

DEGRADACIÓN DEL (2,2' – ESTILBENO DISULFONATO, 4,4' – BIS ((4 – ANILINO – 6 – MORFOLINO - S – TRIAZINIL) AMINO) -, POR FOTOCATÁLISIS

RESUMEN

Se realizó la degradación del (2,2' – estilbena disulfonato, 4,4' – bis ((4 – anilino – 6 – morfolino - s – triazinil) amino) -, que es un blanqueador óptico utilizado en la industria papelera, en la industria textilera, en el blanqueado de polímeros sintéticos y es ingrediente de algunos detergentes. Este compuesto no es biodegradable, para poder degradarlo se utilizó la técnica de fotocatalisis heterogénea estudiando las condiciones óptimas para ello, como son el pH, la concentración de catalizador y la concentración de peróxido de hidrógeno y se hizo el control de proceso por el método espectrofotométrico ultravioleta y DQO (Demanda Química de Oxígeno). Se obtuvo una degradación del compuesto del 67.7 % y un porcentaje de mineralización del 64%.

LINA MARIA FRANCO ARIAS

Tecnóloga Química

Universidad Tecnológica de Pereira

linafranco1@hotmail.com

PALABRAS CLAVES: Fotocatalisis, espectrofotometría.

ABSTRACT

It have made the degradation of (4-4bis [4-anilino-6-morpholino-3-triazin-2-yl amino]-2-2-stilbene disulfonate) -, that is optical whitening used in the paper industry, textile industry in the whiten of polimers and is ingredient some detergent. This compound no is biodegradable, for to can degrader it is have used the technique heterogeneous photocatalic, studying optimun conditions for that, as the pH, the catalytic concentration and peroxide concentration and it have made the control of process for spectrophotometric ultraviolet method and DCO (demand chemistry oxygen). It have get one degradation compound 67.7% and one percentage of mineralization of 64%.

KEYWORDS: Photocatalitic, spectrophotometry.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha generado una problemática de contaminación ambiental causada por diferentes factores y que se ve reflejada en la contaminación del agua, aire, suelos, etc. Los daños provocados por la contaminación pueden ser muy graves siendo a veces irreversibles. Teniendo esto en cuenta, surge la necesidad de evitar, controlar y detener si fuese posible la contaminación.

En medio del avance tecnológico y científico han resultado varias tecnologías que tratan de combatir estas dificultades. Una técnica relativamente nueva que ha resultado ser muy efectiva es la fotocatalisis, que es una aplicación altamente novedosa en un importante campo potencial de aplicación. La técnica de fotocatalisis heterogénea que emplea dióxido de titanio como catalizador, es la que se utiliza en este trabajo que busca degradar en blanqueador óptico cuyo compuesto principal es el (2,2' – estilbena disulfonato, 4,4' – bis ((4 – anilino – 6 – morfolino - s – triazinil) amino) calidad comercial, producido y suministrado por la industria de productos químicos CIBA.

El proceso de degradación se llevará a cabo estudiando las mejores condiciones para el proceso, como son el pH, la concentración de catalizador y la concentración de peróxido de hidrógeno, además se controlará la

eficiencia del proceso por medio de la técnica de espectrofotometría ultravioleta y la técnica de la DQO (demanda química de oxígeno).

2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1 Blanqueador Óptico

Los blanqueadores ópticos son esencialmente compuestos fluorescentes, que son usados para blanquear textiles, papel y polímeros sintéticos. Los materiales tratados con blanqueadores ópticos obtienen un alto grado de blancura que no se obtienen por métodos comunes de blanqueo. Estos son agentes que absorben luz en la región del espectro del ultravioleta cercano y reemiten luz fluorescente azul-violeta en la región visible. En solución los blanqueadores ópticos tienen baja fotoresistencia, determinada por su fácil isomerización ya que esta clase de compuestos tiene dos formas isométricas.

