

Efecto de la posición de los sustituyentes hidroxilo en la turbidez generada durante la degradación de fenoles

N. Villota*, J. M. Lomas, L. M. Camarero

Dpto. Ingeniería Química y del Medio Ambiente. Universidad del País Vasco UPV/EHU. Nieves Cano, 12. 01006. – Vitoria-Gasteiz. Araba.

natalia.villota@yahoo.es

Resumen

Este trabajo presenta un estudio sobre los cambios de turbidez que experimentan soluciones acuosas de fenol al ser oxidadas. Al operar empleando diferentes tecnologías Fenton, se comprueba que cuando se potencia la reacción de Fenton combinándola con luz UV, se duplica la turbidez generada en el agua, mientras que las ondas de ultrasonidos producen un aumento de turbidez que transcurre lentamente, pero que alcanza intensidades ocho veces superiores. La turbidez muestra una alta dependencia con el pH. La máxima turbidez se genera al operar a pH=2,0, comprobando que a pH=3,0 la generación de turbidez es mínima.

La dosificación de 4,0 mol H₂O₂/mol fenol correspondería a la relación estequiométrica que conduce a la producción de especies precursoras de turbidez, donde el ácido mucónico sería una especie que en disolución generaría elevada turbidez en función de su isomería. Se comprueba que la turbidez no es un parámetro al que las especies contribuyen de forma aditiva, sino que las interacciones que tienen lugar entre las especies presentes en disolución, potencian sus valores individuales de turbidez.

Analizando el mecanismo de degradación de fenol, se comprueba que los compuestos meta-sustituídos (resorcinol) aportan elevada turbidez en el agua. La presencia de moléculas de naturaleza polar (ácido mucónico) presentarían las características estructurales necesarias para que el resorcinol actúe como un clip entre dos ácidos carboxílicos estableciendo enlaces de hidrógeno direccionales. Esta reacción podría generar un aducto en proporción 2:2. La similitud encontrada entre la turbidez y la presencia de dihidroxibenzoquinona permitiría considerar la posibilidad de formación de enlaces por puente de hidrógeno con los ácidos carboxílicos (aducto 1:2). La disposición estructural de este tipo de estructuras supramoleculares obstaculizaría el paso de la luz a través del agua, generando elevada turbidez en el agua.

Palabras Clave: Ácido mucónico, fenol, reactivo Fenton, resorcinol, turbidez.

Introducción

Este trabajo presenta un estudio de la turbidez que se genera en las aguas que contienen contaminantes de naturaleza orgánica cuando son degradados empleando Procesos de Oxidación Química Avanzada (POAs). Se han analizado contaminantes fenólicos, considerando el fenol como compuesto modelo del estudio, debido a la elevada turbidez y color que adquieren las aguas que lo contienen cuando es oxidado (Mijangos et al. 2006; Villota et al. 2014; Villota et al. 2015). El interés de analizar esta serie de parámetros de naturaleza organoléptica reside en su importancia a la hora de determinar la calidad del agua tratada, debido a que son parámetros restringidos por la legislación ambiental, y contemplados dentro de la Directiva Marco del agua.

Los POAs considerados están basados en la reacción de Fenton, donde se va a analizar los efectos que pueden ocasionar en la turbidez la intensificación del tratamiento mediante el empleo de luz UV o de ondas de ultrasonidos. En este punto, es fundamental analizar la sinergia que pueda tener en el sistema la presencia de especies de naturaleza inorgánica añadidas en forma de catalizador, y oxidante al proceso, con la materia orgánica contaminante que contiene el agua a tratar. De este modo, el estudio presentado va a permitir analizar la naturaleza de las especies responsables de generar turbidez en el agua, diferenciándolas de aquellas especies que aportan color. La turbidez será generada por moléculas cuya estructura molecular ofrezca un obstáculo al paso de la luz, mientras que el color será generado por moléculas que posean grupos cromóforos en su estructura interna. En base a este planteamiento, se ha realizado un estudio para identificar y analizar los intermedios de degradación de fenol (Devlin and Harris 1984) que generan turbidez y justificar su estructura molecular en base a las observaciones realizadas.

