

## DEGRADACIÓN DE NITROFENOLES EN SOLUCIÓN ACUOSA CON PERSULFATO TÉRMICAMENTE ACTIVADO

### NITROPHENOLS DEGRADATION IN AQUEOUS SOLUTION BY THERMAL ACTIVATION OF PERSULFATE

FELICIA MABEL DÍAZ CUBILLA<sup>1,2</sup>; MARCELA VANESA MARTIN<sup>1</sup>; PAULA ISABEL VILLABRILLE<sup>3</sup>;  
JANINA ALEJANDRA ROSSO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Asunción, Campus Universitario, San Lorenzo, Paraguay.

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, I.N.I.F.T.A., Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Diagonal 113 y 64 (CP.1900). La Plata, Argentina.

<sup>3</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas, C.I.N.D.E.C.A., Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Calle 47 N° 257 La Plata, Argentina.

E-mail: mabydiaz17@gmail.com; marcemartin84@gmail.com; pvillabrille@yahoo.com; janinarosso@gmail.com

**Resumen:** Los compuestos fenólicos son considerados como desechos peligrosos liberados al ambiente acuático por industrias tales como siderúrgicas, petroquímicas y farmacéuticas. En este trabajo se propone una alternativa para la degradación de nitrofenoles en aguas contaminadas mediante Métodos de Oxidación Avanzados, basadas en la utilización de persulfato de sodio (PS) como oxidante. Se estudió la degradación de nitrofenoles: 2-nitrofenol, 4-nitrofenol y el 2,4-dinitrofenol, en solución acuosa, a través de la activación térmica del PS. En nuestras condiciones experimentales se logró la degradación total de los nitrofenoles estudiados en 45 minutos. Sin embargo los valores de Carbono Orgánico Total (COT) llegaron a  $84 \pm 3\%$  a los 180 minutos, demostrando que la mineralización fue buena pero no total. Se propuso un mecanismo de reacción para los nitrofenoles con radicales sulfato ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ), similar al publicado para fenol.

**Palabras clave:** Nitrofenoles - Métodos de Oxidación Avanzados – Persulfato – Agua - Degradación.

**Abstract:** Phenolic compounds are considered hazardous waste released into the environment by industries such as steel, petrochemicals and pharmaceuticals. Here, we propose the degradation of nitrophenols in aqueous solutions by Advanced Oxidation Technologies by the use of sodium persulfate (PS) as an oxidant.

Degradation of nitrophenols (2-nitrophenol, 4-nitrophenol and 2,4-dinitrophenol) in aqueous solution, by thermal activation of PS was studied. In our experimental conditions, total degradation of nitrophenols was achieved in 45 minutes. However, Total Organic Carbon (TOC) values reached  $84 \pm 3\%$  after 180 minutes, showing that mineralization was high but not complete. A reaction mechanism of sulfate ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) radicals with nitrophenols was proposed.

**Key words:** Nitrophenols - Advanced Oxidation Methods – Persulfate – Degradation - Water.

## INTRODUCCIÓN

La presencia de los fenoles en el ambiente está relacionada con acciones naturales como la descomposición de materia orgánica, pero principalmente con el aporte antropogénico, fundamentalmente de carácter agrícola e industrial (Camacho Campos 2006).

Los compuestos fenólicos son muy difíciles de remover con los tratamientos convencionales. Si un efluente que contiene fenoles es sometido a la cloración, los derivados fenólicos clorados pueden cambiar el olor y el sabor del agua, lo que no necesari-

amente será percibido en la planta de tratamiento, pero sí puede manifestarse en las conexiones domiciliarias (Barrenechea M. 2004).

La mayoría de los llamados Métodos de Oxidación Avanzada (MOA), puede aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Los MOA se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la es-

estructura química de los contaminantes (Domènech, *et al.*, 2001).

Existen varios oxidantes que se pueden utilizar en la degradación de contaminantes, entre ellos el anión persulfato (PS). La activación del persulfato de sodio posee el potencial de destruir in situ, contaminantes orgánicos comúnmente presentes en el suelo y aguas subterráneas incluyendo metanos clorados, etanos, etenos y ácido tricloroacético (Mora *et al.*, 2011). Estas propiedades, junto con un manejo seguro y alta solubilidad del persulfato en agua hacen de él un excelente aditivo para el tratamiento de residuos (Mora *et al.*, 2011).

