dimerización para formar el dixantógeno, esto concuerda con los cálculos teóricos que se realizaron.

La menor velocidad de degradación observada en Diana 2 comparada con Diana 1 podría indicar diferencias en la reactividad del sustrato JER-01-XIP-SA hacia el $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-*}$, posiblemente debido a efectos estéricos o electrónicos de los sustituyentes en la estructura del xantato que afectan la eficiencia de los procesos SET o HAT. No obstante, la presencia del incremento inicial de absorbancia confirma que la formación de dixantógeno como intermediario es un fenómeno general en la degradación fotocatalítica de xantatos con decatungstato.

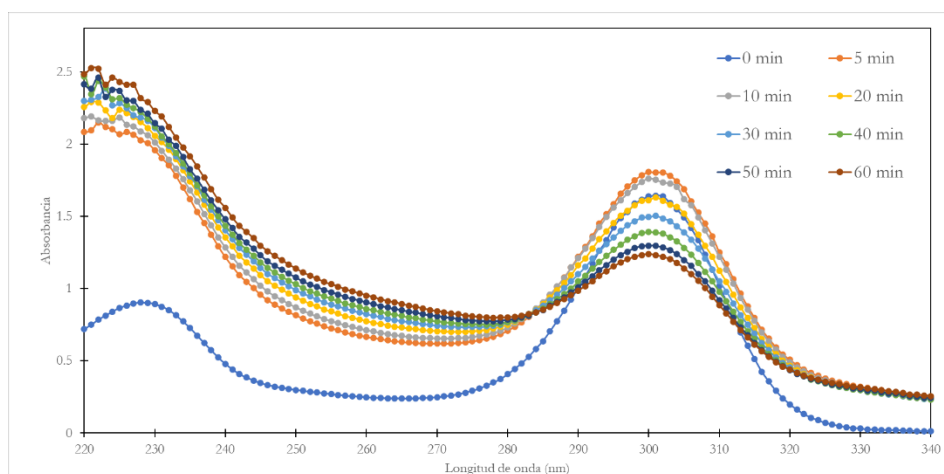


Figura 60. Espectro UV-Vis de degradación del reactivo JER-01-XIP-SA durante el experimento Diana 2 en el intervalo 220-340 nm durante 60 minutos irradiado a una longitud de onda de 365 nm.

Tabla 15. Relación de concentración [M] calculada, absorbancia (Abs) y tiempo del compuesto JER-01-XIP-SA en el experimento Diana 2.

JER-01-XEP-P			
Diana 1			
Tiempo [s]	Abs	[M]	ln [M]
0	1.643224	1.00E-04	-9.21
5	1.801349	1.10E-04	-9.11
10	1.7522	1.07E-04	-9.14
20	1.629694	9.92E-05	-9.22
30	1.502845	9.11E-05	-9.30
40	1.386863	8.38E-05	-9.39
50	1.295189	7.80E-05	-9.46
60	1.231976	7.40E-05	-9.51
Coef. Ext	15776	$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	
b	0.0651	cm	
k	0.0064	min^{-1}	
$t_{1/2}$	108.30	min	

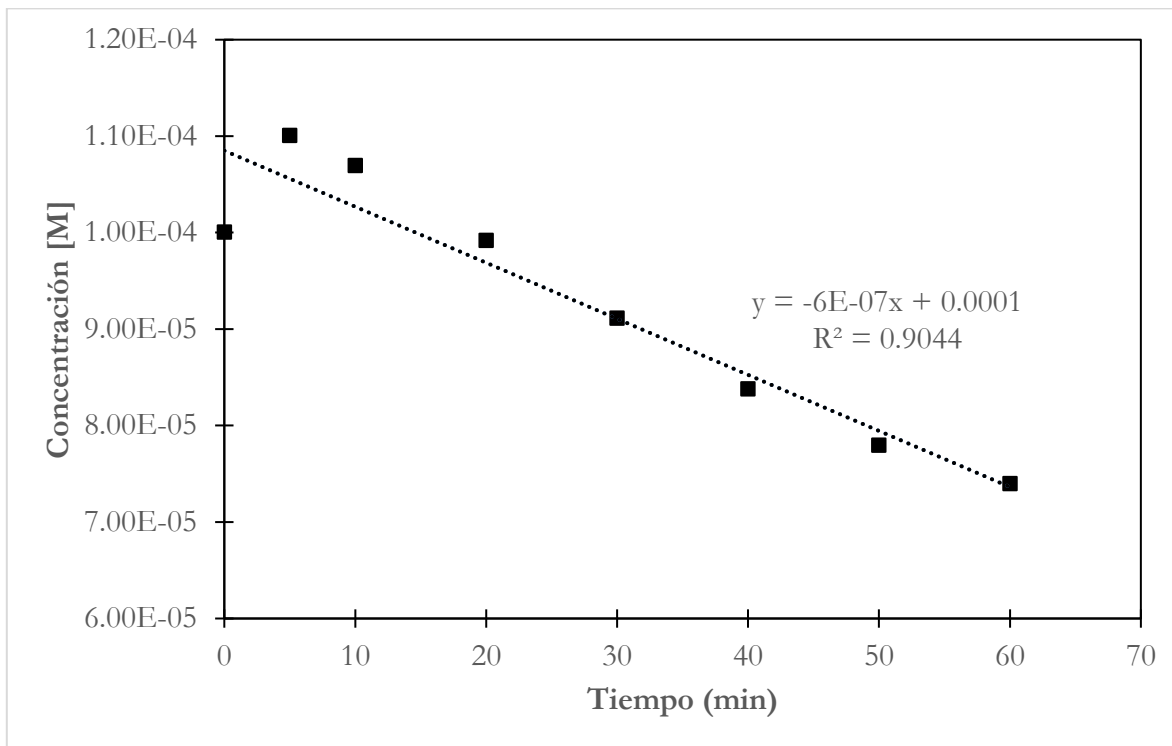


Figura 61. Ilustración 58. Relación Concentración [M] vs tiempo, para el compuesto JER-01-XIP-SA en el experimento Diana 2.

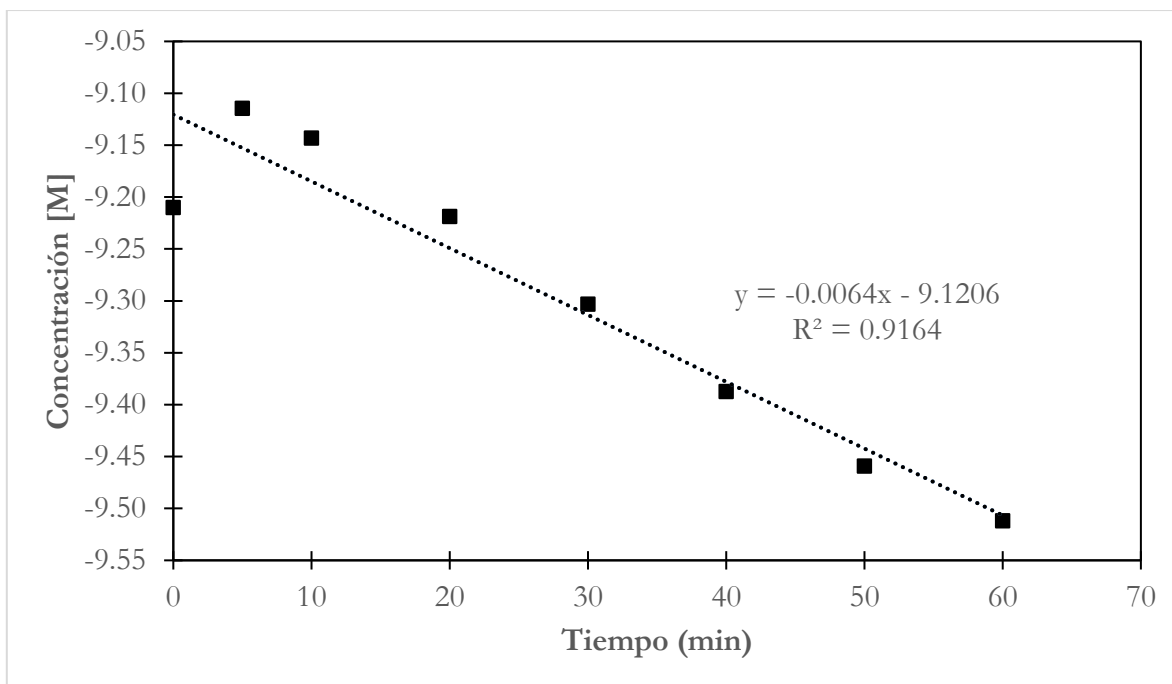


Figura 62. Cálculo de constante de velocidad k para Diana 2.

Discusión sobre la degradación de xantatos en condiciones experimentales

Resultados teóricos-computacionales.

Optimización de geometrías moleculares empleando DFT.

En este caso, se muestra a continuación las geometrías optimizadas (Figura 63 y 64) y las densidades de spin de las moléculas de estudio, así como unas tablas (Tabla 16 y 17) donde se resumen los valores calculados en Gaussian 09W.

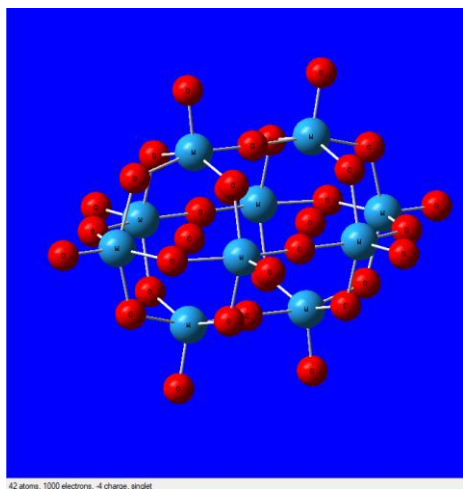


Figura 63. Geometría optimizada del compuesto $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ singulete.

Resumen de cálculo en Gaussian	
Nombre del archivo	DECATUNGSTATE_SINGULETE
Tipo de archivo	.log
Tipo de cálculo	FREQ (Frecuencia)
Método de cálculo	UB3LYP
Base de cálculo	LANL2DZ
Carga	-4
Spin	Singlete
E(RB3LYP)	-3088.37294489 a.u.
Norma RMS del gradiente	0.00003542 a.u.
Frecuencia imaginaria	0
Momento dipolar	33.1162 Debye
Grupo puntual	C1
Tiempo de CPU del trabajo	0 días 3 horas 13 minutos 18.0 segundos

Tabla 16. Tabla resumen de cálculo de Gaussian para el compuesto $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ singulete.

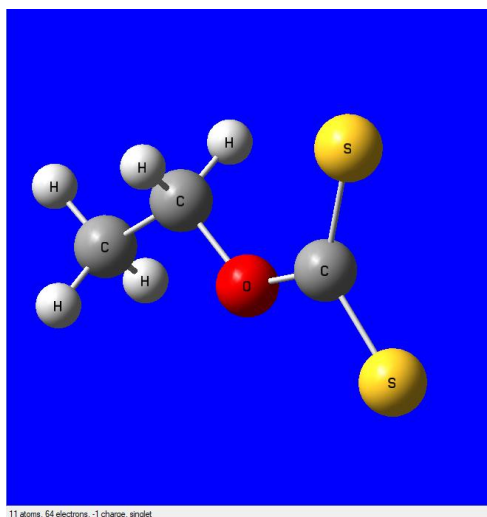


Figura 64. Geometría optimizada del ion xantato de etilo

Resumen de cálculo en Gaussian	
Nombre del archivo	XANTATO DE ETILO
Tipo de archivo	.log
Tipo de cálculo	FREQ (Frecuencia)
Método de cálculo	UB3LYP
Base de cálculo	LANL2DZ
Carga	-1
Spin	Singlete
E(RB3LYP)	-212.88209423 a.u.
Norma RMS del gradiente	0.00003250 a.u.
Frecuencia imaginaria	0
Momento dipolar	9.4635 Debye
Grupo puntual	C1
Tiempo de CPU del trabajo	0 días 3 horas 1 minutos 2.0 segundos

Tabla 17. Tabla resumen de cálculo de Gaussian para el ion xantato de etilo.

Tabla 18. Relación de especies, multiplicidad, carga y energías.

Especie	Multiplicidad spin	Carga	Energía B3LYP (a.u)	Energía B3LYP (kcal/mol)
$[W_{10}O_{32}]^{4-}$	Singlete	-4	-3088.4	-1937981.8
$[W_{10}O_{32}]^{4-*}$	Triplete	-4	-3088.3	-1937930.1
$C_2H_5OCS^-$	Singlete	-1	-212.9	-133585.4
$C_3H_7OCS^-$	Singlete	-1	-252.2	-158253.3
$C_5H_{11}OCS^-$	Singlete	-1	-330.8	-207581.8

Análisis de estabilidad conformacional de xantatos.

Como parte del análisis y optimización de las geometrías de los xantatos, se obtuvieron los conformeros²³ que se pueden obtener de estas moléculas debido a que al calcular las geometrías de menor energía se realizan torsiones alrededor de enlaces sencillos presentes en nuestras moléculas. La estabilidad de diferentes conformaciones moleculares está fundamentalmente determinada por sus energías potenciales, ya que las moléculas tienden a adoptar la conformación con la menor energía potencial porque esta representa el estado más estable (Liu & Schauer, 2015). Este principio es crucial para comprender por qué ciertas conformaciones son favorecidas energéticamente sobre otras.

²³ Un conformero (también llamado conformación, isómero conformacional, o rotámero) es una de las posibles formas espaciales que puede adoptar una molécula debido a la rotación alrededor de enlaces simples (σ), sin romper ningún enlace químico.

En el contexto de los xantatos, estas moléculas presentan la estructura general $R-O-CS_2^-$, donde R representa el grupo alquílico (Mayo, 1996; Zamora, 2001). La flexibilidad conformacional de estos compuestos surge principalmente de la rotación libre alrededor de los enlaces O-C y C-C alfa al átomo de oxígeno (Hung et al., 2003; Molla-Babaker et al., 2024). La optimización geométrica molecular busca encontrar el arreglo atómico que corresponde a la energía mínima o estructura más estable, ajustando iterativamente las posiciones de los átomos en la molécula (Hung et al., 2003; Molla-Babaker et al., 2024).

Xantato de Etilo.

A continuación, podemos observar la conformación de menor energía (Figura 65) del xantato de etilo, donde nuestra disposición central es el enlace C-C alfa al grupo OCS_2 . En su geometría podemos ver que el grupo etilo adopta una orientación que permite la máxima separación espacial entre los átomos de hidrógeno y el grupo xantato, reduciendo así las repulsiones electrónicas. La estabilidad de esta conformación se debe a la ausencia de interacciones eclipsadas significativas (Figura 67 y 68) y a la optimización de las interacciones de hiperconjugación entre los orbitales σ C-H y los orbitales π^* del sistema xantato (Alabugin, 2019). De igual manera el análisis de estabilidad conformacional de los xantatos de amilo y xantato isopropilo se encuentran en el Anexo 4.

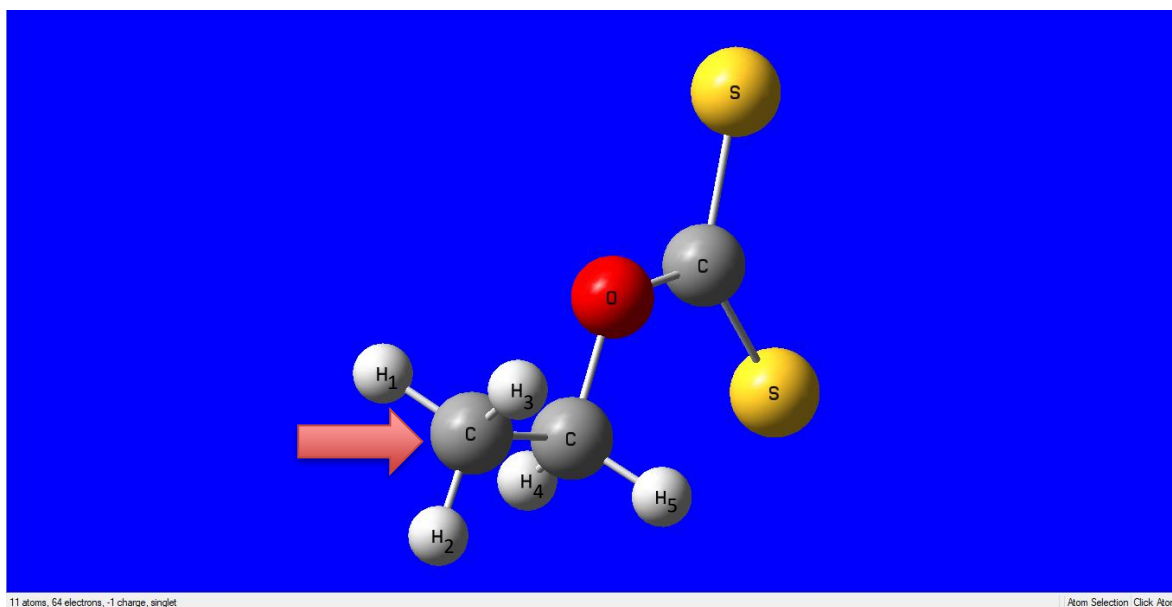


Figura 65. Conformación de menor energía del xantato de etilo donde se muestra la disposición central en el enlace C-C.

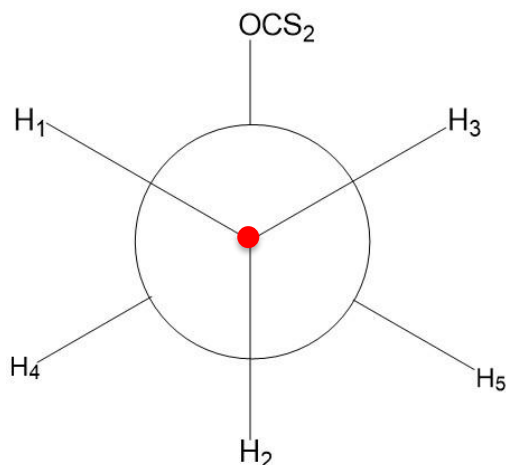


Figura 67. Proyección de Newman del xantato de etilo.

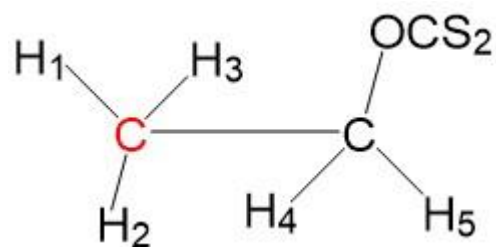


Figura 66. Proyección de caballete del xantato de etilo.

Factores Energéticos que Determinan la Estabilidad de los Xantatos.

Las conformaciones de menor energía observadas en los tres xantatos (amilo, etilo e isopropilo) (Figuras 66) están determinadas por varios factores energéticos fundamentales. La tensión torsional, que surge de las interacciones repulsivas entre los electrones de enlace de grupos eclipsados, se minimiza en las conformaciones alternadas o escalonadas. Las interacciones estéricas, causadas por la superposición de las nubes electrónicas de átomos no enlazados, se reducen mediante la adopción de conformaciones que maximizan las distancias interatómicas.

Adicionalmente, las interacciones de hiperconjugación entre los orbitales σ de los enlaces C-H adyacentes y los orbitales π^* del grupo xantato proporcionan estabilización adicional a las conformaciones observadas. Los cálculos de teoría funcional de la densidad (DFT) han demostrado que estas interacciones estabilizantes son particularmente importantes en la determinación de la conformación preferida en compuestos xantato (Assoma et al., 2018; Molla-Babaker et al., 2023).

Análisis de la densidad de spin del estado triplete o “excitado” del decatungstato.

Como parte de esta tesis, se realizó un análisis sobre la distribución de densidad de spin en el estado excitado triplete del anión decatungstato donde se puede observar teóricamente que existe una reactividad preferencial en la posición axial del decatungstato (Figura 68). Los cálculos realizados demuestran una distribución heterogénea de la densidad de spin que se concentra específicamente en uno de los polos axiales de la molécula, proporcionando evidencia computacional para la predicción de sitios reactivos preferenciales en reacciones con otros

sustratos. La transición del estado basal (singulete) a su estado excitado (triplete) genera un cambio en la distribución electrónica. En estado basal, la densidad de spin es cero en todo el espacio. Los cálculos realizados muestran que, tras la excitación del decatungstato desde su estado fundamental singulete (S_0) mediante irradiación con fotones, el sistema puede experimentar un cruce intersistémico (ISC) hacia el estado triplete (t_1). En este estado excitado triplete se observa una redistribución de la densidad electrónica, evidenciada por regiones de alta densidad de spin localizadas preferentemente en las posiciones axiales de la estructura del decatungstato.