El componente activo es el isómero trans el (E)-estilbena, y es el que da la fluorescencia, mientras el isómero cis el (Z)-estilbena no lo es [1]. Estos derivados de la triazina-estilbena presentan en solución acuosa una banda de absorción entre 344 y 351 nm correspondiente al isómero trans. Mientras el isómero cis presenta un desplazamiento hipsocrómico entre 258 y 279 nm. (Figura. 1)

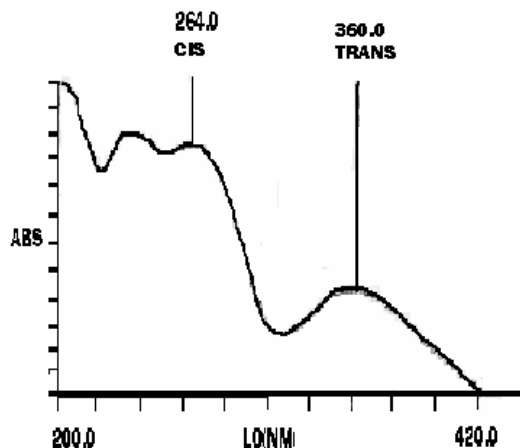


Figura 1. Picos de absorción del isómero cis y trans
Alguna información toxicológica del compuesto se presenta en la Tabla 1, en la cual se puede ver por que es importante que se realicen estudios sobre su degradación

INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA	
Toxicidad extrema	> 5000 mg/kg
Irritación primaria	Piel y ojos no irritante
Efectos adversos en el hombre	No hay efectos adversos reportados
Toxicidad en los peces	200 mg/L
En la especie Trucha Arco Iris	450 mg/L en 48h
Toxicidad bacterial	> 300 mg/L

2.1.1 Muestra: solución acuosa del (2,2' - estilbena disulfonato, 4,4' - bis ((4 - anilino - 6 - morfolino - s - triazinil) amino) (Figura. 2) con una concentración de 0.05g/L. (50 ppm)

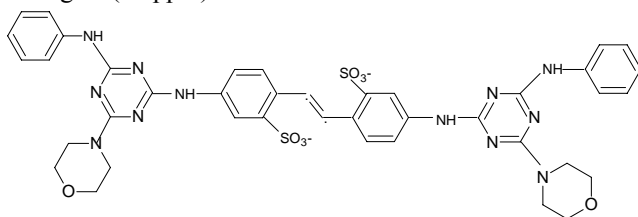


Figura 2. Estructura del compuesto

2.2 Ensayos fotocatalíticos:

2.2.1 Fotocatálisis heterogénea:

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de la energía radiante visible o ultravioleta por un sólido, en este caso el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha. En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación directa del semiconductor se da de manera que este es el que absorbe los fotones usados en el proceso. (Figura. 3)

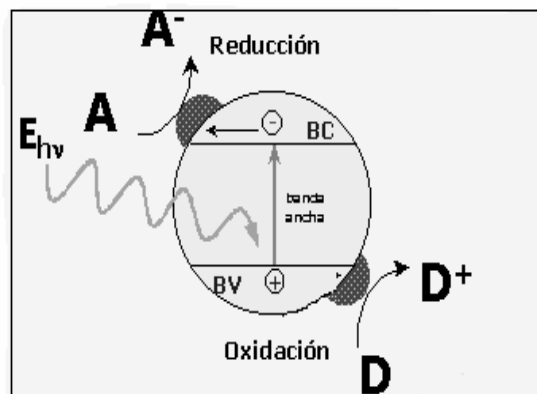


Figura 3. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.

Cuando la partícula del semiconductor es excitada con luz suficientemente energética, se crean pares electrón-hueco; en este tiempo los electrones deben migrar a la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas. Los pares electrón hueco que no alcancen a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula.

El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A, por ejemplo O_2 y materia orgánica.

