

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE UN DERIVADO DEL 4,4'-BIS(1,3,5-TRIAZINILAMINO)-ESTILBENO-2,2'-DISULFONATO EN SOLUCIÓN ACUOSA POR EL PROCESO FOTO-FENTON (UV/Fe³⁺/H₂O₂)

RESUMEN

La degradación fotocatalítica del blanqueador óptico derivado del 4,4'-bis(1,3,5-triazinilamino)-estilbENO-2,2'-disulfonato fue realizada por el proceso de oxidación avanzada UV/Fe³⁺/H₂O₂ (foto-Fenton). Se encontraron las condiciones óptimas de pH, concentraciones de Fe³⁺, H₂O₂. Durante el fototratamiento, fueron hechos ensayos para obtener información concerniente a la variación de: a) las absorbancias relativas y b) Demanda química de oxígeno (DQO) de la solución del blanqueador óptico tratada. Con este sistema de fotodegradación, el 72% de la concentración inicial del compuesto fue removido y se obtuvo una mineralización del 65% de la muestra total.

PALABRAS CLAVES: Foto-Fenton, blanqueadores ópticos, Demanda Química de Oxígeno (DQO), absorbancia relativa.

ABSTRACT

The photocatalytic degradation of an optical brightener, derivative of the 4,4'-bis(1,3,5-triazinylamino)-stilbene-2,2'-disulfonate, was conducted by the advanced oxidation process, UV/Fe³⁺/H₂O₂ (photo-Fenton). Optimal conditions of pH and Fe³⁺, H₂O₂ concentrations for the degradation of the compound were established. The compound degradation and the mineralization were controlled respectively, during the phototreatment, by the relative absorbance variation and the Chemical Oxygen Demand (COD). In this photodegradation system, about 72% of the initial concentration of the optical brightener was removed and 65% of mineralisation was achieved.

KEYWORDS: Photo-Fenton, optical brightener, Chemical Oxygen Demand (COD), relative absorbance.

1. INTRODUCCIÓN

Los blanqueadores ópticos son compuestos esencialmente incoloros utilizados para aumentar el grado de blancura, que no puede ser logrado por métodos comunes de blanqueo empleados en la industria papelera y textilera, siendo estos compuestos también utilizados en compuestos poliméricos y detergentes entre otros.

Estos blanqueadores absorben luz en el cercano ultravioleta (UV) y reemiten luz como fluorescencia azul violeta en la región visible.

Una clase importante de estos blanqueadores tiene como estructura básica la triazina-estilbENO disulfonato y generalmente tienen sustituyentes del tipo amino y alcoxi en el anillo de triazina [1]. A esta clase pertenece el compuesto en estudio cuya estructura química básica aparece en la figura 1. El componente activo de los blanqueadores es el isómero *trans*, el cual es fluorescente, mientras que el isómero *cis* no lo es. Los dos isómeros tienen diferentes máximos de absorción en el UV, en solución acuosa el *trans* absorbe entre 344-311

nm, mientras que el *cis* presenta un desplazamiento hipsocrómico hacia 258-279 nm [2].

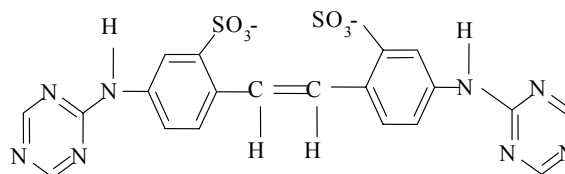


Figura 1. Estructura química básica del 4,4'-bis(1,3,5-triazinil-amino) estilbENO-2,2'-disulfonato

La industria papelera tiene gran importancia en el desarrollo a nivel regional, sin embargo en los procesos utilizan compuestos como los blanqueadores ópticos, que por su naturaleza resultan ser altamente contaminantes ya que no pueden ser degradados por los procesos biológicos convencionales [1,4]. Se ha encontrado que fotoquímicamente algunos de estos compuestos se

**MARÍA DEL ROSARIO
POLANÍA F.**

Química, M.Sc
Profesora Asociada
Universidad Tecnológica de Pereira
rpolania@utp.edu.co

CLARITA MILENA GALLEGO

Tecnóloga Química
Universidad Tecnológica de Pereira
Clami35@hotmail.com

degradan generando aldehidos y ácidos por el rompimiento del doble enlace y alcoholes por la adición del agua al doble enlace [4,11].