Investigaciones previas sobre sistemas relacionados han confirmado que los estados triplete en complejos de tungsteno exhiben características similares de localización de spin (Minezawa et al., 2024). En estudios sobre degradación fotocatalítica mediada por especies de tungsteno, se ha observado que "la desviación del valor ideal del estado triplete (2.0) fue moderada", indicando que el carácter multireferencial no es severo para las superficies de energía potencial exploradas (Minezawa et al., 2024). Esta estabilidad del estado triplete es crucial para mantener la reactividad selectiva observada experimentalmente.

Al calcular y modelar las superficies de densidad de spin, se observa un fenómeno clave: la densidad de spin no es uniforme a lo largo de la molécula, mostrando polarización en ciertas regiones. En particular, se aprecia un traslape entre la densidad de spin asociada a los electrones alfa (representada en azul) y beta (representada en verde) de los átomos de tungsteno y oxígeno, especialmente en las regiones polares de la molécula. Esta polarización localizada genera sitios de alta reactividad, creando un "polo molecular" y una región extendida de activación electrónica (Figura 69).

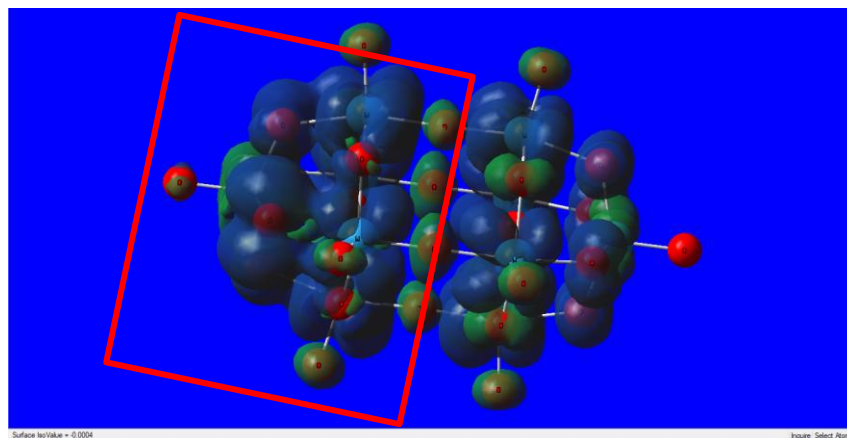


Figura 68. Superficie de densidad de spin de la molécula, mostrando la polarización entre electrones alfa (azul) y beta (verde) y los sitios de mayor reactividad electrónica.

La distribución heterogénea de la densidad de spin observada en las imágenes refleja la naturaleza direccional de las interacciones electrónicas en el estado excitado. Los átomos de tungsteno ubicados en posiciones axiales desarrollan una mayor contribución a la densidad de spin total, mientras que los tungstenos ecuatoriales, se mantienen en una configuración electrónica más similar al estado basal.

Esta polarización de la densidad de spin, también se observa en los átomos de oxígeno internos de la estructura (Figura 70). Los oxígenos localizados en el interior de la cavidad del decatungstato muestran patrones de densidad de spin distintos a sus homólogos ubicados en la cara opuesta de la molécula. Esta asimetría electrónica es consistente con la geometría estructural del decatungstato y sugiere que la reactividad no se limita únicamente a los átomos de tungsteno, sino que involucra un sistema tungsteno-oxígeno.

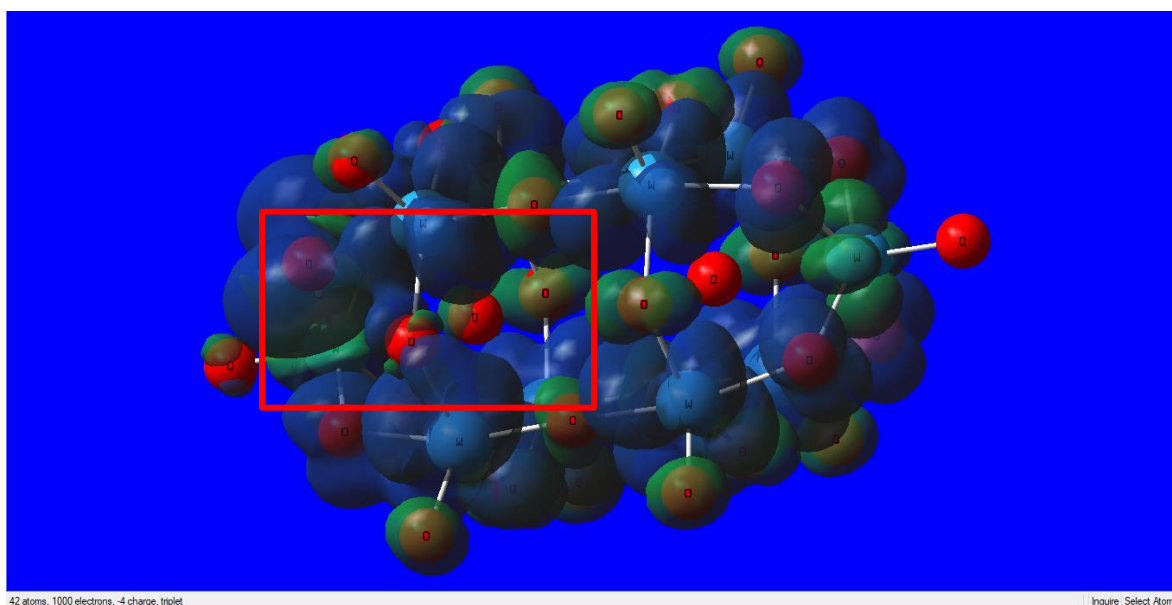


Figura 69. Vista lateral de la densidad de spin del decatungstato donde se observa la polarización de la densidad de spin en uno de los oxígenos interiores de la molécula.

Al generarse esta localización preferencial de la densidad de spin en las posiciones axiales del decatungstato, proporciona una base teórica sólida en la que se predice que la reactividad del decatungstato al interactuar con otros sustratos orgánicos como el xantato será justamente en estas posiciones.

Este patrón de reactividad es consistente con observaciones experimentales previas que demuestran la eficiencia del decatungstato en procesos HAT con selectividad definida (Singh et al., 2024). La capacidad del anión decatungstato para abstraer átomos de hidrógeno de enlaces

C(sp³)-H con selectividad predecible para la abstracción del enlace C(sp³)-H más estéricamente accesible y rico en electrones (Sarver et al., 2020), encuentra su explicación fundamental en la distribución asimétrica de densidad de spin revelada por los cálculos DFT.

La literatura científica proporciona evidencia experimental que respalda las predicciones teóricas derivadas del análisis de densidad de spin. Investigaciones sobre la aplicación del decatungstato en síntesis orgánica han documentado consistentemente patrones de reactividad que favorecen posiciones específicas en el decatungstato (Singh et al., 2024). La eficiencia observada en procesos de funcionalización C(sp³)-H mediante "catálisis dual decatungstato/cobre" (Sarver et al., 2020), es indicativa de la existencia de sitios reactivos preferenciales que facilitan la transferencia inicial de átomos de hidrógeno.

La asimetría inherente en la distribución de densidad de spin del decatungstato excitado presenta oportunidades interesantes para el desarrollo de procesos catalíticos asimétricos. La reactividad preferencial en un polo molecular podría explotarse para inducir selectividad enantiomérica en transformaciones apropiadas, especialmente cuando se combina con ligandos quirales o en entornos quirales.

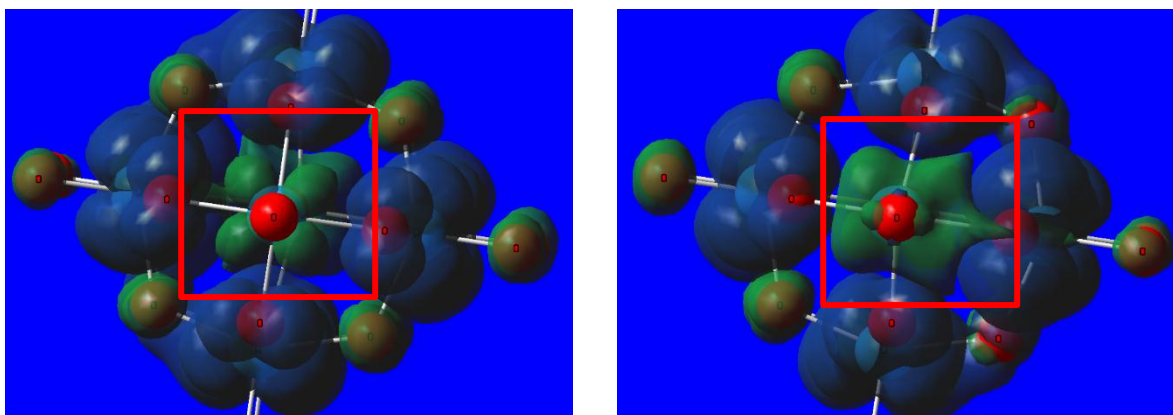


Ilustración 70. Vistas axiales del decatungstato en donde se observa la acumulación de densidad de spin en uno de sus polos axiales.

Resultados del análisis de especies intermediarias y selección del mecanismo de reacción favorecido.

A partir del cálculo y optimización de las geometrías y energías de las especies intermediarias generadas en los tres mecanismos propuestos para la fotodegradación de los xantatos (HAT, SET, H-T y PT), se presenta un ejemplo de las diferentes especies intermedias del xantato de

etilo con los resultados obtenidos con el fin de poder realizar un análisis termodinámico de los posibles caminos reactivos y elegir el mecanismo más favorecido y con ello sus productos resultantes. Las estructuras optimizadas incluyeron radicales y carbocationes derivados de los xantatos de etilo, isopropilo y amilo, así como las especies correspondientes del decatungstato de sodio en sus diferentes estados de oxidación y multiplicidad de spin. La modelación de cada intermediario se realizó mediante la modificación controlada de parámetros estructurales y cargas, simulando las transformaciones químicas específicas de cada mecanismo, seguidas de una nueva optimización y análisis vibracional para asegurar la estabilidad de las especies. Este enfoque permitió comparar de manera sistemática la estabilidad relativa y las características electrónicas de los intermediarios involucrados, aportando evidencia fundamental para identificar cuál de los mecanismos estudiados es termodinámica y cinéticamente más favorable en la fotodegradación de los xantatos estudiados. Los resultados preliminares sugieren diferencias significativas en la estabilidad y viabilidad de los intermediarios, lo que orienta la selección del mecanismo predominante y sienta las bases para un entendimiento más profundo del proceso reactivo a nivel molecular.

Análisis de la estabilidad energética de las configuraciones axial vs ecuatorial de los compuestos $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}\text{H}]^3$, $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}\text{H}]^4$ y $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}\text{H}]^5$

Los cálculos teórico-computacionales revelan que las especies $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}\text{H}]^3$, $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}\text{H}]^4$ y $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}\text{H}]^5$ presentan una notable estabilidad energética dentro de las dos posibles configuraciones estudiadas. Específicamente, la configuración axial (planos rojos de la Figura 71) exhibe la energía más baja, seguida muy de cerca por su homóloga ecuatorial (plano verde de la Figura 71). Esta diferencia energética entre ambas configuraciones sugiere un control conformacional significativo, favoreciendo ligeramente la disposición ecuatorial, fenómeno similar al observado en otros sistemas como el ciclohexano sustituido (Martínez & Iriondo, 2013). La preferencia por la configuración ecuatorial puede atribuirse a la minimización de interacciones estéricas desfavorables, análogas a las interacciones 1,3-diaxiales presentes en sistemas orgánicos cíclicos. Adicionalmente, factores electrónicos específicos de los polioxometalatos, como la distribución de carga y la naturaleza de los enlaces metal-oxígeno, contribuyen significativamente a esta estabilización. Estos resultados proporcionan información valiosa sobre las propiedades estructurales y energéticas de este compuesto molecular, con importantes implicaciones para su comportamiento en aplicaciones fotocatalíticas en la degradación de xantatos.

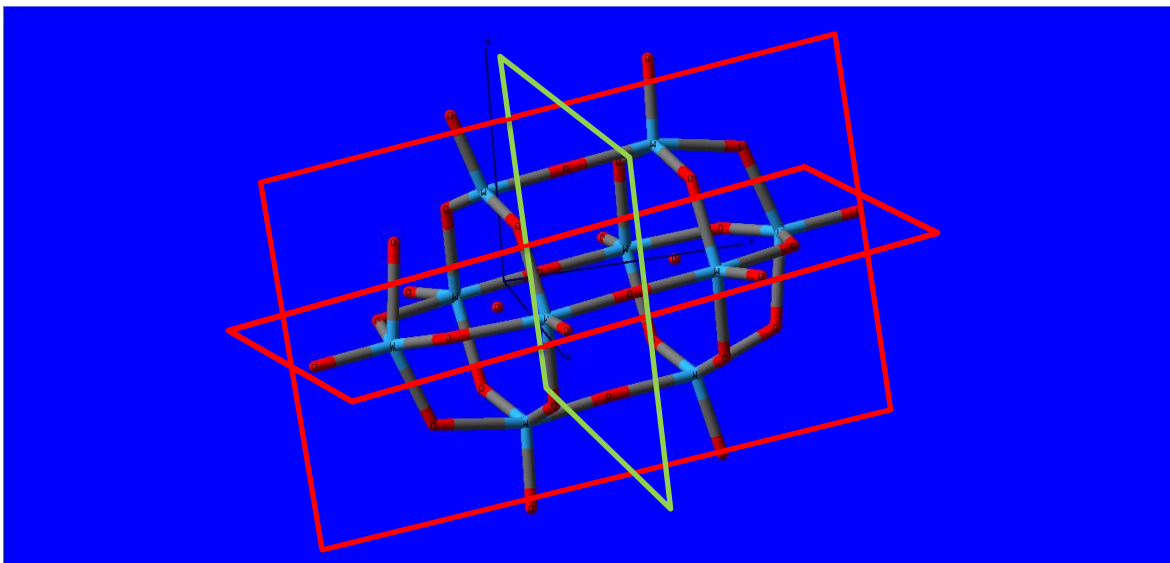


Figura 71. Representación de los planos axial (verde) y ecuatorial (rojo) en la molécula del ion decatungstato.

Cálculo de ΔE en reacciones HAT, Pt, HT y SET.

El cambio de energía de una reacción, ΔE , se calcula como la diferencia entre la energía total de los productos y la energía total de los reactivos, y puede expresarse de manera general mediante la siguiente notación:

$$\Delta E = \sum_{i=0}^n E_{\text{productos}} - \sum_{i=0}^m E_{\text{reactivos}}$$

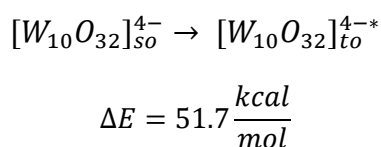
En esta expresión $\sum_{i=0}^n E_{\text{productos}}$ representa la suma de las energías de todas las especies formadas en la reacción (productos), mientras que $\sum_{i=0}^m E_{\text{reactivos}}$ corresponde a la suma de las energías de todas las especies iniciales (reactivos). Este cálculo es aplicable a distintos tipos de reacciones de transferencia de energía o carga, como HAT (transferencia de átomo de hidrógeno), PT (transferencia de protón), HT (transferencia de hidruro) y SET (transferencia de un electrón), ya que en todos los casos es posible definir claramente los reactivos y productos involucrados y sus energías respectivas. Los valores específicos de las energías utilizadas en estos cálculos se encuentran en el Anexo 4, estos valores se obtuvieron de las geometrías optimizadas de cada especie. De esta forma, ΔE permite evaluar si la reacción es energéticamente favorable o desfavorable según el signo del valor obtenido.

Mecanismo general HAT para xantatos (XEP, XIP y XAP).

De acuerdo con los resultados computacionales, los tres xantatos que se estudiaron: xantato etilo de potasio (XEP), xantato isopropilo de potasio (XIP) y xantato amílico de potasio (XAP), comparten un mecanismo HAT común con el fotocatalizador $[W_{10}O_{32}]^{4-}$. A continuación, se presenta el mecanismo general (Figura 72) de manera detallada explicando cada una de las etapas y su PES respectivo (Figura 73).

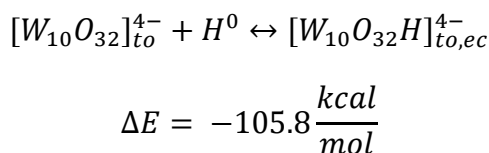
Semirreacciones del mecanismo HAT.

1. **Activación del Fotocatalizador:** El compuesto $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ es irradiado con luz ultravioleta (UV), lo que promueve una excitación desde su estado basal o singulete (S_0) a un estado triplete excitado (t_0), más estable y capaz de participar en reacciones radicalarias.

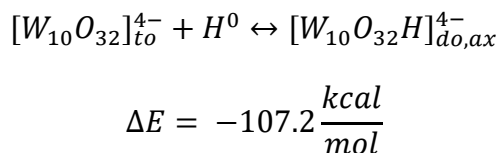


2. **Abstracción de un átomo de hidrógeno (HAT):** El estado triplete del fotocatalizador abstrae un átomo de hidrógeno α del grupo R_1^{24} del xantato ($R_2-R_1-OCS_2^-$), formando dos especies clave. El intermediario protonado $[W_{10}O_{32}H]^{4-}$, preferentemente en posición axial, que es más estable ($\Delta E = -107.2$ kcal/mol) que en posición ecuatorial ($\Delta E = -105.8$ kcal/mol).

Posición ecuatorial:



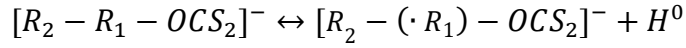
Posición axial:



²⁴ R¹ representa un carbono en posición alfa respecto al grupo funcional OCS₂⁻. En el compuesto XEP, R² es un grupo metilo; en XIP, R² corresponde a dos grupos metilo; y en XAP, R² es un grupo butilo.

3. **Formación de los radicales** $[R_2 - (\cdot R_1) - OCS_2]^-$ y $[(\cdot R_2) - R_1 - OCS_2]^-$: Una vez que ha ocurrido la transferencia de átomo de hidrógeno, se forman dos isómeros radicalarios. En los tres xantatos, el radical α al grupo OCS_2^- , es el más estable termodinámicamente respecto a los otros radicales que se podrían formar.

Radical $[R_2 - (\cdot R_1) - OCS_2]^-$:



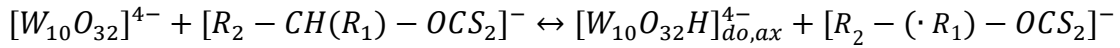
$$\Delta E_{XEP} = 101.7 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XIP} = 102.4 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XAP} = 101.9 \frac{kcal}{mol}$$

4. **Balance global de la primera etapa:** La primera etapa del mecanismo consiste en la transferencia de un átomo de hidrógeno desde el xantato $[R_2-R_1-OCS_2]^-$ hacia el fotocatalizador $[W_{10}O_{32}]^{4-}$, generando el intermediario protonado $[W_{10}O_{32}H]^{4-}$ en posición axial y el radical $[R_2 - (\cdot R_1) - OCS_2]^-$. En los tres casos, este paso presenta una ligera liberación de energía, con un ΔE negativo, lo que indica que es termodinámicamente favorable y marca el inicio del proceso de degradación fotocatalítica.

Balance global de la primera etapa:



$$\Delta E_{XEP} = -5.5 \frac{kcal}{mol}$$

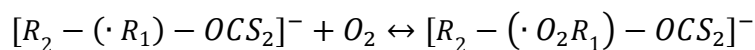
$$\Delta E_{XIP} = -4.8 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XAP} = -5.3 \frac{kcal}{mol}$$

5. **Adición de oxígeno molecular (formación de radicales peroxilos):** Los radicales $[R_2 - (\cdot R_1) - OCS_2]^-$ posteriormente reaccionaran con oxígeno molecular para

formar el radicales peróxilos, que en todos los casos son energéticamente favorables (ΔE negativos).

Radicales peroxilos:



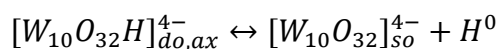
$$\Delta E_{XEP} = -37.4 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XIP} = -35.0 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XAP} = -37.6 \frac{kcal}{mol}$$

6. **Deshidrogenación del fotocatalizador:** El intermediario $[W_{10}O_{32}H]^{4-}$ se deshidrogena para regenerar el catalizador original $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ y un átomo de hidrógeno, aunque este paso es endotérmico ($\Delta E = +368.6$ kcal/mol), la reacción global es favorable.