2.2.2 Experimentos

El proceso por el cual se llevó a cabo la degradación del blanqueador óptico fue el siguiente:

Se preparó inicialmente 2 litros de solución blanqueadora a una concentración de 0.05g/L. Luego en el reactor fotocatalítico (Figura. 4) que es un recipiente de homogenización se montaron cuatro muestras distintas cada uno a diferente pH. Enseguida se les colocaba una lámpara de luz ultravioleta y se sometía a agitación magnética durante seis horas; durante este proceso se realizaba un control cada hora y media, se tomaron muestras de 10 mL, se centrifugaba para separar el TiO_2 , y se le tomaba el espectro ultravioleta. Cuando ya se determinó el pH óptimo para la degradación del compuesto, se realizaron nuevos ensayos a diferentes concentraciones de catalizador y posteriormente a diferentes concentraciones de H_2O_2 .

2.3 Métodos de análisis:

El control del proceso se llevó a cabo por método espectrofotométrico UV.

2.3.1 Método espectrofotométrico UV:

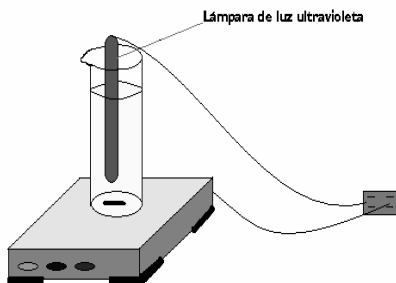


Figura 4. Reactor fotocatalítico.

1. Longitudes de onda (200 – 420 nm) Región UV
2. Blanco: Agua (H₂O)
3. Celdas de cuarzo
4. Equipo empleado: Espectrofotómetro Génesis 5

2.3.2 Demanda química de oxígeno: Método Reflujo cerrado titulométrico [2].

3.3.3. Control de H₂O₂: Test para peróxido Merkoquant (cintas indicadoras)

3. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

3.1 Solubilidad y comportamiento del compuesto a diferentes pH

a) **Solubilidad:** Se realizaron ensayos de solubilidad del compuesto a diferentes concentraciones por que el control del proceso por espectrofotometría ultravioleta no permite concentraciones muy altas. Los resultados mostraron que la mejor concentración para trabajar el compuesto es 0.05g/L.

b) **Comportamiento a diferentes pH:** Se estudió el comportamiento del compuesto a diferentes pH porque en el proceso fotocatalítico, el pH actúa variando las absorvidades y presenta corrimientos de longitud de onda, esto se debe a la protonación de los grupos amino, tal como se ha encontrado para compuesto de naturaleza similar como el DSD [3]

3.2 Ensayos de adsorción a diferentes valores de pH

Se realizaron ensayos de adsorción del blanqueador óptico a diferentes pH para los cuales se tomó una solución de blanqueador óptico con una concentración de 0.05g/L, se ajustaron los pH a 4.0, 5.5, 7.0 y 8.5 y se les adicionó a cada uno 0.5g/L de TiO₂ y se agitaron en ausencia de luz. Los resultados se ilustran en la Figura 5.

Aunque el ensayo se realizó a pH 4.0 presentó precipitación del blanqueador óptico. En el pH 8.5 se presenta demasiada adsorción, por la cual este pH no es adecuado y fue desechado.

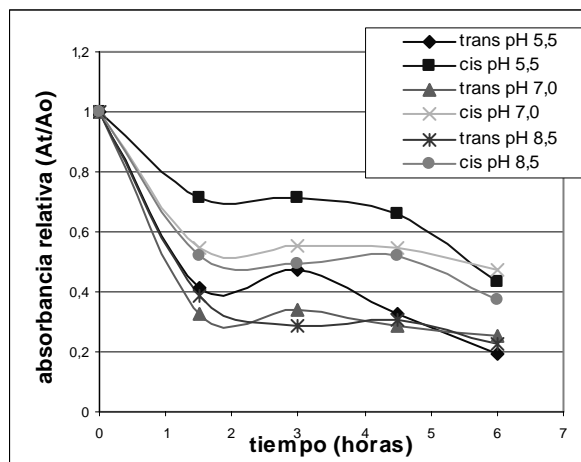


Figura 5. Ensayos de adsorción a distintos valores de pH

El comportamiento esperado es que se mantuvieran los valores de absorbancia relativa cercano a uno, pero esto no se presentó, lo que se presenta aquí es el fenómeno de adsorción por parte del compuesto, entonces aquí se elige el que menos adsorción presente.