Los procesos avanzados de oxidación (PAO), especialmente los sistemas combinados UV/TiO₂/H₂O₂ y UV/Fe³⁺/H₂O₂ son considerados los más efectivos para la remediación de aguas contaminadas con compuestos no biodegradables. Una gran cantidad de aplicaciones han sido reportadas para diferentes compuestos usando estos sistemas [7, 8]. Los PAO como O₃/H₂O₂ y TiO₂/UV han sido utilizados en la degradación de blanqueadores ópticos [5, 9].

El objetivo de este trabajo es estudiar la degradación por el sistema foto-Fenton del blanqueador óptico derivado de la triazina-estilbeno contenido en la muestra comercial blankophor, para lo cual se hará el seguimiento de la degradación (primaria) del compuesto en cuestión mediante la variación de las absorbancias relativas obtenidas por espectroscopía UV, y el grado de mineralización de la muestra mediante la demanda química de oxígeno (DQO).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y Reactivos

Se utilizó el BLANKOPHOR PSG líquido, el cual contiene un blanqueador óptico derivado del ácido 4,4'-bis (1,3,5 triazinilamino)- estilbeno-2,2'-disulfónico, distribuido por Bayer, HCl al 37% (J. T. Baker), FeCl₃.6H₂O grado analítico (J. T. Baker), H₂O₂ al 30% m/m (Carlo Erba R. P. E.), dicromato de potasio (Merck, para análisis), ácido sulfúrico (EM Science, para análisis) sulfato de plata (Merck, para análisis), sulfato de mercurio (Merck, para análisis), ftalato de potasio (Merck), tiosulfato de potasio (Merck, para análisis), el colorante ferroína. Todas las soluciones fueron preparadas con agua destilada. Para la determinación de la DQO se utilizó un termorreactor Merck TR 300.

Reactor

En la figura 2 se presenta el esquema del reactor utilizado, el cual consta de un tubo cilíndrico de pirex con una lámpara de luz Ultravioleta de 36 W, 1.20 m de longitud y 26mm de diámetro, philips TLD 36W/08 en la parte central. Además se tiene un recipiente de vidrio en donde se homogenizó la muestra con un agitador magnético Heidolph MR 3001. Para recircular la solución a 2000 mL/min se utilizó una bomba peristáltica Little-Giant 2E series con regulador de flujo. Los experimentos se realizaron con 1500 mL de una solución del blanqueador con una concentración de 180 ppm, en los casos requeridos el pH se ajustó con una solución 1 N de HCl y el control se realizó con un pH-metro ORION de 0.01 unidades. El tiempo de reacción fue de seis horas.

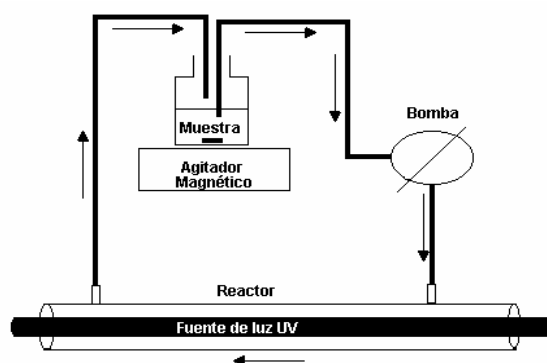


Figura 2. Esquema del reactor utilizado en el sistema fotofenton

Métodos Analíticos

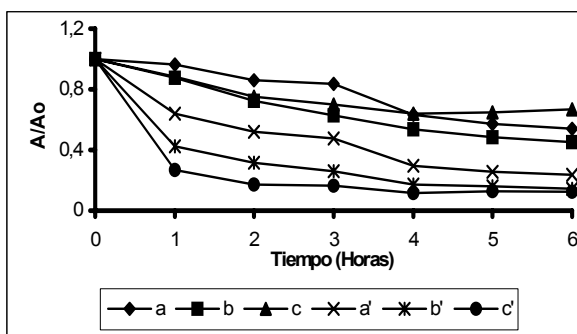
El análisis de hierro en la solución de blanqueador se realizó por absorción atómica en un equipo UNICAM 969. El control de H₂O₂ durante la reacción fue realizado utilizando el test para peróxido Merckoquant®. La degradación primaria fue controlada por análisis espectroscópico UV a las longitudes de onda de 348 y 267 nm, correspondientes a los isómeros *trans* y *cis* respectivamente. Dicho análisis se realizó en un espectrofotómetro Genesys 5. El grado de mineralización se controló mediante la DQO por el método de refluo cerrado y titulométrico [13]. Teniendo en cuenta que el H₂O₂ interfiere en esta última determinación, las cantidades de H₂O₂ utilizadas en los ensayos fueron tales que se consumieran totalmente con el fin de poder hacer dicho control.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