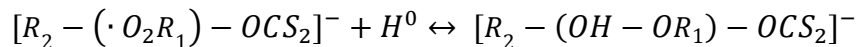
Deshidrogenación:



$$\Delta E = 368.6 \frac{kcal}{mol}$$

7. **Formación de los Alquilhidroperóxidos:** Finalmente, después de que el fotocatalizador se deshidrogene, el átomo de hidrogeno se adiciona a los radicales peróxilos por medio de una reacción HAT, estos radicales se estabilizan formando un alquilhidroperóxidos

Reacción HAT:



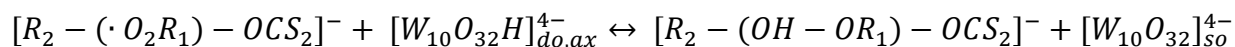
$$\Delta E_{XEP} = -397.9 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XIP} = -396.6 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XAP} = -400.7 \frac{kcal}{mol}$$

8. **Balance global de la segunda etapa:** En la segunda etapa, el radical formado reacciona con oxígeno molecular en presencia del intermediario protonado del catalizador, dando lugar a la formación de un alquilhidroperóxido estabilizado y la regeneración del catalizador en su forma original. Esta etapa es mucho más exotérmica, lo que impulsa la reacción hacia la formación de productos oxigenados y asegura la continuidad del ciclo catalítico.

Balance global de la segunda etapa:



$$\Delta E_{XEP} = -29.4 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XIP} = -28.0 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XAP} = -29.5 \frac{kcal}{mol}$$

En el Anexo 4, se presentan las tablas en las que resumen todos los valores de energía (ΔE) de cada etapa del mecanismo, un esquema gráfico que ilustra los pasos propuestos en el proceso de transferencia de hidrógeno y formación de radicales, y las geometrías optimizadas de cada especie.

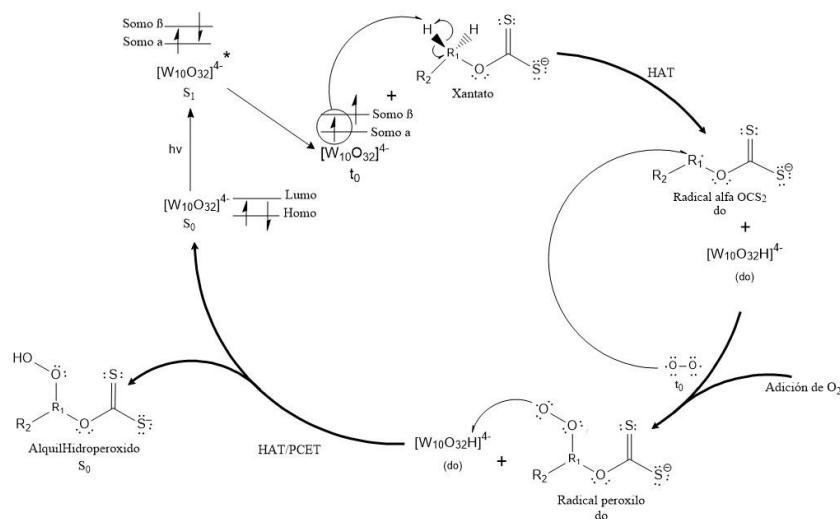


Figura 72. Secuencia de reacciones desencadenadas por un paso inicial HAT que se investigaron en este trabajo.

Superficies de energía potencial (PES) para los mecanismos HAT.

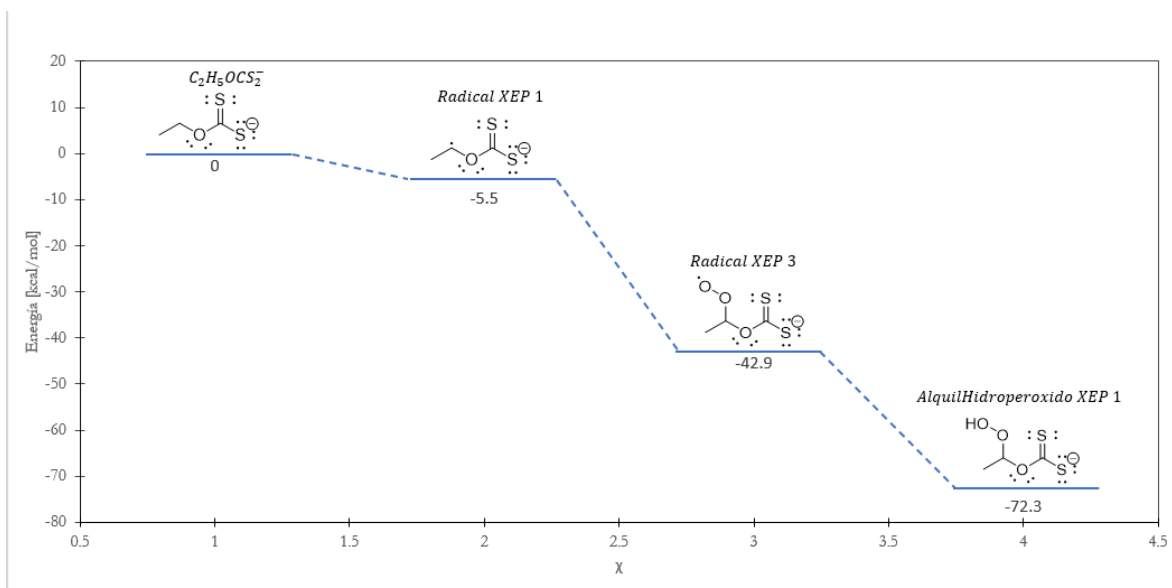


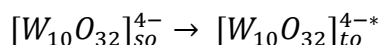
Figura 73. Superficie de energía potencial del xantato etilo de potasio (XEP) para el mecanismo HAT.

Mecanismo general SET para xantatos (XEP, XIP y XAP).

De acuerdo con los resultados computacionales, los tres xantatos que se estudiaron: xantato de etilo de potasio (XEP), xantato isopropilo de potasio (XIP) y xantato amílico de potasio (XAP), siguen un mecanismo de transferencia monoelectrónica (SET) idéntico en presencia del fotocatalizador $[W_{10}O_{32}]^{4-}$. Por esta razón, se presenta a continuación un mecanismo general (Figura 74), empleando la nomenclatura $(R_2-R_1-OCS_2)$, donde R_1 corresponde al carbono α al grupo OCS_2 y R_2 representa el sustituyente específico de cada xantato (etilo, isopropilo o amilo) y su PES respectivo de cada xantato (Figura 75-77). Los valores de energía (ΔE) para cada semirreacción se indican para XEP, XIP y XAP respectivamente.

Semirreacciones del mecanismo SET.

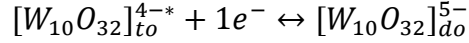
1. **Activación del Fotocatalizador:** El compuesto $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ es irradiado con luz ultravioleta (UV), lo que promueve una excitación desde su estado basal o singulete (S_0) a un estado triplete excitado (t_0), más estable y capaz de participar en reacciones radicalarias.



$$\Delta E = 51.7 \frac{kcal}{mol}$$

2. **Reducción del fotocatalizador o Transferencia monoelectrónica (SET):** El estado triplete del fotocatalizador captura un electrón formando una especie reducida pentaelectrónica ($\Delta E = -152.7$ kcal/mol).

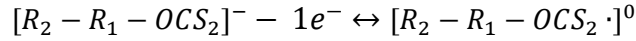
Forma reducida del $[W_{10}O_{32}]^{4-}$:



$$\Delta E = -157.2 \frac{kcal}{mol}$$

3. **Oxidación del ion xantato (formación de radicales neutros):** El ion xantato cede un electrón al fotocatalizador, formando un único radical neutro $[R_2 - R_1 - OCS_2 \cdot]^0$.

Radical $[R_2 - R_1 - OCS_2 \cdot]^0$:



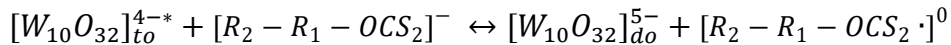
$$\Delta E_{XEP} = 114.6 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XIP} = 115.1 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XAP} = 114.1 \frac{kcal}{mol}$$

4. **Balance global de la primera etapa o etapa de transferencia monoelectrónica:** La primera etapa del mecanismo consiste en la transferencia monoelectrónica desde el xantato, hacia el fotocatalizador $[W_{10}O_{32}]^{4-}$, generando una especie reducida del fotocatalizador $[W_{10}O_{32}]^{5-}$ y el radical $[R_2 - R_1 - OCS_2 \cdot]^0$. Este paso presenta una liberación de energía, con un ΔE negativo en los tres casos, lo que indica que es termodinámicamente favorable y marca el inicio del proceso de degradación fotocatalítica.

Balance global de la primera etapa:



$$\Delta E_{XEP} = -38.1 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XIP} = -39.0 \frac{kcal}{mol}$$

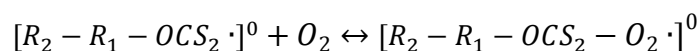
$$\Delta E_{XAP} = -38.1 \frac{kcal}{mol}$$

5. **Rutas posteriores del radical $[R_2 - R_1 - OCS_2 \cdot]^0$:** A partir de la formación de estas especies, teóricamente se han planteados tres posibles rutas, las cuales son 1) Doble adición, 2) Dimerización y 3) Fragmentación, SET y transferencia de protón.

5.1) **Doble adición (formación de *S*-peroxilxantato, *S*-peróxidos de xantil y *S*-hidroperóxidos de xantil):**

5.1.1) **Formación de radicales peroxilos s-xantato (PLSXE, PLSXI, PLSXA) por medio de la adición de oxígeno molecular:** El radical $[R_2 - R_1 - OCS_2 \cdot]^0$ puede reaccionar con oxígeno molecular para formar peróxilos s-xantato, que es energéticamente desfavorable.

Peróxilos s-xantato:



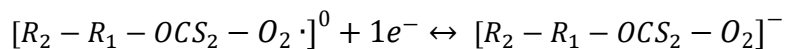
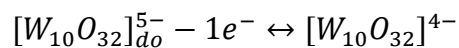
$$\Delta E_{XEP} = 9.2 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XIP} = 9.2 \frac{kcal}{mol}$$

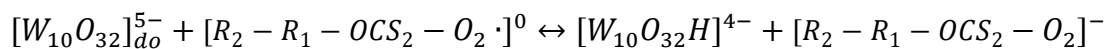
$$\Delta E_{XAP} = 9.2 \frac{kcal}{mol}$$

5.1.2) **Formación del ion peróxido s-xantato por medio de una transferencia monoeléctronica por parte del $[W_{10}O_{32}]_{do}^{5-}$:** El radical $[R_2 - R_1 - OCS_2 - O_2 \cdot]^0$ puede reaccionar con la especie reducida del fotocatalizador $[W_{10}O_{32}]_{do}^{5-}$, que le transfiere un electrón para reducir el

radical y formar los iones peróxidos s-xantato y la especie $[W_{10}O_{32}]^{4-}$, esta ruta es energéticamente desfavorable.



Peróxidos s-xantato:

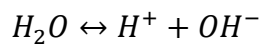
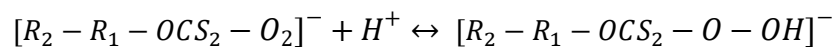


$$\Delta E_{XEP} = -2.1 \frac{kcal}{mol}$$

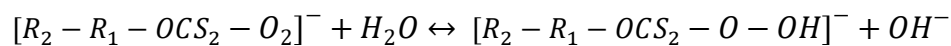
$$\Delta E_{XIP} = -1.5 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XAP} = -2.1 \frac{kcal}{mol}$$

5.1.3) Formación del S-hidroperóxido de xantil por medio de una transferencia de H^+ de una molécula de agua:



Hidroperóxido s-xantato:

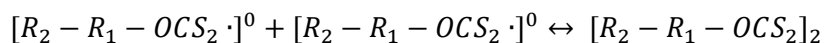


$$\Delta E_{XEP} = 36.9 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XIP} = 36.4 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XAP} = 35.6 \frac{kcal}{mol}$$

- 5.2. **Dimerización del radical $[R_2 - R_1 - OCS_2 \cdot]^0$ (formación de dixantógeno):** El radical formado puede dimerizarse para formar el producto dixantógeno de etilo, en un proceso que implica la combinación de dos radicales formados. Esta reacción es fundamental para la transformación global del xantato y representa una vía preferente en condiciones oxidantes. La dimerización ocurre a través del acoplamiento de los radicales, generando un enlace disulfuro central y estabilizando el sistema por deslocalización electrónica. La formación del dixantógeno es bien conocida en la literatura como una ruta termodinámicamente favorable bajo condiciones de oxidación suave (Pavón, 2001).



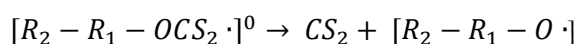
$$\Delta E_{XEP} = -15.0 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XIP} = -14.7 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XAP} = -14.8 \frac{kcal}{mol}$$

- 5.3. **Fragmentación de radical $[R_2 - R_1 - OCS_2 \cdot]^0$, transferencia monoelectrónica (SET) y transferencia de protón:**

- 5.3.1 **Formación de CS_2 y de radicales alcoxi:** Los radicales $[R_2 - R_1 - OCS_2 \cdot]^0$, puede fragmentarse para producir disulfuro de carbono (CS_2) y los radicales alcoxi asociados a cada xantato, proceso que implica la ruptura homolítica del enlace disulfuro y la liberación de productos volátiles y especies radicalarias:

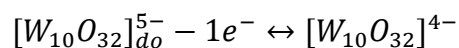
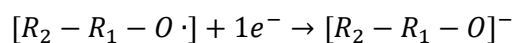


$$\Delta E_{XEP} = 25.3 \frac{kcal}{mol}$$

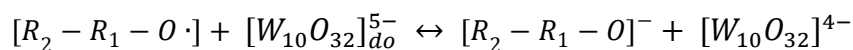
$$\Delta E_{XIP} = 25.3 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XAP} = 25.1 \frac{kcal}{mol}$$

5.3.2 Transferencia monoelectrónica (SET) y reducción del radical etoxi: Los radicales alcoxi formado puede sufrir una transferencia monoelectrónica (SET) en presencia del decatungstato reducido, generando iones alcóxidos y regenerando el estado oxidado del catalizador:



Balance global:

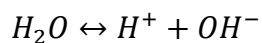
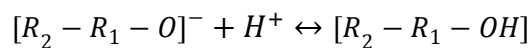


$$\Delta E_{XEP} = 13.4 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XIP} = 13.0 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XAP} = 13.0 \frac{kcal}{mol}$$

5.3.3 Abstracción de protón y formación de alcoholes: En la última etapa, los iones alcoxi pueden abstraer un protón de una molécula de agua, formando el alcohol asociado a cada xantato y liberando un ion hidroxilo, completando así la secuencia de reducción y estabilización de los productos:



Balance global:



$$\Delta E_{XEP} = 7.1 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XIP} = 6.9 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XAP} = 7.7 \frac{kcal}{mol}$$

En el Anexo 4, se presenta las tablas en la que resumen todos los valores de energía (ΔE) de cada etapa del mecanismo, un esquema gráfico que ilustra los pasos propuestos en el proceso de transferencia monoeléctronica de cada especie.

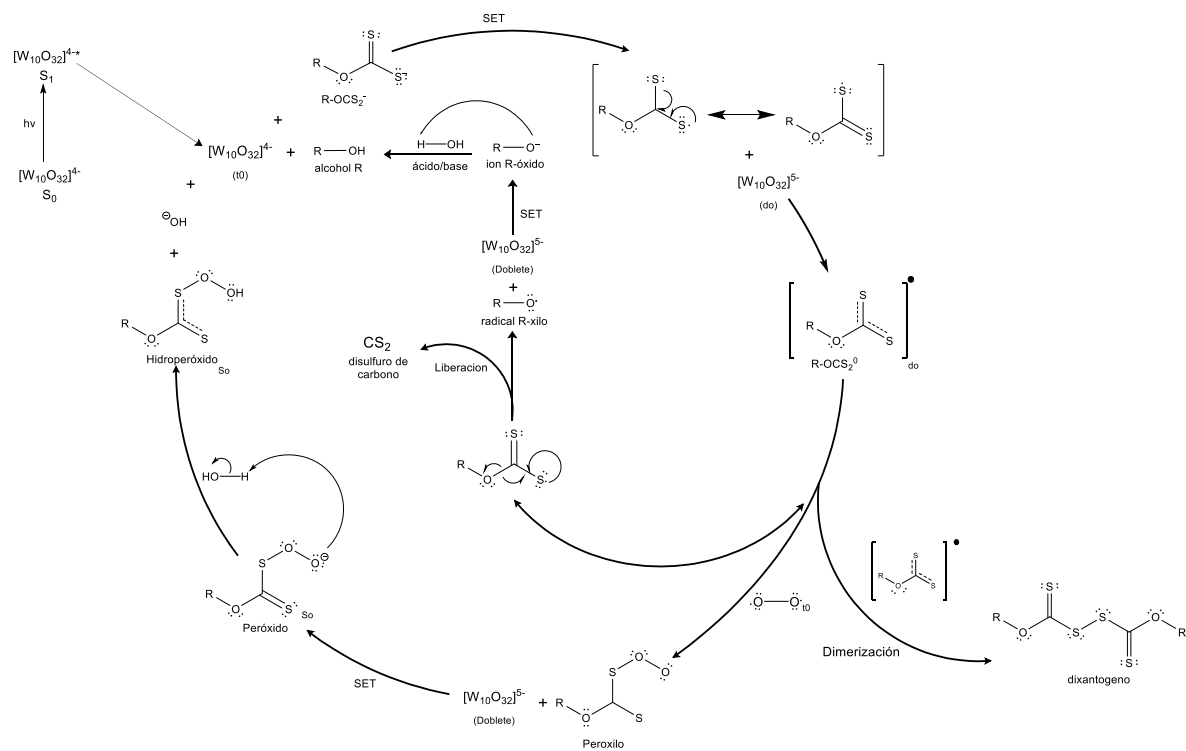


Figura 74. Secuencia de reacciones desencadenadas por un paso inicial SET que se investigaron en este trabajo.

Superficies de energía potencial (PES) para los mecanismos SET.

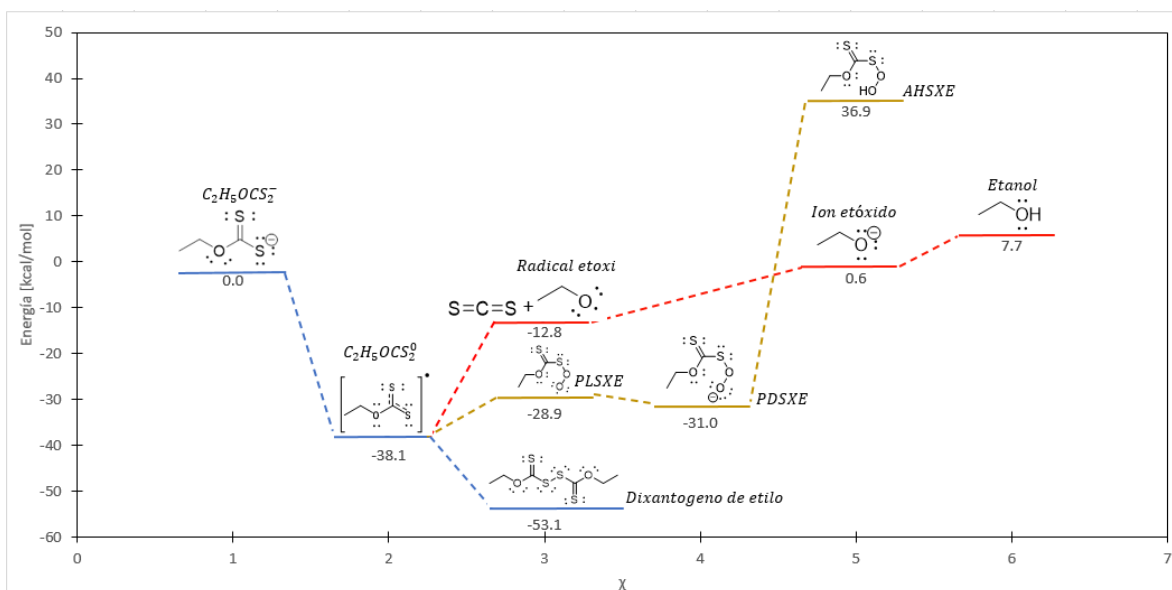


Figura 75. Superficie de Energía Potencial de la muestra XEP para el mecanismo SET.