En la gráfica comparativa podemos ver que a pH 5.5 y 7.0 se da menor adsorción y los grados de diferencia son muy similares en ambos. El isómero trans se absorbe más que el isómero cis. Tanto para el isómero trans como para el isómero cis se observa que el pH 7.0 hay menor adsorción, sin embargo para el pH 5.5 se obtiene un resultado muy similar al anterior. Es bueno anotar que hasta las 4 primeras horas del ensayo la adsorción del isómero cis es menor que a pH 7.0. Estos procesos de adsorción son debidos a que en el caso del TiO₂ se tiene una especie anfótera TiOH llamada titanol, de tal manera que los grupos hidróxilos en la superficie del TiO₂ se sabe que participan en un equilibrio ácido base de acuerdo a las siguientes reacciones:



Cada una de estas reacciones tiene su correspondiente constante de acidez pK_a. Además la carga del blanqueador depende del pH a que se este trabajando [4]. Como es difícil observar en este punto cual de estos dos pH es más representativo, se realizó la fotocatalisis para definir bien el mejor pH. Se ha encontrado al estudiar herbicidas derivados de la fenilurea que la fotoreactividad es inversa a la capacidad de absorción en estos compuestos con TiO₂. [5]

3.3 Ensayos fotocatalíticos para establecer la concentración óptima de catalizador

Los resultados correspondientes a los ensayos fotocatalíticos que se realizaron para obtener la concentración óptima de catalizador TiO₂, y encontrar a que pH adecuado (5.5 ó 7.0) se ilustran en las figuras 6, 7 y 8.

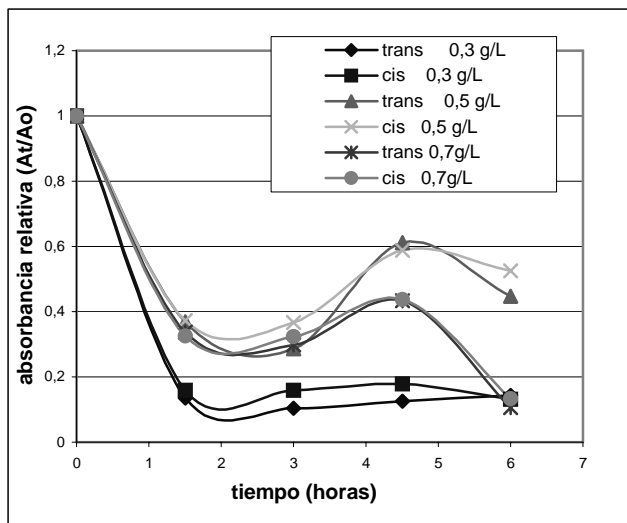


Figura 6. Comparación a pH 5.5 de diferentes concentraciones de TiO₂.

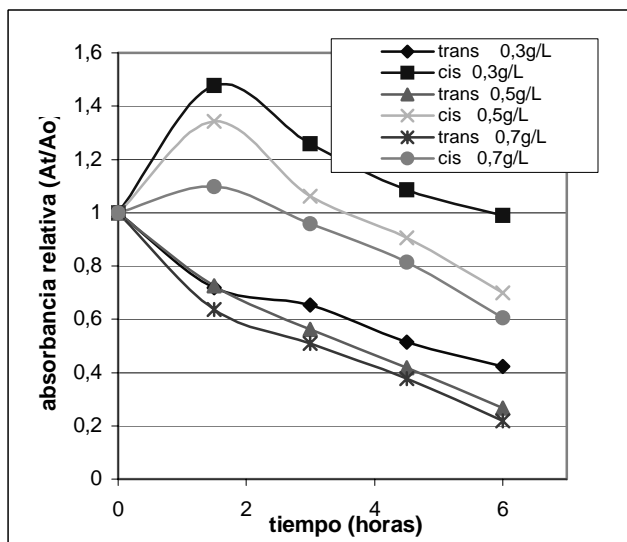


Figura 7. Comparación a pH 7.0 a diferentes concentraciones de TiO₂.