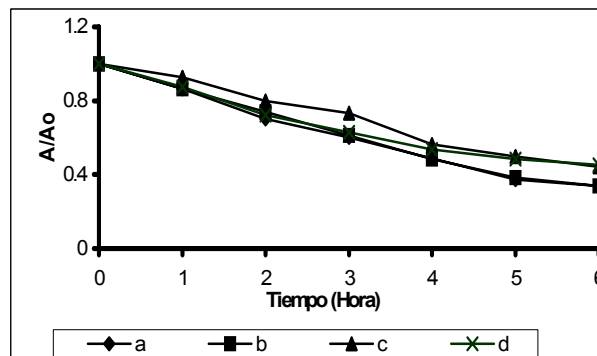
3.1 Sistema foto-Fenton

3.1.1 Efecto del pH

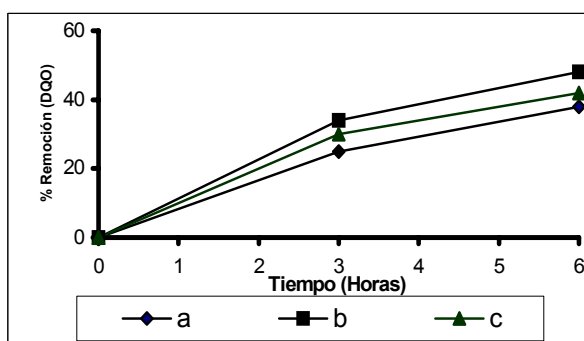
Para establecer el pH óptimo de la fotocatalisis, se realizaron una serie de ensayos a partir de soluciones del blanqueador de 180 ppm, 14 ppm de Fe³⁺ y 400 ppm de H₂O₂. Las soluciones del blanqueador tienen un pH de 8.0 y no se les detectó presencia de hierro, el pH fue ajustado en cada caso. Los resultados obtenidos se presentan en la gráfica 1, que muestra la variación de las absorbancias relativas con el tiempo y en la gráfica 2 que muestra la variación de la DQO con el tiempo; a partir de las cuales, se observa que a pH 2.8 se obtiene la máxima eficiencia en la degradación del compuesto y el máximo grado de mineralización. A pH 2 se observa disminución de la solubilidad del compuesto lo cual debe afectar la eficiencia del proceso. Se ha encontrado que en soluciones ácidas (pH < 3.5) el Fe³⁺ se solvata formando complejos los cuales por fotodisociación producen radicales OH, mientras que a pH superiores, especialmente en condiciones neutras y básicas se precipita como hidróxido[6,12].



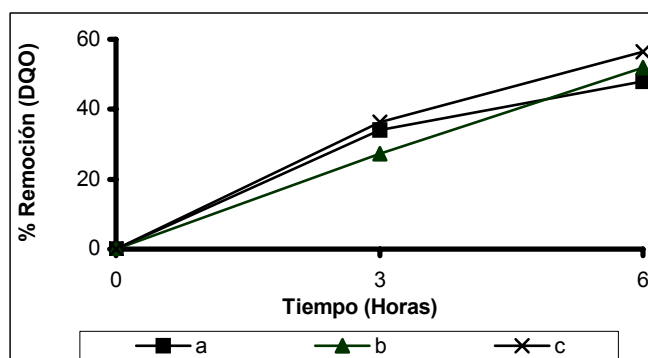
Gráfica 1. Variación de las absorbancias relativas del compuesto con el tiempo de iluminación, para diferentes pH de la solución: a) pH 3,5 (cis), a') pH 3,5 (trans), b) pH 2,8 (cis), b') pH 2,8 (trans), c) pH 2,0 (Cis), c') pH 2,0 (trans).