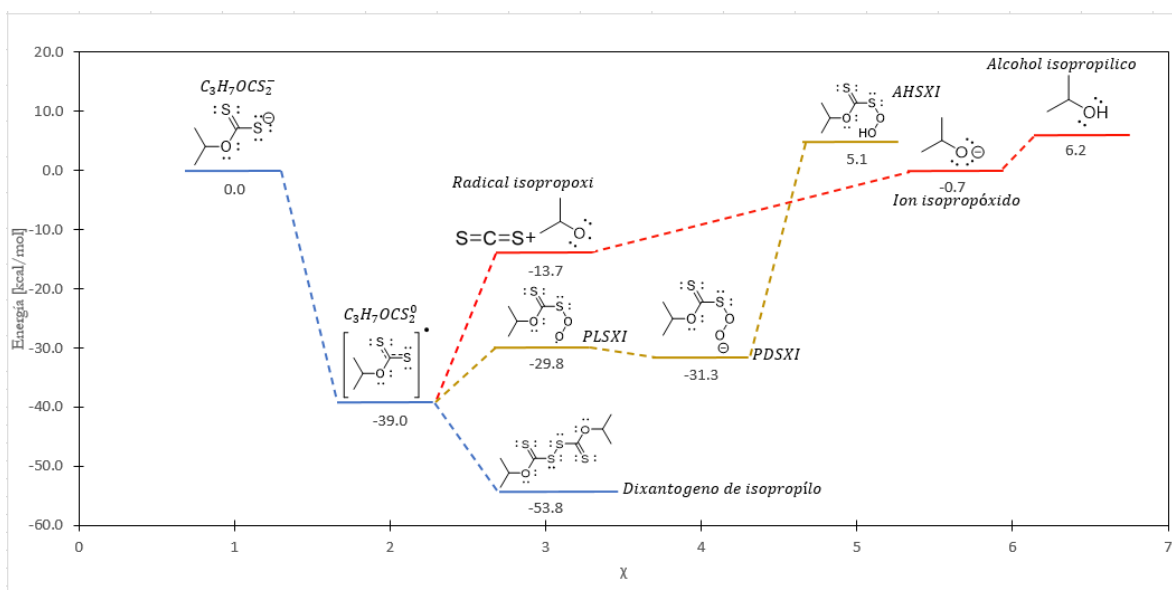


Figura 76. Superficie de Energía Potencial de la muestra XIP para el mecanismo SET.

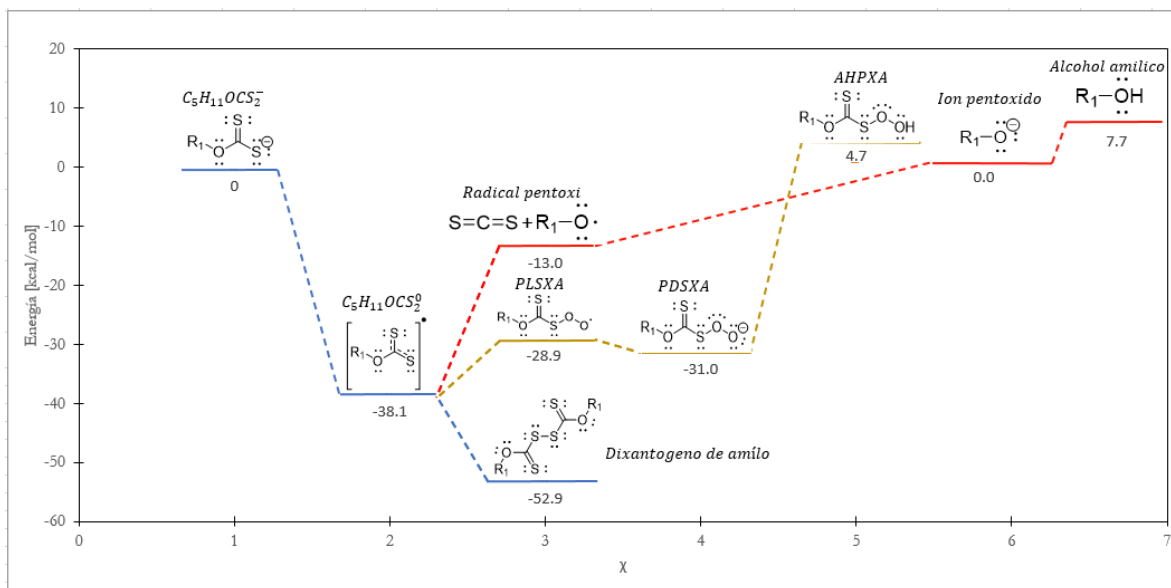


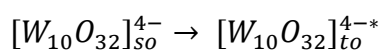
Figura 77. Superficie de Energía Potencial de la muestra XAP para el mecanismo SET.

Mecanismo general H-T para xantatos (XEP, XIP y XAP).

De acuerdo con los resultados computacionales, los tres xantatos comparten un mecanismo H-T común con el fotocatalizador $[W_{10}O_{32}]^{4-}$. Por esta razón, se presenta a continuación un mecanismo general (Figura 78), empleando la nomenclatura $(R_2-R_1-OCS_2)$, donde R_1 corresponde al carbono α al grupo OCS_2 y R_2 representa el sustituyente específico de cada xantato (metilo, dimetilo y butilo) y su PES respectivo (Figura 79). Los valores de energía (ΔE) para cada semirreacción se indican para XEP, XIP y XAP respectivamente. A continuación, se presentan el mecanismo que aplica para todos ellos uno de ellos y se explica de manera detallada cada una de las etapas.

Semirreacciones del mecanismo H-T para XEP, XIP y XAP.

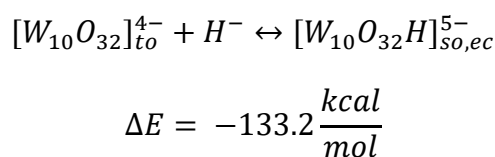
1. **Activación del Fotocatalizador:** El compuesto $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ es irradiado con luz ultravioleta (UV), lo que promueve una excitación desde su estado basal o singulete (S_0) a un estado triplete excitado (t_0), más estable y capaz de participar en reacciones radicalarias.



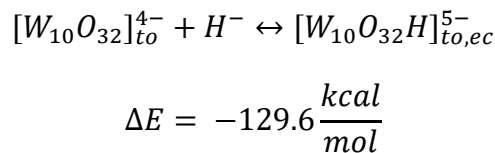
$$\Delta E = 51.7 \frac{kcal}{mol}$$

2. **Abstracción de un hidruro (H-T):** El estado triplete del fotocatalizador abstrae un hidruro α del grupo R_1^{25} del xantato (R_2 -R1-OCS₂⁻), formando dos posibles especies clave. El intermediario $[W_{10}O_{32}H]_{so}^{5-}$, con multiplicidad de spin singulete y preferentemente en posición axial, que es más estable ($\Delta E = -135.0$ kcal/mol) que en con multiplicidad de spin triplete ($\Delta E = -125.2$ kcal/mol) y sus homólogos en posición ecuatorial con multiplicidad de spin singulete ($\Delta E = -133.2$ kcal/mol) y con multiplicidad de spin triplete ($\Delta E = -129.6$ kcal/mol).

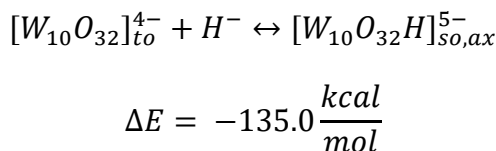
Posición ecuatorial singulete:



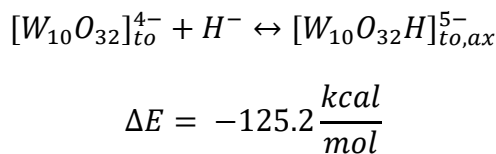
Posición ecuatorial triplete:



Posición axial singulete:



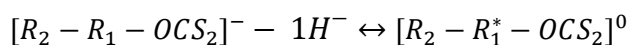
Posición axial triplete:



²⁵ R¹ representa un carbono en posición alfa respecto al grupo funcional OCS₂⁻. En el compuesto XEP, R² es un grupo metilo; en XIP, R² corresponde a dos grupos metilo; y en XAP, R² es un grupo butilo.

3. **Formación de una especie cíclica:** El hidruro cedido por el xantato, da lugar a la formación de un carbocatión alfa al átomo de oxígeno, ya que es esta posición la más estable, de manera concertada, un par de electrones libres localizados en un azufre del grupo **OCS₂**, forman un enlace con el carbocatión, dando lugar a las especies cíclicas denominadas: Carbocatión-XEP α-O, Carbocatión-XIP α-O y Carbocatión-XAP 1-O.

Carbocatión- $[R_2 - R_1^{*26} - OCS_2]^0$:



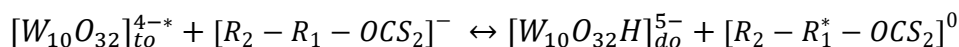
$$\Delta E_{XEP} = 119.4 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XIP} = 115.9 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XAP} = 118.6 \frac{kcal}{mol}$$

4. **Balance global de la primera etapa o etapa de transferencia de hidruro:** La primera etapa del mecanismo consiste en la transferencia de un hidruro desde el xantato, hacia el fotocatalizador $[W_{10}O_{32}]^{4-}$, generando una especie con hidruro del fotocatalizador $[W_{10}O_{32}H]^{5-}$ y el carbocatión- $[R_2 - R_1^* - OCS_2]^0$. Este paso es exotérmico, con un ΔE negativo en los tres casos, lo que indica que es termodinámicamente favorable y marca el inicio del proceso de degradación fotocatalítica por este mecanismo.

Balance global de la primera etapa:



$$\Delta E_{XEP} = -15.6 \frac{kcal}{mol}$$

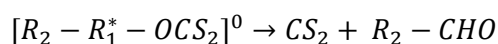
$$\Delta E_{XIP} = -19.1 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XAP} = -16.4 \frac{kcal}{mol}$$

²⁶ La nomenclatura R* representa al carbono que forma un enlace con un átomo de azufre del grupo OCS₂, para dar lugar a una especie cíclica llamada carbocatión- (XEP, XIP o XAP)

5. **Ruptura del enlace C-O para dar lugar a CS₂ y aldehídos o cetonas:** Una vez formada la especie carbocatión-[R₂ - R₁^{*} - OCS₂]⁰, el enlace C-O se rompe de manera heterolítica, formando CS₂ y un aldehído en el caso del xantato de etilo y amilo, y una cetona en el caso del xantato de isopropilo.

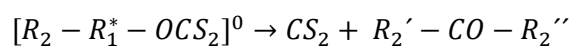
Para el caso del xantato de etilo y xantato de amilo:



$$\Delta E_{XEP} = -12.9 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta E_{XAP} = -12.4 \frac{kcal}{mol}$$

Para el caso del xantato de isopropilo:



$$\Delta E_{XIP} = -16.4 \frac{kcal}{mol}$$

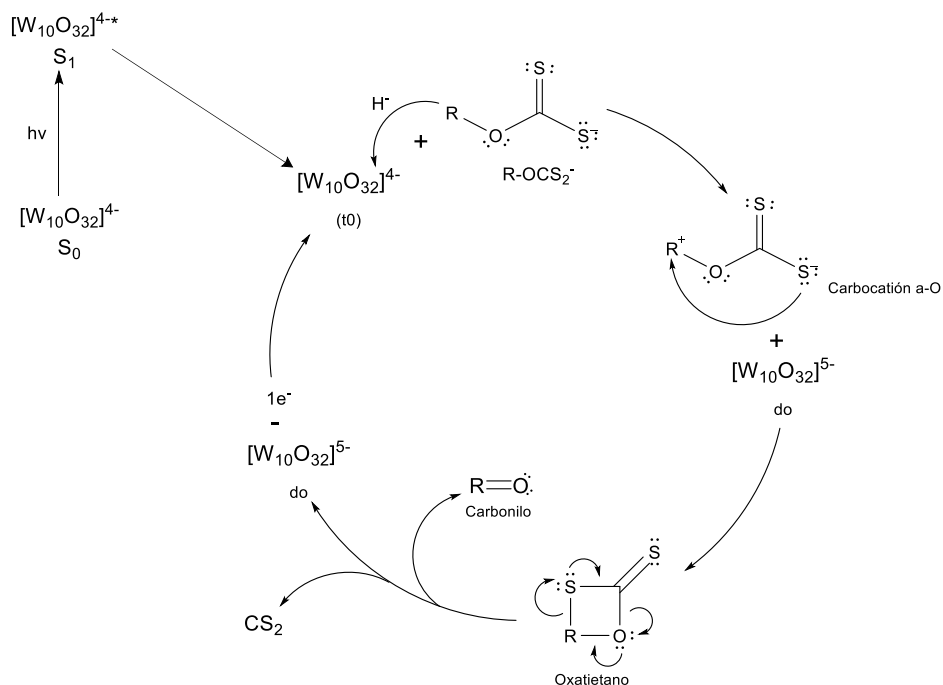


Figura 78. Secuencia de reacciones desencadenadas por un paso inicial HT que se investigaron en este trabajo.

Superficies de energía potencial (PES) para los mecanismos HT.

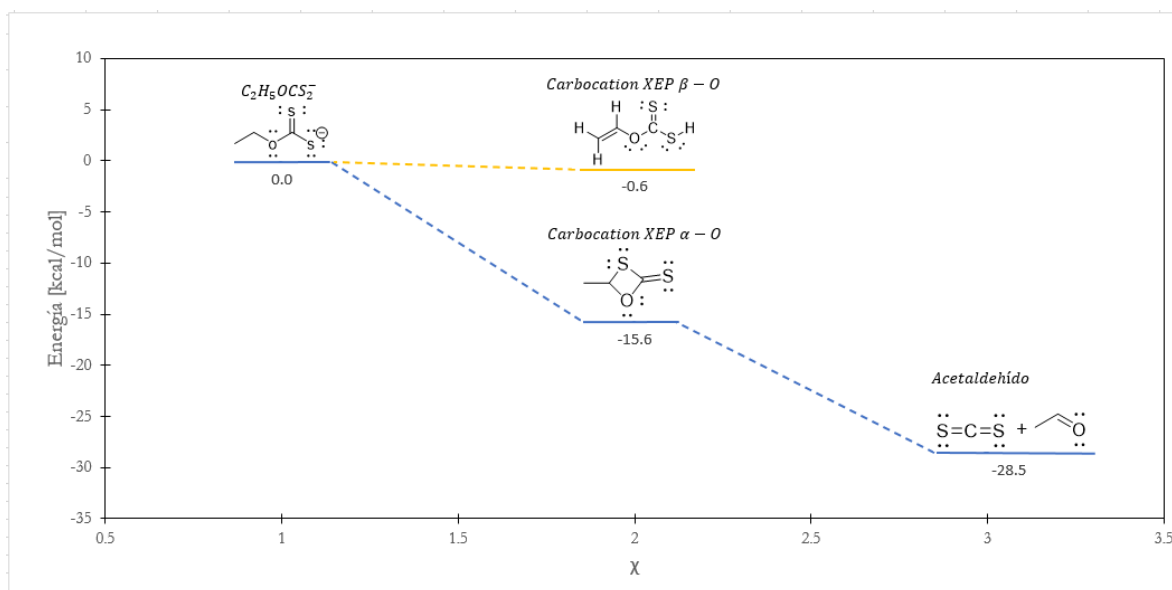


Figura 79. Superficie de Energía Potencial de la muestra XEP para el mecanismo HT.

En el apéndice 4, se presenta las tablas en la que resumen todos los valores de energía (ΔE) de cada etapa del mecanismo, un esquema gráfico que ilustra los pasos propuestos en el proceso de transferencia de hidruro y la formación de especies intermedias.

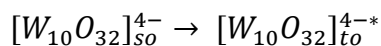
Mecanismo general PT para xantatos (XEP, XIP y XAP).

Al realizar los cálculos computacionales, en los resultados se obtuvo que los tres xantatos comparten un mecanismo PT común con el fotocatalizador $[W_{10}O_{32}]^{4-}$. Por esta razón, se presenta a continuación un mecanismo general (Figura 80) para las muestras XEP y XAP, empleando la nomenclatura $(R_2-R_1-CH_2-OCS_2)$, donde R_1 corresponde al carbono β al grupo $-OCS_2$ y R_2 representa el sustituyente propilo para el caso de la muestra XAP, para la muestra XEP no hay grupo R_2 y para la muestra XIP se empleará la nomenclatura $(R_2-R_1-CH-OCS_2)$, donde R_1 y R_2 son grupos metilo enlazados al CH α al grupo OCS_2 y su respectivo PES (Figura 81). Los valores de energía (ΔE) para cada semirreacción se indican para XEP, XIP y XAP respectivamente. A continuación, se presentan el mecanismo que aplica para todos ellos uno de ellos y se explica de manera detallada cada una de las etapas.

Semirreacciones del mecanismo PT para XEP, XIP y XAP.

1. **Activación del Fotocatalizador:** El compuesto $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ es irradiado con luz ultravioleta (UV), lo que promueve una excitación desde su estado basal o singulete (S_0)

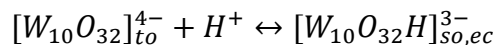
a un estado triplete excitado (t_0), más estable y capaz de participar en reacciones radicalarias.



$$\Delta E = 51.7 \frac{kcal}{mol}$$

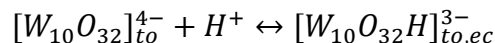
2. **Abstracción de un protón H^+ (PT):** El fotocatalizador excitado abstrae un protón del carbono β del xantato, generando el anión $[W_{10}O_{32}H]^{3-}$ y un carbanión en esta posición en el xantato. Para realizar los cálculos, se optimizaron cuatro posibles conformaciones para el $[W_{10}O_{32}H]^{3-}$: ecuatorial singulete ($\Delta E = -45.6$ kcal/mol), ecuatorial triplete ($\Delta E = 5.3$ kcal/mol), axial singulete ($\Delta E = -46.3$ kcal/mol) y axial triplete ($\Delta E = 6.0$ kcal/mol), siendo la posición axial singulete, la más estable.

Posición ecuatorial singulete:



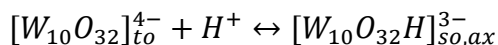
$$\Delta E = -45.6 \frac{kcal}{mol}$$

Posición ecuatorial triplete:



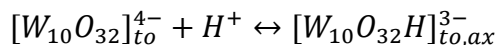
$$\Delta E = 5.3 \frac{kcal}{mol}$$

Posición axial singulete:



$$\Delta E = -46.3 \frac{kcal}{mol}$$

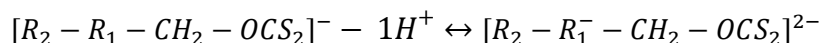
Posición axial triplete:



$$\Delta E = 6.0 \frac{kcal}{mol}$$

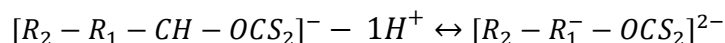
3. **Formación de carbaniones β -O:** El protón cedido por el xantato, da lugar a la formación de un carbanión beta al átomo de oxígeno, ya que es esta posición la más estable, dando lugar a las especies intermedias denominadas: Carbanión-XEP β -O, Carbanión-XIP β -O y Carbanión-XAP 2-O.

Carbanión- $[R_2 - R_1 - CH_2 - OCS_2]^{2-}$:



$$\Delta E_{XEP} = 55.2 \frac{kcal}{mol}$$

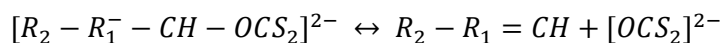
$$\Delta E_{XAP} = 40.9 \frac{kcal}{mol}$$



$$\Delta E_{XIP} = 42.6 \frac{kcal}{mol}$$

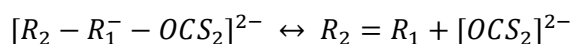
4. **Formación de ditiocarbonato y alqueno:** Una vez formada la especie carbanión- β , el enlace C-O se rompe, formando el alqueno asociado al xantato y ditiocarbonato como productos finales.

Ruptura del enlace C-O, formación de alquenos y ditiocarbonato:



$$\Delta E_{XEP} = -56.4 \frac{kcal}{mol}$$

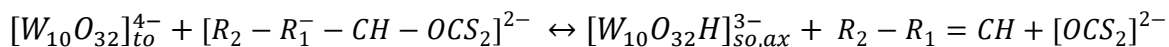
$$\Delta E_{XAP} = -45.8 \frac{kcal}{mol}$$



$$\Delta E_{XIP} = -46.3 \frac{kcal}{mol}$$

5. **Balance global de transferencia de protón:** El balance global de la etapa de transferencia de protón implica la conversión de xantato en un alqueno y un ditiocarbonato, con transferencia de protón al fotocatalizador:

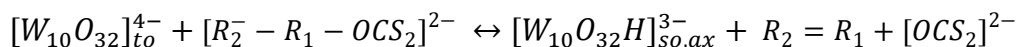
Para el caso del xantato de etilo y xantato de amilo:



$$\Delta E_{XEP} = -1.2 \frac{kcal}{mol}$$

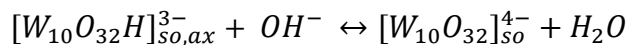
$$\Delta E_{XAP} = -4.9 \frac{kcal}{mol}$$

Para el caso del xantato de isopropilo:



$$\Delta E_{XIP} = -2.6 \frac{kcal}{mol}$$

6. **Desprotonación del $[W_{10}O_{32}H]_{so,ax}^{3-}$:** Por último, el fotocatalizador oxidado pasa a reducirse liberando un protón para que, posteriormente dicho protón pase a formar agua con los OH^- del medio.



$$\Delta E = -5.4 \frac{kcal}{mol}$$

En el apéndice 4, se presenta las tablas en la que resumen todos los valores de energía (ΔE) de cada etapa del mecanismo, un esquema gráfico que ilustra los pasos propuestos en el proceso de transferencia de hidruro, la formación de especies intermedias, y las geometrías optimizadas de dichas especies participantes.