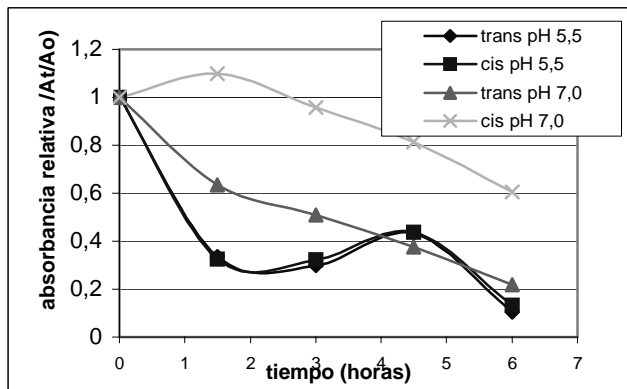


Figura 8. Comparación de pH 5.5 y 7.0 a 0.7g/L de TiO₂.

En la figura 6 se comprueba que la isomerización es más rápida que la degradación por lo que en las primeras

horas se observa un decremento de la absorbancia relativa del isómero cis causado por la isomerización del trans y se encontró un comportamiento similar en la degradación del DSD en la cual la degradación es precedida por una isomerización rápida y reversible. [6] El valor de absorbancia relativa más bajo se obtuvo con la concentración de 0.7g/L de TiO₂ en cada uno de los dos ensayos a diferentes pH. Por lo tanto esta es la mejor concentración de catalizador.

En la gráfica comparativa de pH 5.5 y pH 7.0 a 0.7g/L de TiO₂ se observa que hay mayor degradación a pH 5.5 con esto se comprueba que el mejor pH es 5.5.

3.4 Estudio fotocatalítico para establecer la concentración óptima de H₂O₂

A continuación se presentan los resultados correspondientes a los ensayos fotocatalíticos para determinar la concentración óptima de H₂O₂. Además, se realizó un ensayo aumentando la intensidad de la luz (usando dos lámparas) para ver que efecto tiene sobre la reacción, se realizó el control del peróxido para que no quedará exceso al final, ya que este interfiere cuando se realiza el análisis de DQO. Estos ensayos se trabajaron con las condiciones óptimas ya estudiadas y con diferentes concentraciones de H₂O₂, 1.0x 10⁻⁴, 2.0 x10⁻⁴, 2.8 x10⁻⁴ Molar. Los resultados se muestran en la figura 8.

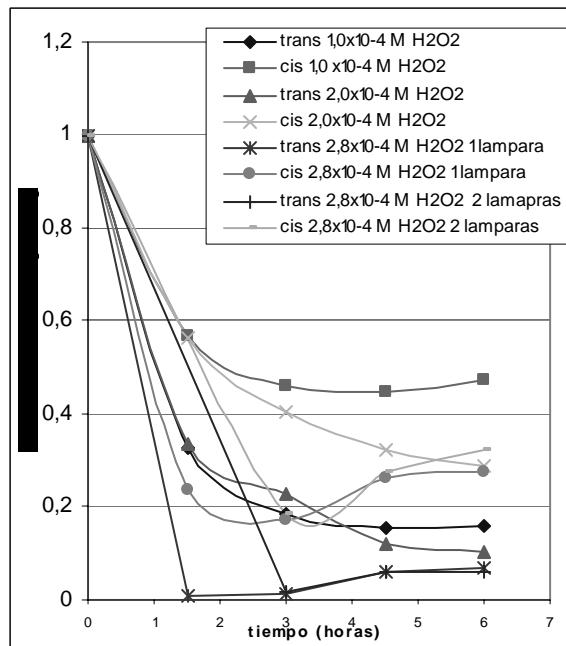


Figura 9. Comparación a diferentes valores de peróxido de hidrógeno

En los resultados obtenidos usando una y/o dos lámparas no se observan diferencias significativas.