Gráfica 3. Variación de las absorbancias relativas del isómero cis del compuesto con el tiempo de iluminación, para diferentes concentraciones de Fe³⁺: a) 2 ppm, b) 4 ppm, c) 9 ppm, d) 14 ppm



Gráfica 2. Porcentaje de remoción de la DQO en función del tiempo de iluminación, para diferentes pH de la solución: a) pH 3.5, b) pH 2.8, c) pH 2.0



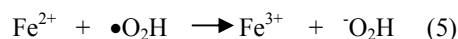
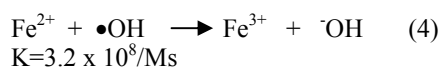
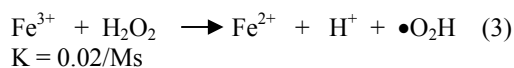
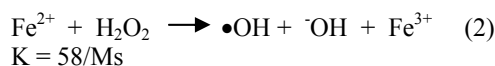
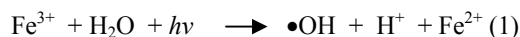
Gráfica 4. Porcentaje de remoción de la DQO en función del tiempo de iluminación, para diferentes concentraciones de Fe³⁺: a) 14 ppm, b) 9 ppm, c) 4 ppm

3.1.2 Efecto de la concentración de Fe³⁺

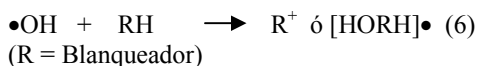
Para establecer la condición óptima de Fe³⁺, se realizaron una serie de ensayos de degradación para soluciones cuyo pH fue ajustado a 2.8, el óptimo previamente establecido, en presencia de 400 ppm de H₂O₂.

En la gráfica 3 se presenta la variación de las absorbancias relativas del isómero cis (276 nm) con el tiempo, observándose que el resultado para la concentración de 2 ppm de Fe³⁺ es similar al obtenido para 4 ppm. Sin embargo, en la gráfica 4 se muestra que la variación de la DQO con el tiempo, es máxima (56%) cuando se utilizan 4 ppm de Fe³⁺. Para el ensayo en que se utilizaron 2.0 ppm de Fe³⁺ no se determinó la DQO, debido a que quedó exceso de H₂O₂ el cual interfiere en esta medición.

De acuerdo con estudios realizados sobre el mecanismo de la reacción de foto-Fenton en procesos fotocatalíticos homogéneos se han establecido las siguientes reacciones [7,10]



$$K = 1.2 \times 10^6 / Ms$$

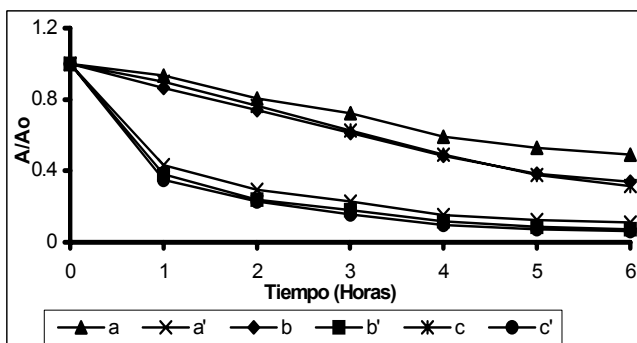


Teniendo en cuenta lo anterior, se puede observar que la eficiencia de la degradación disminuye a concentraciones Fe^{3+} mayores de 4 ppm, esto posiblemente se debe a: a) a la formación de precipitado en la solución durante el tratamiento, lo cual disminuye la eficiencia de la reacción, b) excesiva formación de Fe^{2+} (Ecuación 1 y 3), los cuales pueden competir con el blanqueador en solución por radicales $\bullet OH$ (Ecuación 4), c) La concentración de H_2O_2 puede llegar a ser un factor limitante de la reacción de óxido-reducción (Ecuación 3) cuando está presente una alta concentración de Fe^{3+} . Cuando la concentración de Fe^{3+} es muy pequeña el porcentaje de degradación también es bajo ya que en este caso el Fe^{3+} se comporta como factor limitante en la reacción de foto-Fenton.

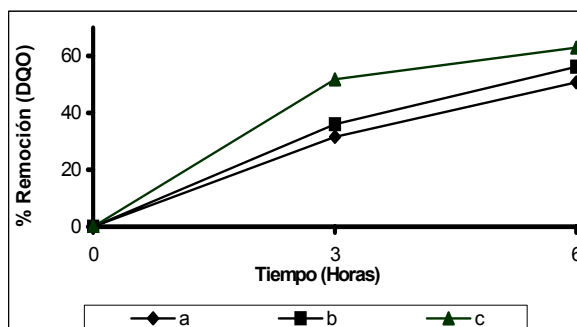
3.1.3 Efecto de la concentración de H_2O_2

En la gráfica 5 se observa un máximo de degradación primaria (72%) para una concentración de H_2O_2 de 500 ppm mientras que al disminuir la concentración de H_2O_2 la eficiencia también disminuye, en este caso el H_2O_2 se convierte en el factor limitante de la reacción. Además en la gráfica 6, que muestra la variación de la DQO durante la fotocatalisis, se observa el máximo grado de mineralización (67%) para 500 ppm de H_2O_2 .