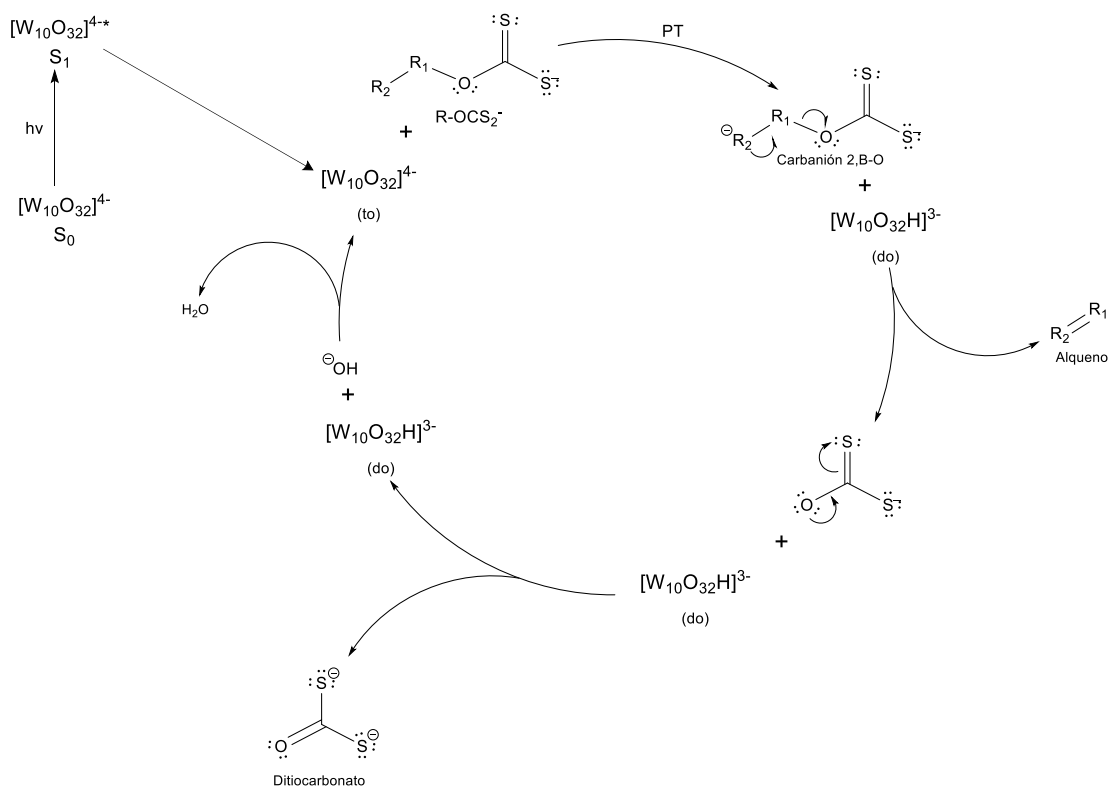


Figura 80. Secuencia de reacciones desencadenadas por un paso inicial PT que se investigaron en este trabajo.

Superficies de energía potencial (PES) para los mecanismos PT.

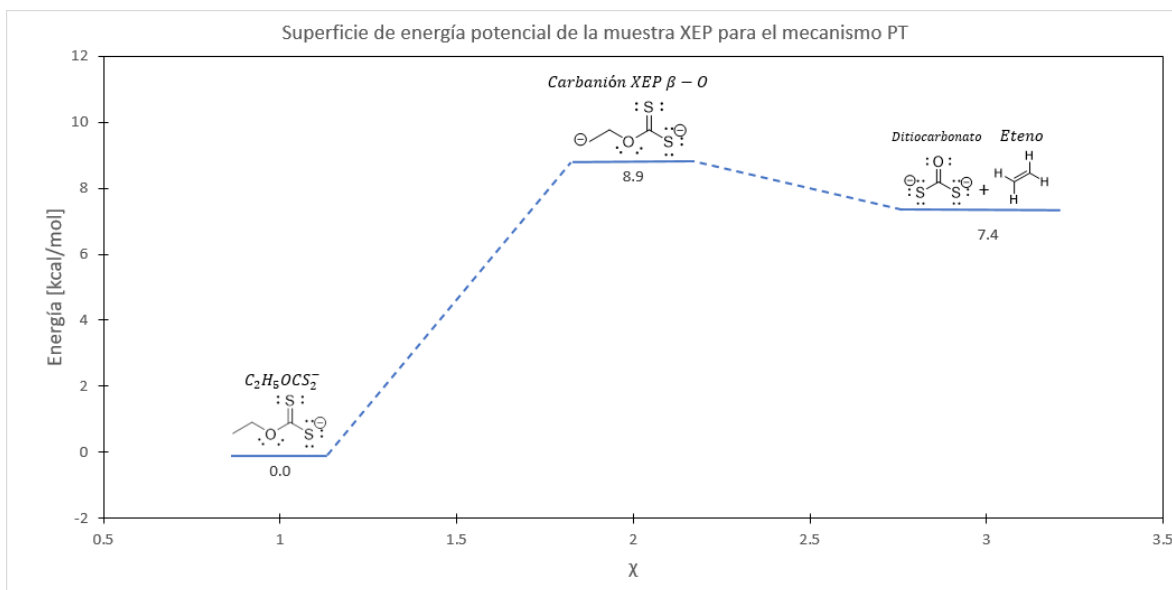


Figura 81. Superficie de Energía Potencial de la muestra XEP para el mecanismo PT.

Búsqueda del estado de transición mediante escaneo del PES (SEP, Surface Energy Profile).

Como parte de esta investigación, se realizó el estudio de los mecanismos de reacción con química computacional, para esto requerimos previamente calcular los estados de transición (TS), los cuales representan los puntos críticos de máxima energía a lo largo del camino de una reacción de mínima energía (Álvarez & Ruiz, 2020). Estos estados de transición son fundamentales para determinar las barreras de activación y, por consiguiente, la cinética de la reacción química (Universidad de Valencia, s.f.). En nuestro caso, para una reacción fotocatalítica, conocer los estados de transición nos permite evaluar la eficiencia del catalizador.

Antes de realizar el cálculo de los estados de transición, realizamos una exploración sistemática de la superficie de energía potencial (SEP) para cada una de las reacciones (HAT, HT y PT), esta superficie constituye una representación matemática aproximada del cambio de la energía total en función de las coordenadas de reacción, esta exploración resulta esencial debido a que nos ayudará a localizar de manera aproximada la posición de los estados de transición para posteriormente optimizar dichos estados y realizar un cálculo para calcular la coordenada intrínseca de reacción (IRC) (Álvarez & Ruiz, 2020).

Los escaneos que se realizaron (Figura 82) muestran una coherencia en ambos sentidos realizados (directa e inversamente), a excepción del escaneo del Xantato isopropílico, pese a esta excepción, se pudieron obtener las distancias correspondientes a los estados de transición identificados en casa sistema.

A continuación, se presenta la PES y una tabla (Tabla 19) en dónde se registran las distancias a las que se encontraron los estados de transición. Estos datos muestran la evolución de la energía total del sistema a lo largo del escaneo, siendo evidente la presencia de estados de máxima energía correspondientes a estados de transición.

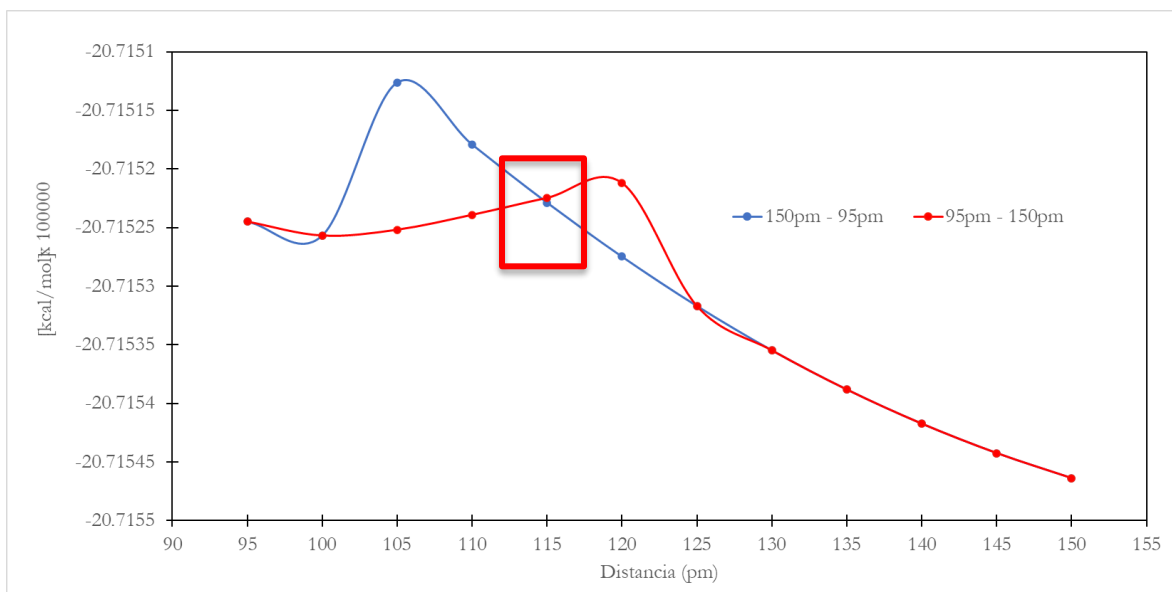


Figura 82. Superficie de energía potencial para la muestra XEP por mecanismo HAT.

Tabla 19. Valores de energía y distancia de los scan (ambos sentidos) en donde se indica el valor donde se identificó el estado de transición.

Scan XEP 150-95			Scan XEP 95-150	
Distancia (pm)	Energía Total (a.u.)	Energía Total (kcal/mol)	Energía Total (a.u.)	Energía Total (kcal/mol)
150	-3301.2218	-2071546.391	-3301.2218	-2071546.391
145	-3301.218393	-2071544.253	-3301.218393	-2071544.253
140	-3301.214395	-2071541.744	-3301.214396	-2071541.745
135	-3301.209751	-2071538.83	-3301.209755	-2071538.832
130	-3301.204422	-2071535.486	-3301.204429	-2071535.49
125	-3301.198389	-2071531.7	-3301.198399	-2071531.706
120	-3301.19167	-2071527.484	-3301.181649	-2071521.196
115	-3301.18432	-2071522.871	-3301.183676	-2071522.467
110	-3301.176411	-2071517.908	-3301.185983	-2071523.915
105	-3301.167973	-2071512.614	-3301.18801	-2071525.187
100	-3301.188803	-2071525.684	-3301.188805	-2071525.686
95	-3301.186908	-2071524.495	-3301.18691	-2071524.497

En la figura 82, observamos uno de los perfiles energéticos obtenidos para los xantatos por los mecanismos HAT, mostrando claramente la variación de energía de la distancia de interacción xantato-decatungstato, los perfiles para las muestras XIP y XAP se encuentran en el Anexo 4.

Podemos ver que, al obtener las PES, hemos identificado configuraciones correspondientes a estados de transición de cada uno de los mecanismos estudiados para el sistema xantato-decatungstato. Estos “Estados de Transición Aproximados”, fueron seleccionados y se realizara una optimización geométrica, seguida de cálculos de la Coordenada

Intrínseca de Reacción (IRC, por sus siglas en inglés: Intrinsic Reaction Coordinate), con el fin de caracterizar el camino de reacción y evaluar la eficiencia del catalizador en la degradación de compuestos orgánicos como los xantatos.

Al realizar los escaneos para los mecanismos HAT, HT y PT, los resultados sugieren que no existen diferencias significativas entre los tres mecanismos. Esto puede explicarse debido a que los mecanismos HAT y HT involucran la transferencia sobre el mismo átomo de carbono alfa al grupo OCS_2^- , y la presencia del electrón extra en el caso del hidruro que se transfiere, es mínima y no genera cambios diferenciales significativos en la barrera energética. Por otra parte, el mecanismo PT al suceder en el carbono beta al grupo OCS_2^- , al realizar los barridos de reacción en ambas direcciones (de 150 pm a 95 pm y viceversa), presenta un cambio energético respecto a los mecanismos HAT y HT, pero su diferencia no es significativa.

Mediante la superposición de las parábolas de Marcus derivadas de los escaneos, es posible predecir desde este punto, cuáles mecanismos pueden presentar carácter adiabático o no adiabático en el proceso de transferencia. Según nuestra interpretación, el mecanismo HAT se perfila como la ruta predominante de estos tres mecanismos, debido a la forma característica de las parábolas y la convergencia en los valores energéticos, sin embargo, falta la comparación respecto al mecanismo SET.

En el análisis de las cargas de Mulliken (Tabla 20), en los tres mecanismos, se observa que la distribución más favorable para los tres mecanismos estudiados es que el xantato posea una carga neta de -1, mientras que el decatungstato mantenga una carga de -4. Esta distribución de cargas coincide en casi todos los casos, lo que refuerza la conclusión de que los mecanismos convergen hacia una única solución predominante, que es el mecanismo HAT.

Los valores de las cargas de Mulliken para los xantatos y el decatungstato se obtuvieron a partir de la optimización de los sistemas DT-XEP, DT-XAP y DT-XIP utilizando Gaussian. Para ello se empleó el método de DFT con los funcionales y bases correspondientes a cada sistema químico. Durante este proceso, Gaussian calcula la densidad electrónica del sistema optimizado y distribuye la densidad electrónica sobre los átomos de la molécula, asignando así una carga parcial a cada átomo según el método de Mulliken. De esta manera, se obtienen valores

que reflejan la distribución electrónica en los diferentes sitios de la molécula, permitiendo analizar su reactividad y la interacción entre el decatungstato y los xantatos

Tabla 20. Relación de la distribución de las cargas de Mulliken para los sistemas xantato-decatungstato para los mecanismos HAT, HT y PT.

Sistema	Mecanismo	Carga de Mulliken para xantato	Carga de Mulliken para decatungstato
DT-XEP	HAT	-0.932818	-4.067182
	HT	-0.932813	-4.067187
	PT	-0.386087	-4.613913
DT-XAP	HAT	-0.849957	-4.150043
	HT	-0.850043	-4.149957
	PT	-0.930621	-4.069379
DT-XIP	HAT	-0.857396	-4.142604
	HT	-0.855821	-4.144179
	PT	-0.380305	-4.619695

Cálculo de estados de transición (Transitions State).

Como parte del avance del estudio teórico-computacional de los mecanismos de reacción de nuestros sistemas xantato-decatungstato, después de analizar las longitudes características de los estados de transición a partir de los escaneos PES, se procedió a preoptimizar las geometrías involucradas en los posibles mecanismos de transferencia. Se optó por utilizar los términos en inglés debido a que representan la nomenclatura estándar internacionalmente aceptada en química física y química computacional, respaldada por la American Chemical Society (ACS) y la literatura especializada. Esta convención facilita la comunicación clara y precisa entre investigadores, evita ambigüedades al traducir términos técnicos complejos y permite referirse de manera concisa a los distintos mecanismos de transferencia en reacciones radicalarias o redox.

- **Hydrogen Atom Transfer (HAT)**
- **Hydride Transfer (HT)**
- **Proton Transfer (PT)**

Las siguientes imágenes presentan una visualización representativa de las geometrías preoptimizadas de nuestros complejos xantato-decatungstato.

Gráficamente podemos observar que la disposición espacial y la interacción característica entre los compuestos involucrados, haciendo evidente el sitio de transferencia y la coordinación de los átomos involucrados.

- **HAT:** Formación de un enlace DT–H, con disposición adecuada para la transferencia atómica de hidrógeno y una geometría que favorece la reorganización electrónica.
- **HT:** Aproximación y orientación del hidruro respecto al sitio de absorción en el decatungstato, respondiendo a efectos estéricos del grupo alquilo.
- **PT:** El protón presenta una localización definida entre los dos fragmentos, en una posición favorable para el proceso de transferencia protónica.

Estas estructuras servirán, en la siguiente etapa, como base para los cálculos de frecuencias de los estados de transición, con el objetivo de confirmar la presencia de un modo vibracional imaginario característico, requisito fundamental para validar su naturaleza transicional.

Cálculo de frecuencias de los estados de transición (TS).

Para confirmar que las geometrías anteriormente optimizadas corresponden a estados de transición (TS), se realizó el cálculo de frecuencias vibracionales correspondientes a cada una de las estructuras. Uno de los criterios fundamental para identificar un estado de transición, es la presencia de una única frecuencia imaginaria (una frecuencia negativa), la cual está asociada a la coordenada de reacción, en donde nuestra estructura toma el valor de máxima energía que conecta a los reactivos con los productos.

A continuación, se presentan las frecuencias calculadas para los tres estados de transición correspondientes a los mecanismos HAT, HT y PT (Tabla 21-23), así como los espectros infrarrojos asociados a estos. Los valores de las frecuencias imaginarias e infrarrojo se obtuvieron a partir de la optimización de los sistemas DT-XEP, DT-XAP y DT-XIP utilizando Gaussian, empleando el método de DFT con los funcionales y bases correspondientes a cada sistema químico. La frecuencia imaginaria calculada está relacionada con el movimiento de transferencia del átomo o grupo que interviene en cada mecanismo específico (Figura 83-85). La identificación y análisis de esta frecuencia es de suma importancia, ya que confirma que la estructura corresponde a un punto de silla (estado de transición) y proporciona información sobre la naturaleza del modo vibracional, evidenciando claramente el movimiento de transferencia involucrado y validando así el mecanismo de transferencia molecular.

Tabla 21. Relación de sistema, frecuencias e infrarrojo para las reacciones por mecanismo HAT.

Estados de transición para la reacción vía HAT		
Sistema	Frecuencia imaginaria	Infrarrojo
DT-XEP	-1104	27346.01
DT-XIP	-2440	114131.19
DT-XAP	-1076	26258.11

Tabla 22. Relación de sistema, frecuencias e infrarrojo para las reacciones por mecanismo HT.

Estados de transición para la reacción vía HT		
Sistema	Frecuencia	Infrarrojo
DT-XEP	-1106	26996.7981
DT-XIP	-2198	928224.0573
DT-XAP	-1074	25945.3959

Tabla 23. Relación de sistema, frecuencias e infrarrojo para las reacciones por mecanismo PT.

Estados de transición para la reacción vía PT		
Sistema	Frecuencia	Infrarrojo
DT-XEP	-1206	31953.4876
DT-XIP	-1591	62539.0771
DT-XAP	-2424	251456.0965

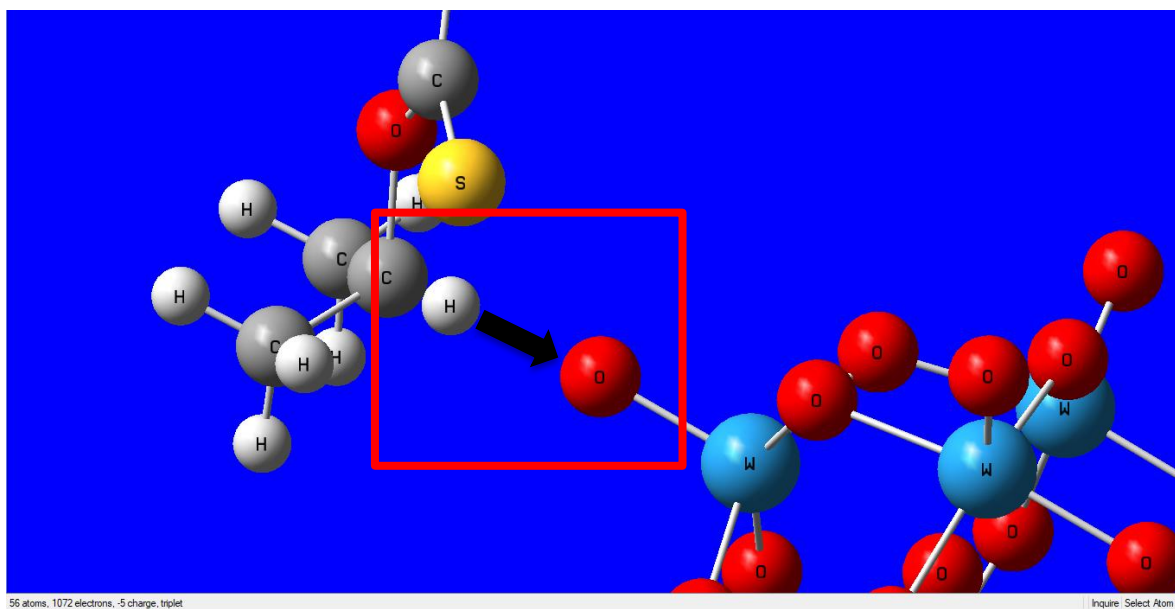


Figura 83. Complejo inicial o de productos.