El estudio realizado analiza la posición que ocupan los grupos hidroxilo sustituidos en los anillos de benceno, en base a la turbidez que genera la molécula. La posición de los sustituyentes en orto, meta y para, determina el ángulo de enlace que pueden establecer al interaccionar con otras moléculas presentes en el sistema. En general, la sustitución en para, induce a que las uniones con otras moléculas sean frontales, formando por ejemplo, compuestos tipo quinhidrona (Song et al. 2005). La sustitución en orto, permite establecer uniones con iones, formando por ejemplo, complejos metálicos (Yamahara et al. 2002; Hynes and O'Coinceanainn 2004); mientras que la sustitución en meta induce un mayor ángulo de enlace, permitiendo establecer enlaces de hidrógeno con moléculas que contengan en su estructura, por ejemplo, grupos carboxílicos.

Materiales y Métodos

Los ensayos experimentales se han realizado oxidando soluciones acuosas de fenol (C_6H_6O Panreac, 99%) con un catalizador de hierro ($FeSO_4 \cdot 2H_2O$, Panreac 80%) y peróxido de hidrógeno como oxidante (H_2O_2 , Foret 30%). Estos reactivos se mezclan en un reactor equipado con una lámpara de mercurio de 150W (TQ-150, Heraeus) insertada en una vaina de cuarzo refrigerada. La mezcla de reacción se homogeneiza mediante agitación magnética a 500 rpm. La temperatura se estabiliza empleando un baño termostático calorifugado de 1150 watts (Selecta Frigiterm-10). La turbidez se analiza con un medidor nefelométrico (2100Qis Hach). La concentración de especies orgánicas se analiza empleando un cromatógrafo líquido de alta resolución acoplado a un espectrofotómetro UV/Vis (Agilent Technologies 1200 Series).

Resultados y Discusión

En la Figura 1a se muestran los cambios de turbidez que experimentan las soluciones de fenol al ser oxidadas empleando diferentes Tecnologías Fenton. Los resultados obtenidos al llevar a cabo las reacciones con reactivo Fenton y foto-Fenton muestran una tendencia similar, donde la turbidez aumenta durante los 5 primeros minutos de la reacción hasta alcanzar un valor máximo ($NTU_{Fenton}=2,83$; $NTU_{foto-Fenton}=5,54$). A continuación, la turbidez se degrada lentamente hasta alcanzar el estado estacionario. Al emplear el tratamiento foto-Fenton se genera una turbidez máxima que es del orden al doble de turbidez que se genera al emplear el reactivo Fenton. Esta diferencia de resultados puede estar justificada por el empleo de la luz UV, ya que se trata de un agente que ejerce una gran influencia sobre las especies de hierro presentes en el sistema. En particular, la presencia de iones férricos y sus especies combinadas en forma de hidróxidos son agentes que potencian la turbidez del agua.

Por otro lado, destaca la formación de turbidez al degradar soluciones acuosas de fenol empleando la acción del reactivo Fenton potenciada por el efecto de las ondas de ultrasonidos. En esta reacción la turbidez del agua oxidada aumenta lentamente durante los primeros 80 min de reacción hasta alcanzar valores máximos de turbidez de $NTU_{sono-Fenton}=23,4$, es decir, del orden a 8 veces superior a la turbidez generada al emplear el reactivo Fenton. Este hecho permite concluir que las ondas de ultrasonidos son agentes que activan la formación de especies que potencian la turbidez en las aguas.

En la Figura 1b se muestran los cambios de turbidez que experimentan las soluciones acuosas de fenol oxidadas mediante un tratamiento foto-Fenton, operando bajo diferentes valores de pH. La formación de turbidez en las aguas oxidadas muestra una alta dependencia con el pH de operación. Por ello, para realizar un estudio correcto de esta variable, resulta imprescindible controlar el pH al que se llevan a cabo los ensayos durante todo el transcurso de la reacción. Dada la complejidad del sistema de reacción generado en el medio, el análisis de los resultados requiere considerar, por un lado, la limitación que ejerce el propio pH en las reacciones que tienen lugar entre las especies de hierro y de peróxido de hidrógeno para generar radicales, y por otro, la reacción de precipitación del hierro, que vendría dada por el diagrama de especiación del Fe^{+3} and $Fe(OH)_3$.