De la gráfica comparativa de las diferentes concentraciones de H₂O₂ se puede concluir que la mejor concentración es 2.8 x10⁻⁴ Molar. Se realizó el estudio a estas tres concentraciones, para que no quedará exceso de peróxido de hidrógeno a las seis horas. El H₂O₂ ayuda

a mantener el pH estable, es probable que esto se deba a la generación de iones OH^- que estabilizan el pH.

3.5 Estudio comparativo de fotocatalisis y fenómeno de adsorción (oscuridad) en las óptimas condiciones

En los ensayos fotocatalíticos con TiO_2 es común realizar un ensayo de control correspondiente al fenómeno de adsorción con el fin de establecer el efecto de la luz en el proceso. Se realizó el estudio a pH 5.5 en oscuridad y debido a que el pH cambia bastante con el tiempo, a las muestras tomadas durante el proceso se les ajusto el pH al valor inicial y luego se tomaron los espectros. Luego se compara con la fotocatalisis en las condiciones óptimas para observar cuanto se ha degradado el compuesto. Los resultados se observan figura 10.

Se observa el efecto de la luz sobre el catalizador en la degradación del compuesto. El comportamiento de adsorción a pH 5.5 no tiene reproducibilidad.

Se observa una buena degradación del compuesto, en la grafica comparativa podemos ver una degradación del 67.7% aprox.

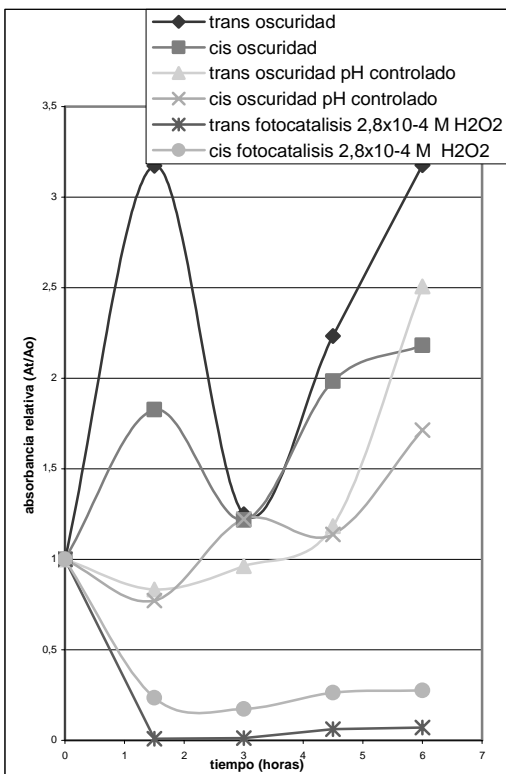


Figura 10. Comparación de pH 5.5 en oscuridad y pH controlado con fotocatalisis a óptimas condiciones.

Al hacer el control correspondiente al fenómeno de adsorción se observa un comportamiento anómalo debido a que se tienen valores de absorbancias relativas mayores a uno, esta irregularidad puede ser debido a partículas suspendidas de TiO_2 que no se hayan eliminado en el proceso de centrifugación o a las variaciones de pH que se observan en el proceso, ya que al hacer el ajuste de pH en las muestras de solución a analizar se obtienen

mejores resultados ya que son cercanos a uno. En general se observa que la absorbancia relativa aumenta cuando se incrementa el pH

3.6 DQO y comparación de espectros

Para el ensayo correspondiente a las condiciones óptimas de la degradación se le determinó además el grado de mineralización mediante la DQO (Demanda química de oxígeno), que es una técnica que mide la cantidad de oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica presente en la solución.

Demanda química de oxígeno.

DQO inicial: 64 mg/L O_2

DQO final: 23 mg/L O_2

Porcentaje de mineralización del compuesto: 64. %.