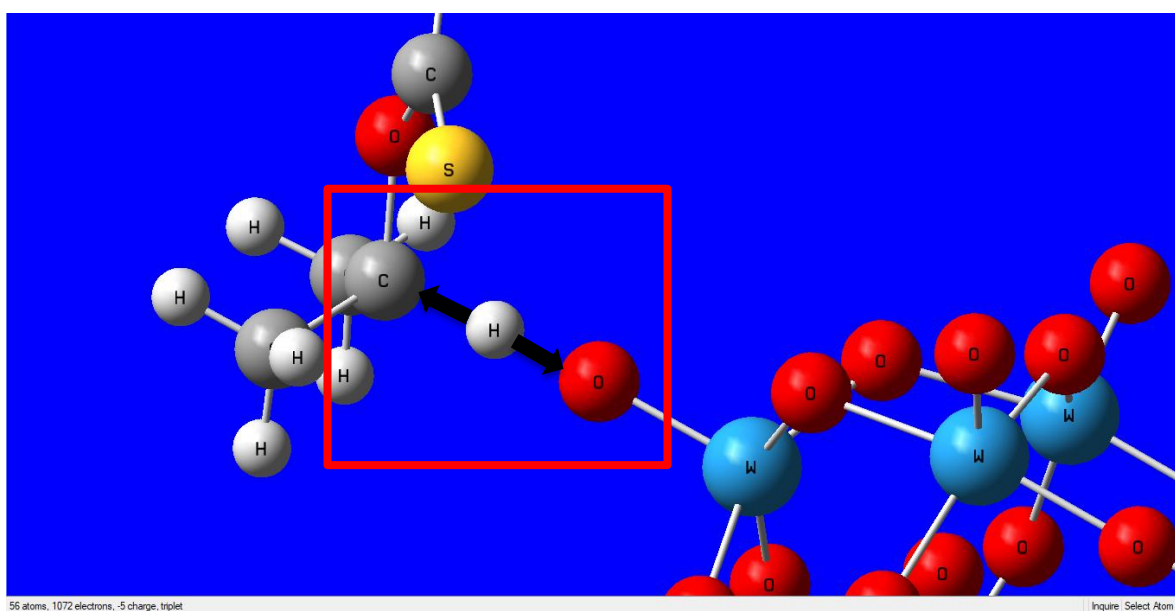


Figura 84. Estado de transición (TS)

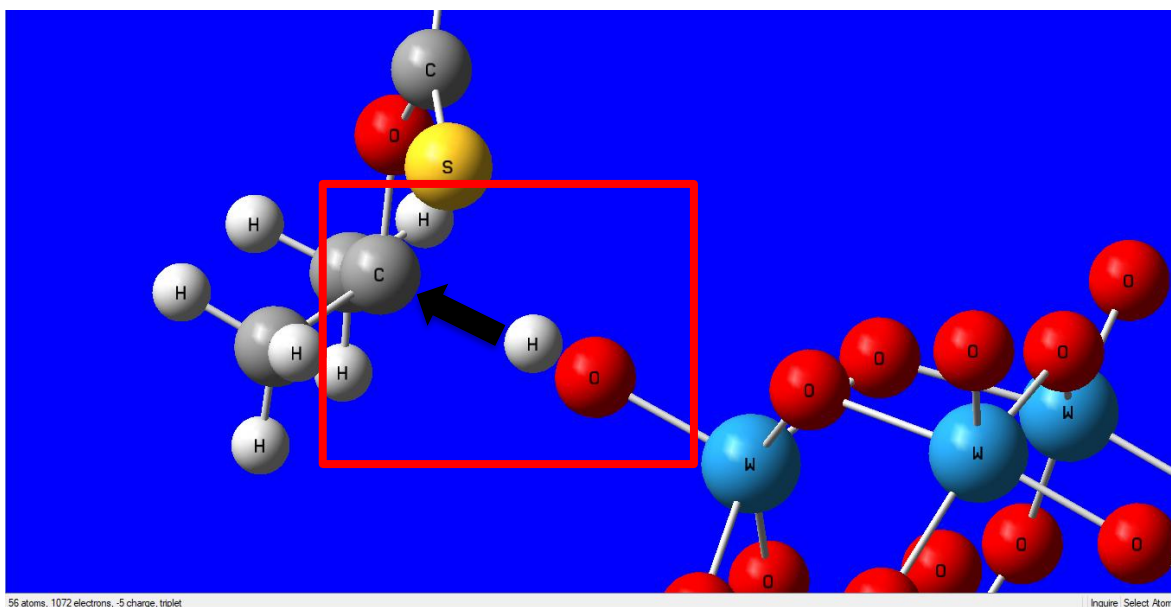


Figura 85. Complejo final o de productos.

Finalmente, este paso es esencial antes de proceder a calcular la Coordenada Intrínseca de Reacción (IRC) (Figura 86), pues garantiza que la estructura optimizada representa al estado de transición entre reactivos y productos. De esta manera, el análisis de frecuencias imaginarias se constituye como una etapa preliminar de gran importancia para el estudio detallado del camino de reacción y la caracterización completa del proceso catalítico.

Cálculo de coordenadas intrínsecas de reacción (IRC).

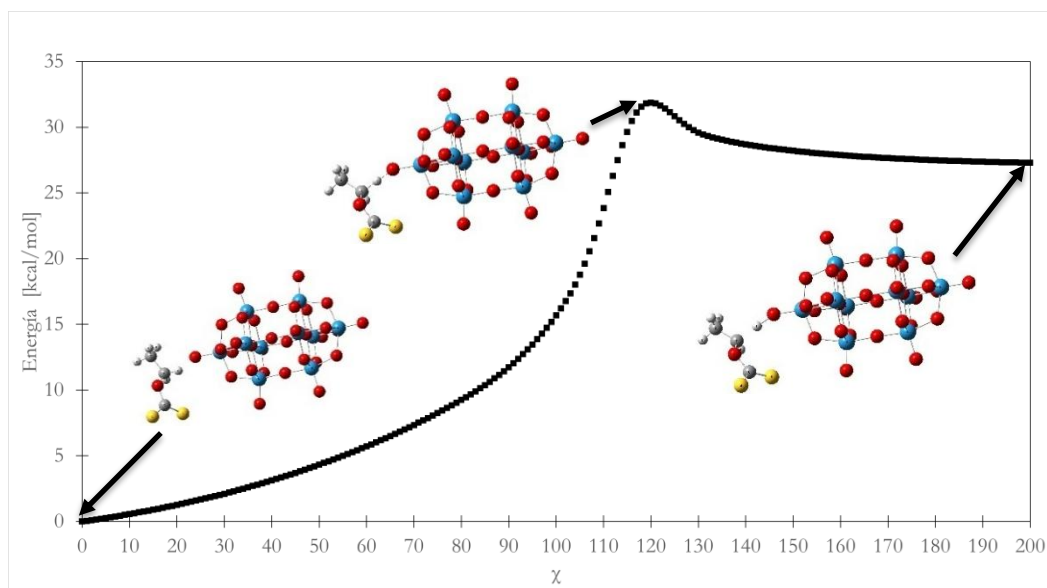


Figura 86. Diagrama IRC para el sistema xantato de etilo-decatungstato para la reacción por mecanismo HAT.

Factores de corrección de tunneling cuántico: Cuantificación mediante el método de Wigner.

La aplicación del método de Wigner para la corrección del tunneling cuántico se realizó en los tres tipos de reacciones estudiadas: HAT, HT y PT. Para cada uno de estos sistemas se realizaron cálculos DFT del estado de transición que posteriormente fueron optimizados y obtenidas sus frecuencias imaginarias características. Sin embargo, es importante puntualizar que en la reacción por mecanismo PT no fue posible localizar un TS estable; por lo tanto, se emplearon estructuras aproximadas de este TS, lo que puede generar variabilidad en los valores aquí reportados. Por esta razón, los resultados para PT se consideran preliminares y sujetos a futuras revisiones computacionales más precisas y robustas.

En la tabla 24, se especifican los datos completos referentes a los estados de transición de los tres sistemas por mecanismo HAT, estos datos fueron obtenidos utilizando Gaussian, empleando el método de DFT con los funcionales y bases correspondientes a cada sistema químico. En el Anexo 4 se pueden encontrar los datos de las reacciones por mecanismo HT y PT.

Tabla 24. Tabla donde se registran los parámetros de TS para las reacciones vía HAT para los tres sistemas.

Estados de transición para la reacción vía HAT		
Sistema	Frecuencia imaginaria	Infrarrojo
DT-XEP	-1103.9	27346.01
DT-XIP	-2440.18	114131.19
DT-XAP	-1076.16	26258.11

Cálculo del factor de tunneling.

En el caso de las reacciones por mecanismo HAT, el factor de corrección indica que el tunneling cuántico acelera las reacciones entre 2.22 y 6.98 veces respecto a la predicción clásica de la teoría de estado de transición. Esto representa incrementos que van del 116.24% al 597.24% en la constante de velocidad, confirmando que el tunneling cuántico constituye una contribución significativa a la cinética de reacción bajo las condiciones estudiadas.

Para las reacciones calculadas, solo en los sistemas DT-XEP y DT-XAP, el factor calculado se ubica dentro del rango de validez del método de Wigner²⁷ ($k < 7$) (Tabla 25).

De acuerdo con los datos experimentales de reacciones HAT, es común encontrar valores entre 2 y 5 a temperatura ambiente. El análisis de sensibilidad mostró la esperada relación cuadrática con la frecuencia imaginaria, con factores entre 2.16 y 3.54 en el rango típico entre 1,000 y 2,000 cm^{-1} . En contraste, para las reacciones PT solo fue posible determinar factores de corrección aproximado debido a la falta de estados de transición estables. En conjunto, los resultados indican que el proceso HAT estudiado exhibe un efecto túnel cuántico significativo, cuya omisión en modelos cinéticos llevaría a subestimar las velocidades de reacción (Matxain et al., 2023).

Tabla 25. Cálculo de factores de tunneling cuántico para los tres sistemas estudiados por mecanismos HAT, HT y PT.

Calculo de factor de Tunneling cuántico					
Mecanismo	Sistema	Frecuencia imaginaria	k (Wigner)	% incremento de Wigner	Significancia
HAT	DT-XEP	-1103.9	2.22	122.31	Significativo
	DT-XIP	-2440.18	6.98	597.64	Dominante
	DT-XAP	-1076.16	2.16	116.24	Moderado
HT	DT-XEP	-1106.08	2.23	122.79	Significativo
	DT-XIP	-2197.74	5.85	484.78	Dominante
	DT-XAP	-1073.86	2.16	115.74	Moderado
PT	DT-XEP	-1205.61	2.46	145.88	Significativo
	DT-XIP	-1590.61	3.54	253.94	Muy importante
	DT-XAP	-2424.3	6.90	589.89	Dominante

Una vez determinado el valor del factor de corrección de k (Wigner), este se incorpora al cálculo de la energía de barrera de activación con el fin de considerar los efectos de tunneling cuántico asociados al modo de frecuencia imaginaria del estado de transición. La inclusión de esta corrección resulta fundamental, ya que la teoría del estado de transición clásica tiende a subestimar la contribución de dichos efectos en reacciones que involucran transferencia de protones o electrones. De esta manera, la energía de activación corregida refleja con mayor

²⁷ El procedimiento para calcular el valor K para la corrección de Wigner, se encuentra en el Anexo 1.

precisión la naturaleza cuántica del proceso y permite una comparación más exacta con los valores experimentales o con otros métodos teóricos.

La energía de activación corregida ($\Delta\Delta E$ tunneling) se obtiene a partir de la energía clásica (ΔE clásico) considerando el efecto de túnel mediante el factor de Wigner, lo que ajusta la barrera energética efectiva del proceso. El resultado final se expresa en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para mantener la consistencia con el resto de los valores termodinámicos presentados (tabla 26).

El procedimiento general aplicado para la corrección cuántica de la energía de activación mediante el método de Wigner se describe en el Anexo 1, donde se indican las expresiones empleadas y los parámetros considerados en el tratamiento computacional.

Tabla 26. Cálculo del factor de tunneling sobre nuestros mecanismos.

Calculo de factor de Tunneling cuántico						
Mecanismo	Sistema	Energía de reactivos [kcal/mol]	Energía de TS [kcal/mol]	ΔE clásico [kcal/mol]	$\Delta\Delta E$ tunneling [kcal/mol]	ΔE corregido [kcal/mol]
HAT	DT-XEP	-2071547.0	-2071522.5	24.5	-0.5	-2071522.0
	DT-XIP	-2096215.1	-2096194.6	20.5	-1.1	-2096193.5
	DT-XAP	-2145542.5	-2145519.1	23.4	-0.4	-2145518.6
HT	DT-XEP	-2071546.5	-2071522.5	24.0	-0.5	-2071522.0
	DT-XIP	-2096214.8	-2096194.3	20.5	-1.0	-2096193.3
	DT-XAP	-2145543.5	-2145519.0	24.5	-0.4	-2145518.5
PT	DT-XEP	-2071544.6	-2071509.9	34.7	-0.5	-2071509.4
	DT-XIP	-2096218.6	-2096197.0	21.7	-0.7	-2096196.2
	DT-XAP	-2145539.8	-2145519.2	20.6	-1.1	-2145518.0

Discusión sobre la degradación de xantatos en los modelos teóricos-computacionales.

Los cálculos teórico-computacionales realizados utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT), indican de manera concluyente que el mecanismo de transferencia mono electrónica (SET) es termodinámicamente el más favorecido (Tabla 27) para la degradación de xantatos bajo irradiación UV (365 nm) utilizando decatungstato de sodio como catalizador. Los estudios comparativos de los diferentes mecanismos de transferencia (HAT, HT, PT y SET), demuestran que el mecanismo SET presenta las barreras energéticas más bajas, con cambios en su energía libre (ΔE°) con valores que oscilan entre -38.1 y -39.0 kcal/mol para los diferentes xantatos que se estudiaron.

Tabla 27. Relación de energías de cada sistema y mecanismo para la selección del mecanismo energético más favorecido.

Sistema	Mecanismo	ΔE del primer paso	Diferencia	Mecanismo favorecido
DT-XEP	HAT	-5.5	32.6	SET
	SET	-38.1	0.0	
	HT	-15.6	22.5	
	PT	8.9	47.0	
DT-XIP	HAT	-4.8	34.2	SET
	SET	-39.0	0.0	
	HT	-19.1	19.9	
	PT	-3.7	35.3	
DT-XAP	HAT	-5.3	32.8	SET
	SET	-38.1	0.0	
	HT	-16.4	21.8	
	PT	-5.4	32.7	

La superioridad termodinámica del mecanismo SET se evidencia particularmente en el análisis de las cargas de Mulliken (Tabla 20), donde el sistema alcanza su configuración más estable cuando el xantato mantiene una carga de -1 y el decatungstato de -4. Esta distribución electrónica facilita la transferencia monoelectrónica desde el xantato hacia la especie triplete del fotocatalizador, generando especies intermediarias altamente reactivas (radicales) que favorecen la degradación completa del contaminante orgánico.

Un hallazgo particularmente importante, es la imposibilidad de localizar estados de transición estables para el mecanismo de transferencia de protón (PT). Los cálculos computacionales no pudieron identificar configuraciones moleculares intermedias viables que sirvan para generar un IRC. Esta limitación teórica sugiere que el mecanismo PT presenta barreras energéticas prohibidas altas, rutas de reacción cinéticamente inviables bajo las condiciones experimentales estudiadas, o efectos tunneling muy altos. Por consiguiente, el mecanismo SET emerge como la vía de reacción dominante para la degradación fotocatalítica de xantatos.

Comparación entre datos experimentales y teóricos.

La concordancia entre los cálculos teórico-computacionales y los resultados experimentales, valida de manera convincente el modelo teórico propuesto. El monitoreo espectroscópico vía UV-Vis de las reacciones fotocatalíticas, revela la formación de especies absorbentes en la región 320-380 nm, cuya curva de absorción coincide con la presencia de dixantógenos, el producto principal predicho por el mecanismo SET.

En la literatura se puede confirmar que el dixantógeno presenta bandas de absorción características en el rango de 238 y 286 nm, con absorción extendida hacia longitudes de onda mayores en la región 320-380 nm. Esta relación espectral constituye evidencia directa de que la reacción fotocatalítica ocurre a través del mecanismo SET, validando las predicciones teóricas sobre la formación de dímeros mediante acoplamiento radicalario (Suvela et al., 2022).

Adicionalmente, los experimentos bajo diferentes condiciones de irradiación (310 nm y 365 nm) confirma las predicciones teóricas sobre la dependencia energética de la activación fotocatalítica. De igual manera, en ausencia de fotocatalizador se observó una mayor eficiencia de degradación bajo irradiación 310 nm, esta se alinea con las características de absorción del xantato, que presenta una máxima absorción en 301 nm, la desventaja y principal problemática, es que al irradiar los xantatos con esta longitud de onda, se observa la generación de una gran cantidad de CS₂, lo que generaría una problemática mayor, debido a la toxicidad asociada a este compuesto.

Discusión sobre viabilidad y aplicación directa en la operación minera (de lo micro a lo macro).

La implementación práctica de este procedimiento fotocatalítico en operación minera directa, presenta desafíos significativos que requieren consideraciones y cuidados de múltiples factores operacionales. El análisis de viabilidad debe abordar las limitaciones inherentes tanto el fotocatalizador como de los xantatos.

La estabilidad del decatungstato de sodio y sus especies asociadas, presenta dos restricciones críticas relacionada con el pH y con atmósfera de reacción. Estudios previos confirman que el decatungstato de sodio mantiene su estabilidad estructural y actividad fotocatalítica principalmente en condiciones ácidas y bajo atmósfera inerte, con degradación significativa de su eficiencia a pH superior a 5.5 y en presencia de oxígeno. La limitación del pH, contrasta directamente con las condiciones operacionales típicas de los procesos de flotación, donde los xantatos muestran mayor estabilidad química en medios básicos (Cheng et al., 2023)

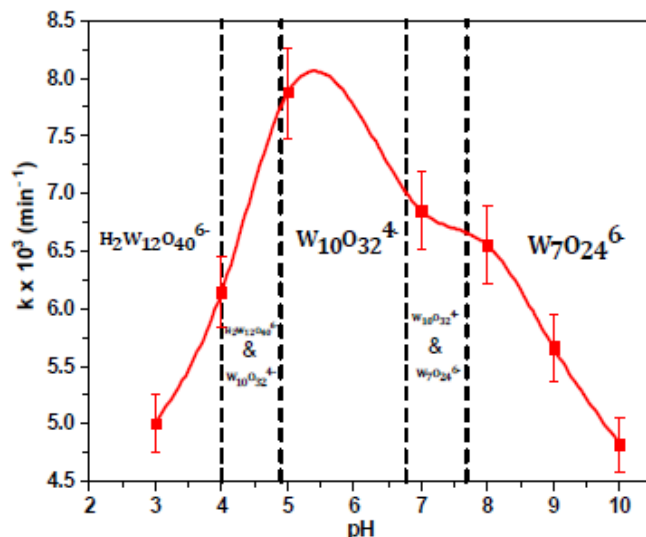


Figura 87. Evolución de la constante de velocidad de degradación del antibiótico sulfametazina (SMZ) en función del pH en presencia de decatungstato ([SMZ] = 27.8 mg/L, [W₁₀O₃₂⁴⁻] = 0.5 g/L, irradiación UVA/UVB-36 W) (Edaala et al., 2023).

Esta incompatibilidad presenta una problemática operacional fundamental: la necesidad de mantener condiciones ácidas para preservar la actividad del fotocatalizador (Figura 87) compromete la estabilidad química de los xantatos, reduciendo potencialmente el tiempo de residencia disponible para que ocurran las reacciones fotocatalíticas. La sensibilidad del sistema catalítico requiere el desarrollo de estrategias de ingeniería de procesos que optimice el balance entre la estabilidad del catalizador y la persistencia del sustrato.

La segunda consideración importante, es la implementación a escala industrial que involucra los requerimientos atmosféricos del procesos. Los resultados experimentales confirman que la máxima eficiencia fotocatalítica se alcanza bajo atmósfera inerte. Para aplicaciones mineras a gran escala, esta restricción implica la necesidad de utilizar una alternativa lo más económica posible, una opción podría ser nitrógeno, una opción viable desde la perspectiva de costos operacionales.

La implementación de atmósfera inerte requiere además que exista ausencia total de oxígeno molecular, demandando sistemas de irradiación al vacío que mantengan la integridad del ambiente de reacción. Este requerimiento impone restricciones significativas en el diseño de fotorreactores industriales, necesitando sistemas de confinamiento hermético, fuentes de irradiación a 365 nm de alta intensidad y paredes reflejantes que maximicen el aprovechamiento fotónico.