Al llevar a cabo los experimentos dentro de un rango de operación entre $pH=2,0-3,0$, la turbidez muestra la evolución de un intermedio de reacción, de modo que, su intensidad va aumentando durante los primeros minutos de la reacción, hasta alcanzar un valor de máximo que depende del pH al que se ha llevado a cabo la oxidación. Posteriormente, la turbidez se degrada lentamente con el tiempo hasta alcanzar el estado estacionario. Cabe destacar, que el mayor grado de turbidez que muestran las aguas dentro del intervalo de operación estudiado, se observa al operar a valores de $pH=2,0$. Dicha intensidad va disminuyendo con el aumento de pH, de modo que, al operar con valores del orden a $pH=3,0$, la generación de turbidez es la mínima observada.

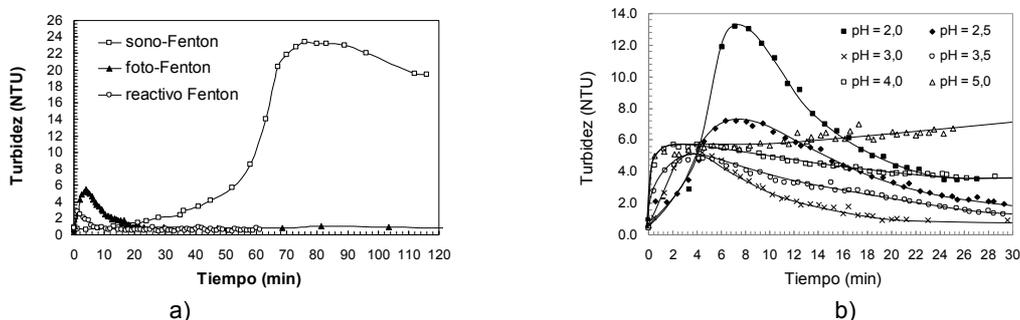


Figura 1.a) Cambios de turbidez durante la oxidación de fenol empleando diferentes tecnologías Fenton ($C_0=100,0$ mg/L, $pH=3,0$, $R=14,0$ mol H_2O_2 /mol C_6H_6O , $H_2O_2=15,0$ mM, $Fe=20,0$ mg/L, $T=25,0^\circ C$). **b)** Efecto del pH en los cambios de turbidez durante la oxidación de fenol con reactivo foto-Fenton ($C_0=100,0$ mg/L, $R=14,0$ mol H_2O_2 /mol C_6H_6O , $H_2O_2=15,0$ mM, $Fe=20,0$ mg/L, $T=25,0^\circ C$).

En la Figura 2a se muestran los resultados obtenidos al llevar a cabo ensayos de oxidación mediante el empleo de diferentes relaciones de oxidante ($R=0-14,0$ mol oxidante/mol fenol). Tal y como se puede comprobar, la turbidez presenta un valor máximo al operar con relaciones molares del orden a $R=4,0$.

Esta relación conduce a la formación del ácido mucónico, por lo que se trataría de una especie que en disolución generase elevada turbidez. Para interpretar las interacciones responsables de la generación de turbidez, que tendrían lugar entre el ácido mucónico y los intermedios de degradación de fenol, se han llevado a cabo ensayos de oxidación considerando las vías de degradación de fenol a través de especies orto, meta y para sustituidas. Los resultados obtenidos permiten comprobar que únicamente al oxidar anillos de benceno meta-sustituidos se generan elevados niveles de turbidez.

En la Figura 2b se muestran las cinéticas de turbidez de disoluciones de 100,0 mg/L de resorcinol al oxidarlas empleando diferentes dosificaciones de catalizador (Fe=0-50,0 mg/L). Los resultados permiten comprobar que la máxima turbidez se genera al emplear dosificaciones iniciales de 20,0 mg/L de iones ferrosos en el tratamiento. A pesar de que las disoluciones acuosas de resorcinol presentan valores de turbidez muy bajos, la oxidación del resorcinol transcurre a través de especies inductoras de elevados niveles de turbidez. Parece ser, que el ácido mucónico al tratarse de una molécula polar, presentaría las características necesarias para establecer enlaces por puente de hidrógeno con los dos grupos hidroxilo sustituidos en posición meta en el anillo de benceno. Este tipo de interacciones conduciría a la formación de aductos en proporción 2:2.