Aunque en ensayos preliminares se había observado la importancia de la luz en el proceso, se hicieron una serie de ensayos de control para las condiciones óptimas previamente establecidas con el fin de comprobar el efecto de la luz UV, el Fe^{3+} , y el peróxido en el proceso fotocatalítico.

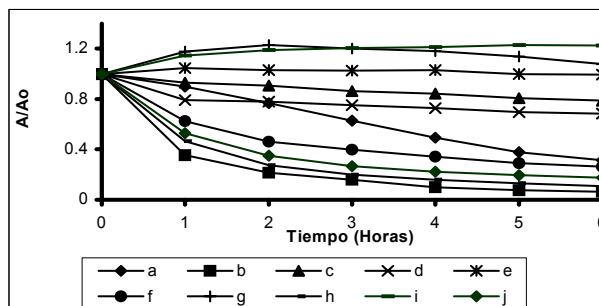


Gráfica 5. Variación de las absorbancias relativas del compuesto en función del tiempo de iluminación, para diferentes concentraciones de H_2O_2 : a) cis y a*) trans 300 ppm, b) cis y b*) trans 400 ppm, c) cis y c*) trans 500 ppm

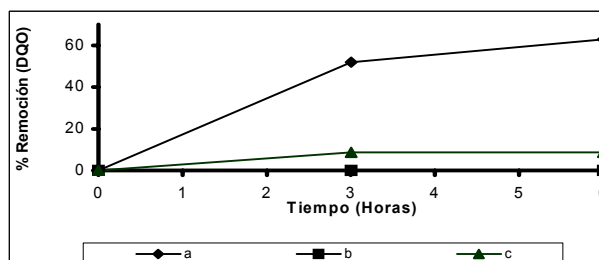


Gráfica 6. Porcentaje de remoción de la DQO en función del tiempo de iluminación para diferentes concentraciones de H_2O_2 : a) 300 ppm, b) 400 ppm, c) 500 ppm

Los resultados de la variación de las absorbancias relativas del compuesto y la remoción de la DQO con el tiempo de iluminación de los diferentes controles y del sistema foto-Fenton, aparecen en las gráficas 7 y 8 respectivamente. Y a partir de las cuales se puede observar que para el ensayo de Fenton (oscuridad/ Fe^{3+}/H_2O_2), se obtiene el menor grado de isomerización respecto a los obtenidos para los otros controles, y se tiene una degradación muy baja comparada con lo obtenido en el sistema foto-Fenton.



Gráfica 7. Comparación del sistema foto-Fenton con los diferentes ensayos de control a) cis y b) trans UV/ H_2O_2/Fe^{3+} , c) cis y d) trans oscuridad/ H_2O_2/Fe^{3+} , e) cis y f) trans UV/ Fe^{3+} , g) cis y h) trans UV/ H_2O_2 , i) cis y j) trans UV, a partir de las variaciones de las absorbancias relativas del compuesto en función del tiempo de iluminación



Gráfica 8. Comparación de la variación del porcentaje de remoción de la DQO en función del tiempo de iluminación del sistema foto-Fenton

sistema foto-Fenton con los diferentes controles del proceso: a) UV/H₂O₂/Fe³⁺, b) UV, c) UV/Fe³⁺.

Para los ensayos con UV y UV/H₂O₂, los grados de isomerización son un poco menores respecto a lo obtenido para el sistema foto-Fenton. No se detecta degradación ni variación en la DQO por efecto la luz UV, mientras que para UV/H₂O₂ se observa degradación después de tres horas de reacción, siendo esta menor a la obtenida por el sistema Fenton. El control UV/Fe³⁺ presenta el menor grado de isomerización de los controles en estudio, pero una degradación mayor que las del control UV/H₂O₂, lo que indica una mayor producción de radicales libres en presencia del Fe³⁺. También se observa que el H₂O₂ tiene un mayor efecto en la isomerización que el Fe³⁺, lo cual puede estar relacionado con la polaridad del solvente [3].