Al comparar el espectro inicial con el espectro obtenido al final del proceso de adsorción se observa disminución en la absorbancia en las bandas correspondiente al cis y trans, mientras a las seis horas de reacción fotocatalítica se observa una muy buena degradación del compuesto, ya que no se detectan las bandas correspondientes al cis al trans. (Figuras 11 y 12)

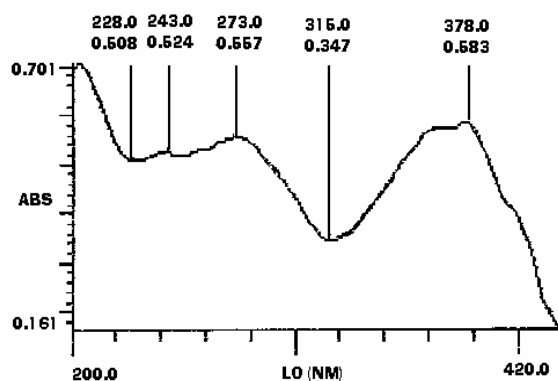


Figura 11. Espectro inicial del blanqueador óptico a pH 5.5

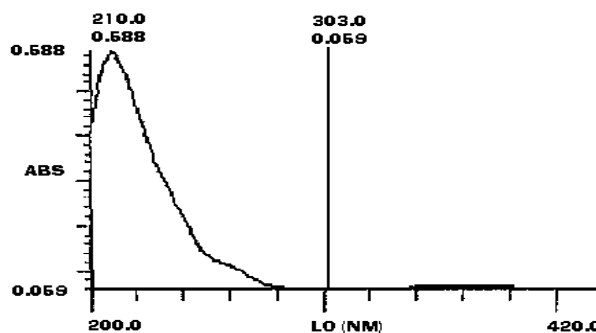


Figura 12. Espectro del blanqueador óptico a pH 5.5 sometido a reacción fotocatalítica por seis horas

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las mejores condiciones que se hallaron en este trabajo para la degradación del compuesto (2,2' - estilbena disulfonato, 4,4' - bis ((4 - anilino - 6 - morfolino - s - triazinil) amino) son: el pH óptimo para la degradación del compuesto es 5.5, la concentración de catalizador óxido de titanio es 0.7g/L, la concentración de peróxido de hidrógeno es 2.8×10^{-4} Molar, obteniéndose una degradación del 67.7% y un grado de mineralización del 64%.

Con este trabajo se pudo comprobar la eficiencia de la fotocatalisis heterogénea y se espera que esta técnica de degradación de residuos químicos se pueda perfeccionar mucho más y se aplique para degradar otros compuestos.

5. AGRADECIMIENTOS

Esta investigación se realizó bajo la dirección de la profesora del programa de Tecnología Química María Rosario Polanía Fierro M. Sc. A ella le agradezco la paciencia, el tiempo y la colaboración brindada en la realización del trabajo.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. GRABCHEC I; "Photochemistry of some polymerizable fluorescent brighteners".
- [2]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 135 (2000) 41 - 44
- [3]. EATON, A.D. CLESCERI, L GREENBERG, A. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association. Tomo II Edición 19 1995. Parte 5220, P 5-14.
- [4]. WONG-WAH-CHUNG P., MAILHOT G., BOLTE M., 4-4 diaminostilbene -2-2- disulfonate (DSD) Behavior: under irradiation in water. Decrease of its activity as a fluorescent whitening Agent. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 13 R (2001) 275 - 280.
- [5]. HOFFMAN M., MARTIN S, CHOI W, BAHNENENT D Environmental Applications of Semiconductor photocatalysis. Chem. Rev. 1995 (95 -69 - 96).
- [6]. PARRA S. OLIVERO J. PULGARIN C. Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant

phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspensions. Applied catalysis B: Environmental 36 (2002) 75-85

- [7]. MINERO C., MAURINO V., PELIZZETTI E., Heterogeneous Photocatalytic transformations of s- triazine derivatives; Res. Chem. Intermed., Vol. 23, No, 4, pp. 291 - 310 (1997).