El diseño conceptual de un fotoreactor continuo de gran escala debe incorporar volúmenes suficientes para procesar las cantidades de agua típicas en operaciones mineras, manteniendo simultáneamente la intensidad de irradiación requerida para evitar pérdidas fotónicas significativas. Esta escalabilidad representa un desafío de ingeniería considerable, requiriendo optimización entre eficiencia energética, costos de capital y rendimiento de degradación.

Una consideración adicional surge de las observaciones experimentales sobre la irradiación a 310 nm, que, aunque produce degradación completa del xantato, genera cantidades considerables de CS₂. Este compuesto se detecta espectroscópicamente alrededor de 190 nm, este compuesto presenta riesgos significativos para la seguridad operacional y el medio ambiente. Esta limitación sugiere que, aunque técnicamente es factible, la irradiación no es apropiada para la implementación industrial debido a los riesgos asociados con la generación de CS₂.

La evaluación económica preliminar debe considerar los costos asociados con la implementación de sistemas de atmósfera inerte, fuentes de irradiación especializada, y los requerimientos de procesamiento de efluentes que puedan contener productos secundarios tóxicos. Estos factores, combinados con las restricciones de pH y los requerimientos de confinamiento atmosférico, sugieren que la aplicación directa de esta tecnología puede ser económicamente viable únicamente en proyectos mineros de gran escala donde los costos ambientales de los métodos de tratamiento convencionales justifiquen la inversión en tecnología fotocatalítica avanzada.

La transición de laboratorio a escala industrial (de lo micro a lo macro), requiere el desarrollo de protocolos de monitoreo en tiempo real que permitan el control preciso de las condiciones de pH, intensidad lumínica, y composición atmosférica, asegurando la reproductibilidad y eficiencia del proceso de degradación a lo largo de operaciones continuas de múltiples turnos.

CONCLUSIONES.

Esta investigación demostró la viabilidad de una propuesta innovadora para el tratamiento fotocatalítico de xantatos en aguas de proceso minero, mediante el uso de decatungstato de sodio como agente fotocatalítico. Los resultados obtenidos evidencian tanto la eficacia del sistema bajo ciertas condiciones experimentales como limitaciones operativas que deben ser consideradas en aplicaciones a mayor escala. La combinación de enfoques teóricos, computacionales y experimentales permitió establecer con solidez los mecanismos de reacción y su comportamiento energético, contribuyendo a un entendimiento más profundo de los procesos fotocatalíticos asociados a contaminantes orgánicos de origen minero.

La integración interdisciplinaria fue un elemento clave en el desarrollo de esta investigación. Se articularon herramientas de la química cuántica, modelado computacional, química orgánica e ingeniería química, junto con la perspectiva aplicada de la ingeniería de minas y metalurgia. Este enfoque permitió determinar que el mecanismo de transferencia monoelectrónica (SET) es el más favorable termodinámicamente para la degradación de xantatos, con variaciones de energía libre comprendidas entre -38.1 y 39.0 kcal/mol, en comparación con los mecanismos alternativos de transferencia de hidrógeno o protón (HAT, HT y PT).

El análisis de las cargas de Mulliken confirmó que la distribución electrónica más estable corresponde al xantato con carga -1 y al decatungstato con carga -4 , lo que favorece la transferencia directa de electrones y la formación de especies radicalarias altamente reactivas. Esta observación permitió correlacionar la estabilidad electrónica del sistema con la reactividad química observada. La validación experimental, mediante espectroscopía UV-Vis, corroboró las predicciones teóricas al identificar la formación de dixantógenos como producto principal de reacción en la región de $320\text{--}380$ nm, estableciendo una correspondencia directa entre el modelado teórico y la evidencia experimental.

Asimismo, la aplicación del método de Wigner permitió incorporar correcciones por efectos de túnel cuántico, obteniéndose factores de aceleración entre 2.22 y 6.98 veces respecto a las predicciones clásicas. Estos resultados confirman que los efectos cuánticos influyen de forma significativa en la cinética del proceso, especialmente bajo condiciones energéticamente cercanas al umbral de activación. En conjunto, los hallazgos consolidan al decatungstato de sodio

como un fotocatalizador eficaz para la degradación de colectores orgánicos en medios acuosos, ofreciendo una alternativa viable, económica y ambientalmente responsable frente a los métodos tradicionales.

Finalmente, este trabajo establece una metodología integradora que combina teoría, simulación y experimentación para el estudio de sistemas fotocatalíticos complejos. La aproximación desarrollada sienta un precedente para la aplicación de modelos computacionales en el diseño racional de fotocatalizadores, fortaleciendo la conexión entre las ciencias básicas y las necesidades reales de la industria minero-metalúrgica.

Recomendaciones y perspectivas.

Si bien los resultados obtenidos son prometedores, el estudio también puso de manifiesto limitaciones que abren nuevas líneas de investigación. Una de las más relevantes es la incompatibilidad de pH entre la estabilidad del fotocatalizador y la persistencia del sustrato, lo cual representa una restricción fundamental para la aplicación industrial del proceso. En este sentido, se recomienda enfocar futuras investigaciones en el diseño de fotocatalizadores con mayor tolerancia al pH, ya sea mediante la incorporación de ligandos estabilizantes, la modificación superficial del decatungstato o la síntesis de materiales compuestos que combinen estabilidad estructural con alta reactividad fotoquímica.

Otra línea de desarrollo consiste en la implementación de sistemas tampón o la optimización de procesos secuenciales que regulen las condiciones de operación del sistema catalizador-sustrato. Tales estrategias podrían mejorar significativamente la eficiencia global del proceso, ampliando su rango de aplicabilidad. Del mismo modo, se identificó la necesidad de emplear atmósferas inertes durante la reacción, lo que plantea el reto de diseñar fotorreactores industriales con sistemas de recirculación de gases y fuentes de irradiación de alta eficiencia energética. El desarrollo de tecnologías de confinamiento atmosférico sostenibles y económicamente viables constituirá un paso esencial hacia la transferencia tecnológica de este tipo de procesos.

Además, la formación de disulfuro de carbono (CS_2) como subproducto representa un desafío ambiental importante. Su captación, tratamiento y conversión en productos menos tóxicos deben abordarse mediante estrategias de química verde e ingeniería de procesos,

garantizando la minimización de riesgos ambientales y ocupacionales. La integración de estos criterios en el diseño de los sistemas de tratamiento permitirá avanzar hacia soluciones de ciclo cerrado que prioricen la seguridad y sostenibilidad industrial.

Desde una perspectiva más amplia, la escalabilidad de los procesos fotocatalíticos avanzados constituye una oportunidad estratégica para transformar la gestión hídrica en operaciones mineras. La implementación de circuitos cerrados de agua de proceso y la combinación de la fotocatálisis con tecnologías convencionales de tratamiento podrían reducir de forma significativa la huella hídrica del sector. La creación de configuraciones híbridas facilitaría la adopción industrial al requerir modificaciones mínimas en la infraestructura existente.

En conjunto, las perspectivas derivadas de este trabajo destacan la necesidad de continuar fortaleciendo la colaboración entre ciencias básicas, ingeniería aplicada y gestión ambiental, para consolidar una minería más limpia, eficiente y responsable. La innovación en sostenibilidad requiere no solo nuevos materiales o métodos, sino también una visión interdisciplinaria capaz de integrar la ciencia, la tecnología y la responsabilidad social en un mismo eje de desarrollo.

BIBLIOGRAFÍA.

- Ahmad, A., Sumathi, S., & Hameed, B. H. (2006). Adsorption of residues from palm oil mill effluent using activated carbon derived from agricultural waste. *Bioresource Technology*, 97(6), 759–769.
- AIMS Materials Science. (2017). *Basics of the density functional theory*. *AIMS Materials Science*, 4(6), 1372–1405. <https://doi.org/10.3934/maternal.2017.6.1372>
- Aldrees, A., Khan, H., Alzahrani, A., & Dan'azumi, S. (2023). *Synthesis and characterization of tungsten trioxide (WO₃) as photocatalyst against wastewater pollutants*. *Applied Water Science* / artículo con DOI (artículo publicado 2023). <https://doi.org/10.1007/s13201-023-01938-x>.
- Alabugin, I. V. (2019). *Hyperconjugation: A more coherent approach*. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 9(2), e1389. <https://doi.org/10.1002/wcms.1389>
- Almar Water Solutions. (2019). Gestión, tratamiento y reutilización de agua en el sector minero latinoamericano. <https://www.iagua.es/noticias/almar-water-solutions/gestion-tratamiento-y-reutilizacion-agua-sector-minera-latinoamerica>
- Álvarez Idaboy, J. R., & Ruiz Azuara, L. (2020, 18 de noviembre). *La química computacional en el estudio de los mecanismos de reacciones radical-molécula* [Presentación]. American Chemical Society / Sociedad Química de México. <https://www.acs.org/content/dam/acsorg/events/spanish-webinars/slides/2020-11-18-radical-moleculas.pdf>
- Assoma, B. A., Bede, L. A., N'Guessan, R. B., Kone, S., Bamba, S. E., & N'Guessan, T. Y. (2018). Stability, tautomerism and acidity of xanthine by the density functional theory (DFT). *Journal of Current Chemical and Pharmaceutical Sciences*, 8(1), 1–11. <https://www.tsijournals.com/articles/stability-tautomerism-and-acidity-of-xanthine-by-the-density-functional-theory-dft.pdf>
- Aziz, K. A., & Saeed, F. T. (2025). Synthesis and characterization of a number of complexes of Pt (II), Pd (II), Cd (II) and Zn (II) with new ligands containing oxygen. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 39(7), 1349–1361.

- Babaker, M. M. M., Khalid, M., & Al-Mukhtar, S. E. (2023). Synthesis, characterization, and computational study of novel 2-phenoxyethyl xanthate ligand and complexes with some transitions metals. *Oriental Journal of Chemistry*, 39(6), 1557–1568.
- Bahnemann, D. W. (2013). *Light-intensity dependence of photocatalytic oxidation rates: experimental observations and modeling*. En *Handbook of Photocatalysis* (cap. –). (Documento/revisión técnica que sintetiza experimentos sobre dependencia I y explica regímenes de reacción).
- Barakat, N. A. M., Mahmoud, M. S., & Kim, H. Y. (2023). Synergistic doping with Ag, CdO, and ZnO to overcome electron-hole recombination in TiO₂ photocatalysis for effective water photolysis. *Frontiers in Chemistry*, 11, 1301172. <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1301172>
- Beeson, T. (1999). The impact of heavy metals on aquatic ecosystems. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 34(10), 1581-1590. <https://doi.org/10.1080/10934529909376698>
- Bermejo Fernández, M., García, L., López, J., & Martín, A. (2020). Fotocatálisis y su capacidad descontaminante: Aplicación en sistemas ambientales complejos.
- Block, J. C., & Glynn, P. (1992). Evaluation of the distribution and bioavailability of metals in aquatic environments. *Environmental Pollution*, 76(1), 137-144. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(92\)90104-B](https://doi.org/10.1016/0269-7491(92)90104-B).
- Bloh, J.-Z. (2019). *A holistic approach to model the kinetics of photocatalytic reactions*. *Catalysts*, 9(5), 413. <https://doi.org/10.3390/catal9050413>. (artículo con modelado cinético y discusión del acoplamiento entre adsorción, transporte y dependencia con la intensidad).
- Boening, D. W. (1998). Ecotoxicology of xenobiotic organic compounds: A summary. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 17(3), 379-389. <https://doi.org/10.1002/etc.5620170308>
- Brown, R. L. (1981). A method of calculating tunneling corrections for Eckart potential barriers. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 86(4), 357–359. <https://doi.org/10.6028/jres.086.014>.
- Byrne, J. A. (2015). *A review of heterogeneous photocatalysis for water treatment*. *Molecules*, 20(4), 5574–5618.

- Calderón, C. (2023, 8 de mayo). *Ley Minera es oficial: Concesiones durarán hasta 80 años y Estado controlará exploración.* El Financiero. <https://www.elfinanciero.com.mx/empresas/2023/05/08/ley-minera-es-oficial-concesiones-duraran-hasta-80-anos-y-estado-controlara-exploracion/>
- Cheng, P., Sarakha, M., Mousty, C., Bonnet, P., & Mailhot, G. (2023). *Supporting information: Tetra-n-butylammonium decatungstate supported on Fe₃O₄ nanoparticles: A novel nanocatalyst for green synthesis of nitroso compounds.* Disponible en <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2023/cy/d2cy01862d>
- Chen, W., & Poon, C. S. (2009). Photocatalytic construction materials for air purification: A review of the state-of-the-art technologies and challenges ahead. *Construction and Building Materials*, 23(8), 2802–2818.
- Chemistrysteps. (s.f.). Alkanes and cycloalkanes: Gauche conformation, steric, torsional strain energy practice problems. Recuperado el 13 de mayo de 2025, de <https://www.chemistrysteps.com/gauche-conformation-steric-torsional-strain-energy-practice-problems/>
- Cifuentes Molina, G., Herrera Cayo, C., Siqueira Rodrigues, M. A., & Moura Bernardes, A. (2013). *Sodium isopropyl xanthate degradation by advanced oxidation processes.* *Minerals Engineering*, 45, 88-93. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.12.001>
- CINVESTAV. (s.f.). Alternativa para reducir toxicidad en procesos de extracción minera. Recuperado el 13 de enero de 2025, de <https://conexion.cinvestav.mx/Publicaciones/alternativa-para-reducir-toxicidad-en-procesos-de-extracc243n-minera>
- CINVESTAV. (s.f.). Descomposición de reactivos de flotación en soluciones acuosas y sus implicaciones ambientales. Recuperado el 13 de enero de 2025, de <https://avanceyperspectiva.cinvestav.mx/descomposicion-de-reactivos-de-flotacion-en-soluciones-acuosas-y-sus-implicaciones-ambientales/>
- Condorchem. (2023). Fotocatálisis para el tratamiento de emisiones COV's. <https://www.condorchem.com/fotocatalisis-para-el-tratamiento-de-emisiones-covs/>
- CONNECTAS. (2021). Contaminación por minería en América Latina. <https://www.connectas.org/contaminacion-mineria-america-latina/>

- Cramer, C. J., & Truhlar, D. G. (2009). Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(46), 10757–10816.
- Díaz Trigos, Y. (s.f.). Tratamiento de efluentes recalcitrantes mediante oxidación avanzada fenton [Diapositivas]. SlideShare. Recuperado el 18 de enero de 2025, de <https://es.slideshare.net/slideshow/oxidacion-avanzada-fenton-bioefluentes/230603384>
- Dorantes-García, V., Díaz-Reyes, J., & Pérez-Benítez, A. (2008). Síntesis sencilla de óxido de tungsteno (VI) a partir del filamento de un foco. *Educación Química*, 19(4), 298–302.
- Duymovich, C., Acheme, R., Sesini, S., & Mazziotta, D. (2005). Espectrofotómetros y fotocolorímetros: Guía práctica de actualización. *Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana*, 39(4), 529–539. https://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0325-29572005000400014&lng=es&tlng=es
- Eadic. (2024). Fotocatálisis en carreteras. <https://www.eadic.com/fotocatalisis-en-carreteras/>
- Edaala, M.-A., El Mersly, L., Aloui Tahiri, A., Wong-Wah-Chung, P., El Blidi, L., Alrashed, M. M., & Rafqah, S. (2023). *Photocatalytic degradation of the antibiotic sulfamethazine using decatungstate anions in an aqueous solution: Mechanistic approach*. *Water*, 15(23), 4058. <https://doi.org/10.3390/w15234058>
- Elizondo Álvarez, M. (2021). Alternativa para reducir toxicidad en procesos de extracción minera [Tesis de maestría, CINVESTAV].
- Elizondo-Álvarez, M. A., Uribe-Salas, A., & Bello-Teodoro, S. (2021). Chemical stability of xanthates, dithiophosphinates and hydroxamic acids in aqueous solutions and their environmental implications. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 207, 111509. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111509>
- Elizondo Álvarez, M. A., Uribe Salas, A., Bello Teodoro, S., & Alonso González, O. (2021). Comportamiento de flotación y mecanismos de interacción entre la anglesita e hidroxamatos. *Epistemos*, 15(31), 45–58.
- Elizondo-Álvarez, M., Uribe-Salas, A., & Bello-Teodoro, S. (2021). Chemical stability of xanthates, dithiophosphinates and hydroxamic acids in aqueous solutions and their

- environmental implications. *Ecotoxicology and environmental safety*, 207, 111509 .
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111509>.
- El Financiero. (2022, 30 de agosto). *El sector minero en México confirma su compromiso económico y social*. <https://www.elfinanciero.com.mx/mundo-empresa/2022/08/30/el-sector-minero-en-mexico-confirma-su-compromiso-economico-y-social/>
 - EPN. (2022). Remoción de la carga contaminante de un agua sintética que simula efluentes líquidos del proceso de flotación de oro [CD 12541]. Escuela Politécnica Nacional.
 - Escobar-Alarcón, L., & Solís-Casados, D. A. (2021). Desarrollo de fotocatalizadores basados en TiO₂ en forma de película delgada para la degradación de moléculas orgánicas en solución acuosa. *Mundo Nano*, 14(26), 1-23.
<https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2021.26.69646>
 - Fluence Corporation. (s. f.). *Water use in the mining industry*. Recuperado de <https://www.fluencecorp.com/es/uso-agua-en-industria-minera/>
 - Ford, P. C., Bernt, C. M., & Burks, P. T. (2014). Photocatalytic carbon disulfide production via charge transfer quenching of quantum dots. *Journal of the American Chemical Society*, 136(6), 2192–2195.
 - Foresman, J. B., & Frisch, A. E. (1996). Exploring chemistry with electronic structure methods. Gaussian Inc.
 - García Blanquel, E., García Blanquel, C., & Luna-García, R. (2019). Algoritmo evolutivo híbrido para optimización geométrica molecular. *Computación y Sistemas*, 23(2), 569–582. <https://doi.org/10.13053/cys-23-2-2541>
 - García-Leiva, B., Teixeira, L. A. C., & Torem, M. L. (2019). Contaminación por xantatos: efectos sobre el medio ambiente y alternativas para su tratamiento. *Revista de Metalurgia*, 55(2), e145.
 - Garzón Casanova, I. M. (2022). Remoción de la carga contaminante de un agua sintética que simula efluentes líquidos del proceso de flotación de oro: Determinación de las mejores condiciones para la remoción mediante un proceso fotocatalítico con radiación UV y peróxido de hidrógeno [Tesis de pregrado, Escuela Politécnica Nacional].
 - González Espinoza, L. (2019). Marco teórico sobre fotocatalisis. <https://www.udlap.mx/academicos/teoria/fotocatalisis.pdf>

- González Mota, R. (2008). Fotodegradación de productos plásticos elaborados con polietileno lineal de baja densidad [Tesis de maestría, Universidad Autónoma Metropolitana].
- Greenhalgh, E., Birchhoff, A., & Sigman, M. (2015). Marcus theory [Presentación]. SlideShare. Recuperado el 16 de julio de 2025, de <https://es.slideshare.net/slideshow/marcus-theory/71437920#1>
- Gu, X., Lin, S., Qi, K., Yan, Y., Li, R., Popkov, V., & Almjashaeva, O. (2020). Application of tungsten oxide and its composites in photocatalysis. *RSC Advances*, 10(40), 23977–23990. <https://doi.org/10.1039/D0RA04110H>
- Gusarov, S. (2024). *Advances in computational methods for modeling photocatalytic reactions: A review of recent developments*. *Materials*, 17(9), 2119. <https://doi.org/10.3390/ma17092119>
- Gutz, I. R. & Hidalgo, P. 1998. Metodologías analíticas e automatizadas para determinación de colectores de flotación “xantatos” y subproductos. *Revista peruana de Química e Ingeniería química* 2: 1-15
- Han, Y., Nickle, C., Maglione, M. S., Karuppannan, S., Casado-Montenegro, J., Qi, D.-C., ... Nijhuis, C. A. (2021). *Bias-polarity-dependent direct and inverted Marcus charge transport affecting rectification in a redox-active molecular junction*. *Advanced Science*, 8(14), Article 2100055. <https://doi.org/10.1002/advs.202100055>
- Helgaker, T., Jørgensen, P., & Olsen, J. (2000). *Molecular electronic-structure theory*. Wiley.
- Higgins, R. H. (1995). Animation of imaginary frequencies at the transition state. *Journal of Chemical Education*, 72(8), 703. <https://doi.org/10.1021/ed072p703>
- Hung, A., Yarovsky, I., & Russo, S. P. (2003). Density-functional theory studies of xanthate adsorption on the pyrite FeS₂(110) and (111) surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(36), 9972–9979.
- iAgua. (2021, 29 de octubre). *Gestión, tratamiento y reutilización de agua para el sector minero en Latinoamérica*. <https://www.iagua.es/noticias/almar-water-solutions/gestion-tratamiento-y-reutilizacion-agua-sector-minero-latinoamerica>
- Ingeoexpert. (2021). Contaminación del agua por minería y su impacto en ecosistemas. <https://www.ingeoexpert.com/contaminacion-agua-mineria/>

- Interempresas. (2015). ¿Qué es la catálisis? Recuperado de <https://www.interempresas.net>.
- iTunes U - UAEH. (2022, 15 de octubre). Manual de uso del software Gaussian 09 y GaussView 5 [Video]. YouTube. <https://www.youtube.com/watch?v=ejemplo>
- Jacobo-Marín, D (2024). Despojo hídrico por acumulación: el caso de la minería metlica en México. *Revista de la Facultad de Derecho de México*, 74 (288), 303-330. <https://doi.org/1022201/fder.24488933e.2024.288.87091>.
- Jensen, F. (2017). *Introduction to computational chemistry* (3ª ed.). Wiley.
- Klein, D. (2021). *Organic chemistry* (4ª ed.). Wiley.
- Krysa, J., Maixner, J., Kluson, P., & Novak, P. (2010). Photocatalytic activity of sol–gel TiO2 thin films deposited on soda lime glass and soda lime glass precoated with a SiO2 layer. *Surface & Coatings Technology*, 204(15-16), 2570–2575. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.01.035>
- Kumar, A., & Pandey, G. (2017). A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials. *Material Science & Engineering International Journal*, 1(3), 106-114. <https://doi.org/10.15406/mseij.2017.01.00018>
- La fotocatálisis - Química. (s.f.). Química.es. Recuperado el 06 de enero de 2025, de <https://www.quimica.es/fotocatalisis/>
- Lan, J., Wang, Y., Huang, B., Xiao, Z., & Wu, P. (2021). *Application of polyoxometalates in photocatalytic degradation of organic pollutants*. *Nanoscale Advances*, 3, 4646-4658. <https://doi.org/10.1039/D1NA00408E>
- Li, C., Gu, C., Yamaguchi, K., & Suzuki, K. (2023). *Highly efficient degradation of polyesters and polyethers by decatungstate photocatalysis*. *Nanoscale*, 15, 15038-15042. <https://doi.org/10.1039/D3NR03978A>
- Li, Y., Sun, H., Peng, T., & Qing, X. (2022). Effect of temperature on the synthesis of g-C3N4/montmorillonite and its visible-light photocatalytic properties. *Clays and Clay Minerals*, 70(4), 555–565. <https://doi.org/10.1007/s42860-022-00201-9>
- Lim, J., Choi, Y., & Shin, H. (2009). Measurement of near-UV absorption cross sections of CS2. *Journal of Environmental Sciences*, 21(S1), S142–S145.