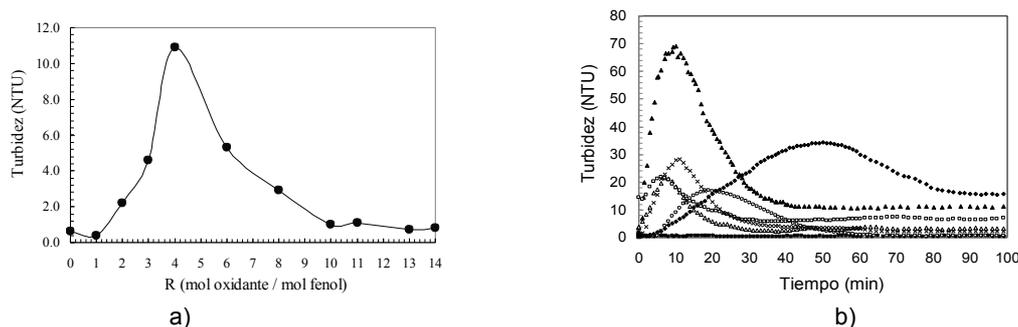


Figura 2.a) Efecto de la dosificación de oxidante en la turbidez de las muestras oxidadas en el estado estacionario ($C_o=100,0$ mg/L, $pH=3,0$, $Fe=20,0$ mg/L, $T=25,0^\circ C$). **b)** Cambios de turbidez durante la oxidación de resorcinol ($C_o=100,0$ mg/L, $R=14,0$ mol H_2O_2 /mol C_6H_6O , $H_2O_2=15,0$ mM, $T=25,0^\circ C$, $Fe=$ ● 0 mg/L, ○ 10,0 mg/L, ◆ 15,0 mg/L, ▲ 20,0 mg/L, △ 25,0 mg/L, △ 30,0 mg/L, □ 40,0 mg/L, ■ 50,0 mg/L).

Conclusiones

Los resultados del estudio permiten comprobar que cuando se potencia la reacción de Fenton combinándola con luz UV, se duplica la turbidez generada en el agua, mientras que el empleo de ondas de ultrasonidos produce un aumento de turbidez que transcurre lentamente, alcanzando intensidades ocho veces superiores. Por otro lado, la turbidez muestra una alta dependencia con el pH. Por ello, resulta imprescindible su control durante toda la reacción. La máxima turbidez se genera al operar a $pH=2,0$, comprobando que disminuye con el pH, de modo que, a valores de $pH=3,0$ la generación de turbidez es mínima.

Los compuestos meta-sustituidos (resorcinol) generan elevada turbidez en el agua. La presencia de moléculas de naturaleza polar (ácido mucónico) presentarían las características estructurales necesarias para que el resorcinol actúe como un clip entre dos ácido carboxílicos estableciendo enlaces de hidrógeno direccionales, que generarían un aducto en proporción 2:2. Por otro lado, se observa cierta similitud entre la turbidez y la presencia de dihidroxibenzoquinona. Esta molécula presenta una estructura que permitiría establecer enlaces por puente de hidrógeno con los ácidos carboxílicos en proporción 1:2. Este tipo de estructuras supramoleculares presentarían propiedades de elevado peso molecular y robustez que obstaculizaría el paso de la luz a través del agua, generando elevada turbidez.

Referencias

- Devlin H.P., Harris I.J. (1984) Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen. *Ind Eng Chem Fundam* 23, 387-392.
- Hynes M.J., O'Coinceanainn M. (2004) The kinetics and mechanism of reactions of iron(III) with caffeic acid, chlorogenic acid, sinapic acid, ferulic acid and naringin. *J Inorg Biochem* 98, 1457-1464.
- Mijangos F., Varona F., Villota N. (2006) Changes in solution color during phenol oxidation by Fenton reagent. *Environ Sci Technol* 40, 5538-5543.
- Song Y., Xie J., Shu H., Zhao G., Lva X., Caic H. (2005) Density-functional theory and ab initio Hartree-Fork studies on the structural parameters and chemical activity of the free radicals generated by benzoquinone and hydroquinone. *Bioorg. Medicinal Chem* 13, 5658-5667.
- Villota N., Camarero L.M., Lomas J.M., Pérez J. (2014) Changes of turbidity during the phenol oxidation by photo-Fenton treatment. *Environ Sci Pollut Res* 21(21), 12208-16.
- Villota N., Camarero L.M., Lomas J.M., Pérez-Arce J. (2015) The role of iron species on the turbidity of oxidized phenol solutions in a photo-Fenton system. *Environ Technol* 5, 1-9.
- Yamahara R., Ogo S., Masuda H., Watanabe Y. (2002) (Catecholato)iron(III) complexes: structural and functional models for the catechol-bound iron(III) form of catechol dioxygenases. *J Inorg Biochem* 88, 284-294.