La eficiencia máxima del sistema foto-Fenton (UV/H₂O₂/Fe³⁺), muestra la importancia de la luz en la isomerización al igual que en la degradación; siendo esta última debida a la fotorreducción de Fe³⁺ a Fe²⁺ (Ecuación 1) que produce nuevos radicales •OH, además de los producidos a partir del H₂O₂ y el Fe²⁺ (Ecuación 2).

En general para los ensayos realizados, no se observó una variación apreciable del pH y durante el tiempo de reacción se presentó un incremento en la temperatura de 8 °C (de 22 a 30 °C). El análisis esta referido al isómero *cis* ya que el isómero *trans* es el fluorescente y por su capacidad de adsorción pasa a los materiales a blanquear, y además a que la degradación fotoquímica de blanqueadores ópticos de estructura similar al estudiado es precedida por una reacción de isomerización *trans-cis* [2,11].

4. CONCLUSIONES

Se puede concluir que se obtiene la máxima eficiencia de la degradación del blanqueador estudiado a pH 2.8 y para una concentración de 4 ppm de Fe³⁺ y 500 ppm de H₂O₂. La determinación de DQO define mejor estas condiciones por cuanto se establece el máximo valor de la variación del grado de mineralización de la muestra. En este caso la fotólisis a pH 2.8 únicamente favorece la isomerización, ya que no se detecta cambio en la DQO.

5. AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Tecnológica de Pereira por la financiación del proyecto. A la Dra. Sandra Parra, Dr. César Pulgarín y el profesor Federmán Castro quienes apoyaron este trabajo en diferentes aspectos.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] GANZ, Ch. R., Liebert, Ch., Schulze, J. and Stenby, P. S. Removal of detergent fluorescent whitening agents from wastewater. J. of Water Poll. Control. Fed., 1975, 47(12) 2834-2849
- [2] GRABCHEV, I. Photochemistry of some Polymerizable Fluorescent Brighteners. J. of Photoc. and Photobiol. A: Chem. 2.000,135, 141.
- [3] GRUEN, H. and Gerner, H. Trans-Cis Photoisomerization, Fluorescence, and Relaxation Phenomena of trans-4-Nitro-(dialkylamino)stilbenes and Analogous with a Nonrotatable Amino Group. J. Phys. Chem. 1989, 93, 7144-7152
- [4] KRAMER, J.; Canonica, J.; Hoigne, J. Degradation of Fluorescent Whitening Agent in Sunlit Natural Waters. Environ. Sci. Technol., 1996, 30, 2227-2234.
- [5] LEMEUNE, S., Barbe, J.M., Trichet, A., and Guillard, R. Fluorescent brightener 28 removal by ozonation or advanced oxidation processes (O₃/H₂O₂). Ozone: Sci. Eng. 1997, 19(2), 129-144.
- [6] OLIVEROS, E., Legrini, O., Mohl, M., Muller, T., Braum, A. Industrial waste water treatment: large scale development of a light- enhanced Fenton reaction. Chem. Eng. and Proces. 36(1997) 397-405
- [7] PARRA, S., Sarria, V., Malato, S., Péringier, P., Pulgarín, C. Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon. App. Cat. B: Environ. 2.000, 27, 153-168
- [8] PULGARÍN, C., Invernizzi, M., Parra, S., Sarria, V., Polanía, R., Péringier, P. Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants. Catal. Today (1999), 54, 341-352.
- [9] RACHEL, A; Lavedrine, B, Aguer, J.; Boule, P. Photochemical study of 4,4'-dinitrostilbene-2-2'-disulfonate (DSD) degradation in water. J. of Photoc. and Photobiol. A: Chem. 2002, 15, 137-143.
- [10] SUN, Y.F., Pignatello, J.J. Photochemical-Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV. Environ.Sci. Technol. 1993, 27, 304-310
- [11] WONG-WAH-CHUNG, P.; Mailhot, G.; Bolte, M. 4,4'-dinitrostilbene-2-2'-disulfonate (DSD) behaviour: under irradiation in water: Decrease of its activity as a fluorescent agent. J. of Photoc. and Photobiol. A: Chem. 2001, 138:3: 275-280.

[12] YI-MING, X., Hui-Qing, L. Degradation of the dye X-3B by UV/Fe(III)- generated hydroxyl radicals in aqueous solution. *J. of Photoc. and Photobiol. A: Chem.* 2002, 136, 73-77.

[13] STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, Edit. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, 19th edition. 1995, p 5-15.