- Liu, S., & Schauer, C. K. (2015). *Origin of molecular conformational stability: perspectives from molecular orbital interactions and density functional reactivity theory*. *The Journal of Chemical Physics*, 142(5), 054107. <https://doi.org/10.1063/1.4907365>
- López Ramírez, M., Castellanos Onorio, O., Lango Reynoso, F., Castañeda Chávez, M., Montoya Mendoza, J., Sosa Villalobos, C., & Ortíz Muñiz, B. (2021). *Advanced oxidation as an alternative treatment for wastewater: A Review*. *Enfoque UTE*, 12(4), 76-87. <https://doi.org/10.29019/enfoqueute.769>.
- Maldonado-Domínguez, M., Bím, D., Fučík, R., Čurík, R., & Srnc, M. (2019). Reactive mode composition factor analysis of transition states: The case of coupled electron–proton transfers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(44), 24912–24921. <https://doi.org/10.1039/c9cp05131g>
- Marín Climatización. (2023). Fotocatálisis: Qué es y qué beneficios tiene. <https://marinclimatizacion.com/fotocatalisis-que-es-y-beneficios/>
- Marzo, L., & Martínez-Haya, R. (2018). Breve introducción a la fotocatálisis homogénea. *Anales de Química*, 114(3), 141–148. <https://doi.org/10.3989/aq.2018.114.017>
- Martínez Correa, J. A. (1997). Estudio del xantato residua en la flotación de sulfuros presentes en un concentrado de magnetita. (Tesis de licenciatura, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México). <https://tesiunamdocumentos.dgb.unam.mx/ptd2013/anteriores/0250080/Index.html>
- Martínez, J., & Iriondo, C. (2013). Análisis conformacional. https://ocw.ehu.eus/pluginfile.php/43174/mod_resource/content/1/Tema_6-Teoria.pdf
- Master Organic Chemistry. (2025). Carbocation stability and hyperconjugation. <https://www.masterorganicchemistry.com/>
- Matxain, J. M., & Huertos, M. A. (2023). Hydrogen tunneling in stoichiometric and catalytic reactions involving transition metals. *ChemCatChem*, 15(24), e202300962. <https://doi.org/10.1002/cctc.202300962> (chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com)
- Mayo Miranda, P. (1996). Colectores tipo xantato: Estudio de la influencia de la cadena hidrocarbonada en la flotación de Galena (PbS) a partir de métodos electrocinéticos [Tesis de ingeniería química metalúrgica, UNAM].
- McQuarrie, D. A. (2008). *Quantum chemistry* (2ª ed.). University Science Books.

- Meyer, R., & Hauser, A. W. (2020). Geometry optimization using Gaussian process regression in internal coordinate systems. *Journal of Chemical Physics*, 152, 084112.
- Mills, A., & Le Hunte, S. (1997). *An overview of semiconductor photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108(1), 1–35.
- Minezawa, N., Suzuki, K., & Okazaki, S. (2024). A density functional study of the photocatalytic degradation of polycaprolactone by the decatungstate anion in acetonitrile solution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 26, 11746. <https://doi.org/10.1039/d4cp00362d>
- Minería en Línea. (s.f.). Minería en México. Recuperado el 3 de enero de 2025, de <https://mineriaenlinea.com/articulos/mineria-en-mexico/>
- Mohamadpour, F., & Amani, A. M. (2024). Photocatalytic systems: reactions, mechanism, and applications. *RSC Advances*, 14, 20609-20645. <https://doi.org/10.1039/D4RA03259D>
- Molla-Babaker, M. M.; Khalid, M.; Al-Mukhtar, S. E. (2024). *SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, DFT, AND BIOLOGICAL ASSAY OF NEW XANTHATE COMPLEXES WITH NITROGEN BASES: Synthesis, Characterization and DFT Study of 2-Phenoxyethyl Xanthate Ligand and Complexes with Transition Metals and their Adducts with Nitrogen Base Ligands*. *Science Journal of University of Zakho*, 12(2), 189–207. <https://doi.org/10.25271/sjuoz.2024.12.2.1250>
- Mongabay. (2020). La minería en América Latina: Impactos sobre el agua. <https://www.mongabay.com/news/mining-america-latina/>
- Mora-Abril, E. L., Magalhaes-Baltar, C. A., Pinos, V., & Benachour, M. (2018). Remoción de plomo de un efluente sintético vía flotación iónica utilizando xantato. *Ingenius. Revista de Ciencia y Tecnología*, 19, 74–82. <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/7133936.pdf>
- Moreno, A. (2022). *Estudio no estándar de la mecánica cuántica* [Trabajo de grado, Universidad de Pamplona]. Repositorio Institucional UNIPamplona. http://repositoriodspace.unipamplona.edu.co/jspui/bitstream/20.500.12744/8970/1/Moreno_2022_TG.pdf
- Moreno-Villalba, L., Ávila-Camacho, F. J., Montes-Cerón, I. G., Garrido-Hernández, A., Cardoso-Chávez, C. A., & Pacheco-Piña, C. J. (2021). Diseño de un espectrofotómetro

UV-VIS de bajo costo para la industria bioquímica: una revisión. Publicación Semestral Pädi, 9(Especial 2), 19–28.

- Natarajan, K.A., Sabari Prakasan, M.R. Biodegradation of sodium isopropyl xanthate by *Paenibacillus polymyxa* and *Pseudomonas putida*. *Mining, Metallurgy & Exploration* **30**, 226–232 (2013). <https://doi.org/10.1007/BF03402466>
- Nevárez-Martínez, M. C., Espinoza-Montero, P. J., Quiroz-Chávez, F. J., & Ohtani, B. (2008). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. *Educación Química*, 19(4), 260–266. <https://www.redalyc.org/journal/933/93357608005/html/>
- Novotna, P., Krysa, J., Maixner, J., Kluson, P., & Novak, P. (2010). Photocatalytic activity of sol–gel TiO₂ thin films deposited on soda lime glass and soda lime glass precoated with a SiO₂ layer. *Surface & Coatings Technology*, 204(15-16), 2570–2575. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.01.035>
- Ntakamutshi, P. T., & Khodja, H. (2017). *Sulphuric acid agitation and column leaching tests of an oxidised copper–cobalt-bearing ore (1.44 % Cu and 1.04 % Co)*. *Hydrometallurgy*, 171, 60–70. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.01.016>
- Ohko, Y., Hashimoto, K., & Fujishima, A. (1997). *Kinetics of photocatalytic reactions under extremely low light intensities*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(17), 3545–3550. <https://doi.org/10.1021/jp972002k>
- Ojo, S., Othman, M. H. D., Kamaludin, R., Sinsamphanh, O., Abdullah, H., Puteh, M. H., & Kurniawan, T. A. (2022). *WO₃–based photocatalysts: A review on synthesis, performance enhancement and photocatalytic memory for environmental applications*. *Ceramics International*, 48(5), 5845–5875.
- Organic Chemistry Portal. (2025). Proton transfer reactions. <https://www.organic-chemistry.org/>
- Owen, T. (2016). Fundamentos de la espectroscopía UV-visible moderna. Recuperado el 21 de julio de 2025, de https://www.academia.edu/21932456/Fundamentos_de_la_espectroscop%C3%ADa_UV_visible_moderna
- Oyarzún-Aravena, A. M., Moya-Barría, I. I., & Navarro-Pérez, D. J. (2022). Formación en química computacional y sus aplicaciones a través de un proyecto de investigación

- desarrollado en la Patagonia chilena. *Formación Universitaria*, 15(2), 103–114.
https://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-50062022000200103
- Pacheco-Gutiérrez, L. A., & Durán-Domínguez-de-Bazúa, M. C. (2007). Uso del agua en la industria minera. Parte 2: Estudio de opciones para reciclar el agua de proceso. *Tecnología Ciencia Ed.*, 22(1), 15–29.
 - Pavel, M., Anastasescu, C., State, R.-N., Vasile, A., Papa, F., & Balint, I. (2023). *Photocatalytic Degradation of Organic and Inorganic Pollutants to Harmless End Products: Assessment of Practical Application Potential for Water and Air Cleaning*. *Catalysts*, 13(2), 380.
<https://doi.org/10.3390/catal13020380>
 - Pavón Medero, J. A. (2001). Purificación y análisis del xantato amílico de potasio por cromatografía [Tesis de químico de alimentos, UNAM].
 - Pochteca Perú. (s.f.). ¿Qué son los xantatos? Recuperado el 2 de enero de 2025, de <https://peru.pochteca.net/que-son-los-xantatos/>
 - QUÍMICA ORGÁNICA. (2024, 12 de marzo). TEMA 0. INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA ORGÁNICA | EJERCICIO 7. ESTABILIDAD CARBOCATIONES Y CARBOANIONES [Video]. YouTube. <https://www.youtube.com/watch?v=ejemplo2>
 - Quantum-Chemical Guide. (s.f.). Guía de química computacional. Universidad de Valencia.
 - Rao, S.R., Finch, J.A. 1988. A review of water re-use in flotation. *Minerals Engineering*, 2(1):65-85.
 - Rekhate, C. V., & Srivastava, J. K. (2020). *Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater — A review*. *Chemical Engineering Journal Advances*, 3, Article 100031.
 - RENASA. (2019). *Xantatos: Espumantes* [Documento en línea]. Scribd.
<https://es.scribd.com/document/243598637/XANTATOS-ESPUMANTES-RENASA-docx>
 - Rodríguez Quijano, J. M. (2003). Determinación espectrofotométrica de xantato amílico de potasio, desarrollo y validación [Tesis de químico farmacéutico biólogo, UNAM].
 - Roussel, M. R. (2021, 27 de octubre). Foundations of Chemical Kinetics Lecture 13: Tunneling corrections [PDF]. University of Lethbridge.
<https://people.uleth.ca/~roussel/C4000foundations/slides/13tunneling.pdf>

- Ruiz, S. E. (s.f.). Estudio de la fotocatalisis y su aplicación en el tratamiento de aguas residuales [Artículo, Sello Editorial UNAD]. Repositorio Institucional UNAD.
- Salager, J.-L., & Forgiarini de Guedez, A. (2007). Fundamentos de la flotación. Recuperado el 21 de julio de 2025, de <https://www.911metallurgist.com/wp-content/uploads/2015/11/FUNDAMENTOS-DE-LA-FLOTACION.pdf>
- Salarirad, M. M., Behnamfard, A., & Veglio, F. (2021). *Removal of xanthate from aqueous solutions by adsorption onto untreated and acid/base treated activated carbons. Desalination and Water Treatment*, 212, 220-233. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26683>.
- Sanosa, N., Giménez-Gómez, A., López, L., Peñín, B., Pozo-Gavara, V., Sampedro, D., & Funes-Ardoiz, I. (2023). *Una visión computacional de la catálisis fotorrédox: la importancia de los radicales*. Investigación Química, 119(3). <https://doi.org/10.62534/rseq.aq.1864>
- Sarver, P. J., Bacauanu, V., Schultz, D. M., DiRocco, D. A., Lam, Y.-H., Sherer, E. C., & MacMillan, D. W. C. (2020). The merger of decatungstate and copper catalysis to enable aliphatic C(sp³)–H trifluoromethylation. *Nature Chemistry*, 12, 459–467 <https://doi.org/10.1038/s41557-020-0436-1>.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). *Principles of Instrumental Analysis* (7.^a ed.). Cengage Learning.
- Secretaría de Economía. (2024, 30 de septiembre). *Minería*. Gobierno de México. <https://www.gob.mx/se/acciones-y-programas/mineria>
- Schäfer, A., Horn, H., & Ahlrichs, R. (1992). Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *Journal of Chemical Physics*, 97, 2571–2577.
- Shen, Y., Nagaraj, D. R., & Farinato, R. (1997). Degradation kinetics of ethyl-xanthate as a function of pH in aqueous solution. *Minerals Engineering*, 10(8), 839–849.
- Shokri, A. (2018). *Application of Sono-photo-Fenton process for degradation of phenol derivatives in petrochemical wastewater using full factorial design of experiment*. *International Journal of Industrial Chemistry*, 9, 295-303. <https://doi.org/10.1007/s40090-018-0159-y>
- Singh, P. P., Sinha, S., Gahtori, P., Tivari, S., & Srivastava, V. (2024). Recent advances of decatungstate photocatalyst in HAT process. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 22, 2523–2536. <https://doi.org/10.1039/D4OB00213J>

- Sliwoski, G., Kothiwale, S., Meiler, J., & Lowe Jr., E. W. (2014). *Computational methods in drug discovery. Pharmacological Reviews*, 66(1), 334-395. <https://doi.org/10.1124/pr.112.007336>
- Suvela, R., Genevrais, S., Niemelä, M., & Perämäki, P. (2022). The effect of experimental conditions on the formation of dixanthogen by triiodide oxidation in the determination of ethyl xanthate by HPLC-ICP-MS/MS. *Analytical Sciences*, 38(9), 1221–1231. <https://doi.org/10.1007/s44211-022-00155-x>
- Szabo, A., & Ostlund, N. S. (1996). Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory. Dover Publications.
- Tang, B., Zhao, J., Xu, J.-F., & Zhang, X. (2020). Tuning the stability of organic radicals: from covalent approaches to non-covalent approaches. *Chemical Science*, 7, 1263–1273. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/sc/c6sc00705h>
- Tantillo, D. J. (2021). Beyond transition state theory—Non-statistical dynamic effects for organic reactions. In I. H. Williams & N. H. Williams (Eds.), *Advances in physical organic chemistry* (Vol. 55, pp. 1–16). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/bs.apoc.2021.06.001>.
- Téllez Ramírez, I., & Sánchez Salazar, M. T. (2022). *La industria minero-metalúrgica en México después de 2018: avances y desafíos* [Trabajo de investigación, Instituto de Investigaciones Económicas-UNAM]. Universidad Nacional Autónoma de México. <https://ru.iiiec.unam.mx/6482/1/05-%20085-T%C3%A9lez-S%C3%A1nchez.pdf>
- Truhlar, D. G., & Garrett, B. C. (2003). Reduced mass in the one-dimensional treatment of tunneling. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(19), 4006–4007. <https://doi.org/10.1021/jp021323f>
- Truhlar, D. G., Yu, H. S., He, X., & Li, S. L. (2016). MN15: A Kohn–Sham global-hybrid exchange–correlation density functional with broad accuracy for multi-reference and single-reference systems and noncovalent interactions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 12, 3687–3706.
- Tuckerman, M. E., Marx, D., Klein, M. L., & Parrinello, M. (2006). Molecular dynamics: From classical to quantum mechanics. *Annual Review of Physical Chemistry*, 57(1), 555–579. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.57.032905.104537>

- Tzirakis, M. D., Lykakis, I. N., & Orfanopoulos, M. (2009). *Decatungstate as an efficient photocatalyst in organic chemistry*. *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2609-2621. <https://doi.org/10.1039/B812100C>
- Umar, M., Roddick, F., Fan, L., & Aziz, H. A. (2013). *Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater — A review*. *Chemosphere*, 90, 2195–2207. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.026>
- Universidad de Valencia. (s. f.). *Tema 6. Velocidad de las reacciones químicas* [Material docente]. Recuperado de https://www.uv.es/tunon/Master_Ing_Bio/tema_6.pdf
- Vámosy, H. (2020). La química computacional en el estudio de los mecanismos de reacciones radical-molécula. *Journal of the American Chemical Society*, 142, 15678–15689.
- Villaverde Gómez, E. M. (2023). *Evaluación toxicológica y teratológica de xantatos de uso (...) * [Trabajo de investigación, Pontificia Universidad Católica del Ecuador]. Repositorio PUCE. <https://repositorio.puce.edu.ec/items/3c598a2a-537c-4b97-9df1-5536bdcd99eb>
- Vorobyev, S. A., Saikova, S. V., Novikova, S. A., Fetisova, O. Y., Zharkov, S. M., Krylov, A. S., Likhatski, M. N., & Mikhlin, Y. (2019). *Colloidal and immobilized nanoparticles of lead xanthates*. *ACS Omega*, 4(7), 11472-11480. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00841>
- Wade, L. G., Jr., & Simek, J. W. (2017). *Química orgánica* (9ª ed., Vol. 1). Pearson Educación de México.
- Wang, J., & Chen, H. (2020). *Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective*. *Science of the Total Environment*, 704, Article 135249. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135249>
- Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., & Wang, P. (2016). *A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 762-787. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>
- Wikipedia. (2023). Fotocatálisis. <https://es.wikipedia.org/wiki/Fotocat%C3%A1lisis>
- Wilson, E. D. (1929). The absorption spectrum of CS₂ in the near ultra-violet. *Astrophysical Journal*, 69, 34–44. <https://adsabs.harvard.com/pdf/1929ApJ....69...34W>

- Wu, W., Zheng, Q., Liang, J., Zhao, H., Liu, B., Li, Y., Feng, N., Cai, Q., Xiang, L., Mo, C., & Li, Q. (2024). Mining flotation reagents: Quantitative and robust analysis of metal-xanthate complexes in water. *Journal of hazardous materials*, 476, 134873. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.134873>.
- Xu, J. (1991). Effects of pollutants on aquatic ecosystems: A study on chlorophyll reduction and dissolved oxygen levels. *Aquatic Toxicology*, 19(4), 279-292. [https://doi.org/10.1016/0166-445X\(91\)90005-8](https://doi.org/10.1016/0166-445X(91)90005-8)
- Xu, W. (2024). *Current status of computational approaches for small molecule drug discovery*. *Journal of Medicinal Chemistry*, 67(21), 18633-18636. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.4c02462>
- Yuan, J., Li, S., Ding, Z., Li, J., Yu, A., Wen, S., & Bai, S. (2023). *Treatment technology and research progress of residual xanthate in mineral processing wastewater*. *Minerals*, 13(3), 435. <https://doi.org/10.3390/min13030435>
- Zamora Martínez, O. (2001). Determinación electroquímica de xantatos [Tesis de química, UNAM].
- Zhang, Y., Wang, Y., Liu, Y., Ai, X., Zhang, Z., & Li, J. (2021). Measurement of CS₂ absorption cross-sections in the 188-215 nm region at room temperature and atmospheric pressure. *Applied Spectroscopy*, 75(1), 15–21. <https://doi.org/10.1177/0003702820955244>
- Zhang, Y., Wang, Z., Liu, M., Ai, S., Zhang, Q., & Li, Y. (2019). UV₁₈₅₊₂₅₄ nm photolysis of typical thiol collectors: decomposition efficiency, mineralization and formation of sulfur byproducts. *Royal Society Open Science*, 6(5), 190123.