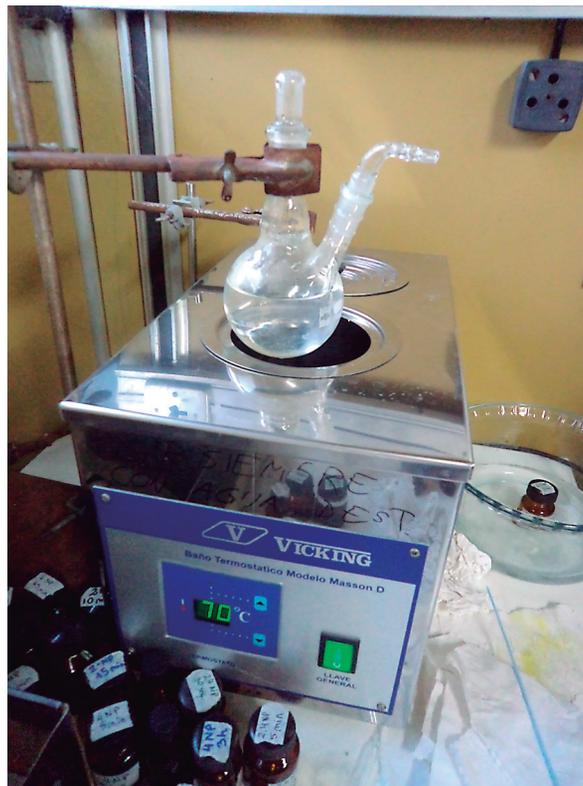
El anión persulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ,  $E^0 = 2,01 V$ ) es un oxidante fuerte, que puede utilizarse para generar un oxidante más fuerte, conocido como radical anión sulfato ( $SO_4^{\cdot-}$ ,  $E^0 = 2,43 V$ ) (Huie, *et al.*, 1991). La generación de radicales aniones sulfato ( $SO_4^{\cdot-}$ ), a partir del anión persulfato, requiere la activación térmica (Mora *et al.*, 2009), fotoquímica (Herrmann 2007) o vía metales de transición (Anipsitakis and Dionysiou 2004), mostradas en las reacciones 1, 2 y 3. Estas propiedades, junto con un manejo seguro y la alta solubilidad del persulfato en agua hacen de él un excelente aditivo para el tratamiento de residuos (Mora *et al.*, 2011).



En general, las velocidades de degradación aumentan con la temperatura y la concentración del oxidante, y son afectadas también, por la composición de la matriz, la presencia de iones carbonato y el pH (García E. *et al.*, 2009).

## MATERIALES Y MÉTODOS

Los experimentos se realizaron en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), La Plata - Argentina. Se estudió la



**Figura 1.** Reactor y baño termostático utilizado para ensayos con nitrofenoles.

degradación de 2-nitrofenol (2N), 4-nitrofenol (4N) y 2,4-dinitrofenol (2,4DN) en solución acuosa.

La concentración inicial de los analitos a degradar fue de  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , se utilizó PS como oxidante en concentración inicial de  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Se trabajó a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , con un volumen total de 250 mL. Estas condiciones se eligieron en base al estudio de degradación de fenol publicado en (Mora *et al.* 2011).

Se utilizó un reactor de vidrio Pyrex y baño termostático Vicking, modelo Masson D (Fig. 1). Se comenzó con un volumen inicial de agua bidestilada (AB) de 230 mL, se llevó a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , una vez alcanzada dicha temperatura se agregó 10 mL de solución de PS  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  y 10 mL de solución madre  $25 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  del respectivo nitrofenol.

Para todos los casos se ensayó un blanco conteniendo solo el analito, en ausencia de oxidante. Para estos ensayos, el reactor se cargó con 240 mL de AB, se llevó a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  y posteriormente se

agregó 10 mL de solución madre  $25 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  del nitrofenol en estudio.

Se tomaron muestras de 5 mL a intervalos regulares (entre 0,5 a 180 minutos). Las muestras fueron colocadas en un baño de agua fría con hielo, inmediatamente después de ser extraídas del reactor para detener la degradación térmica y luego guardadas en el freezer. Antes de realizar las determinaciones de pH, concentración de analito y Carbono Orgánico Total (COT), se dejó que las muestras alcancen temperatura ambiente.

Para la determinación del pH se utilizó un electrodo de vidrio y pH-metro marca Consort model C830 y para la calibración se utilizaron dos buffers de pH 4 y 7.

La determinación de contenido de carbono orgánico total se realizó con un equipo Shimadzu TOC-5000<sup>a</sup>, a partir de las soluciones y las muestras acuosas de nitrofenoles, luego de ser filtradas por membrana de celulosa de  $0,45 \mu\text{m}$ .

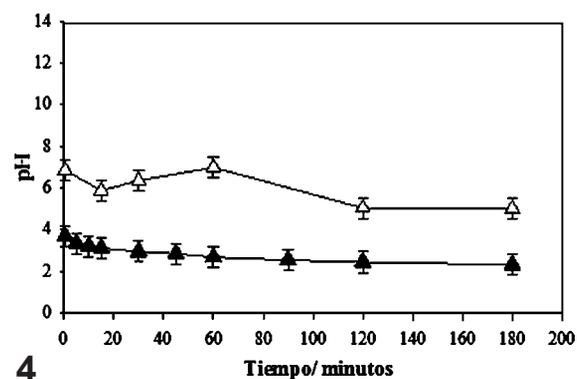
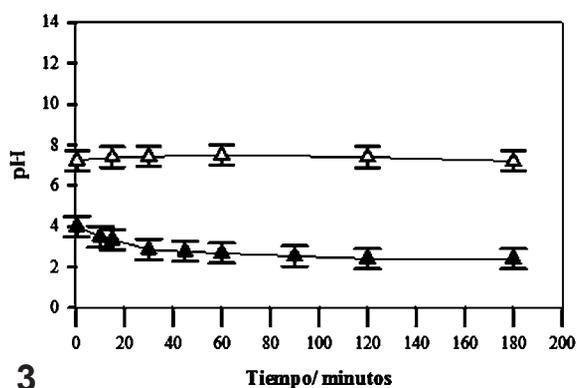
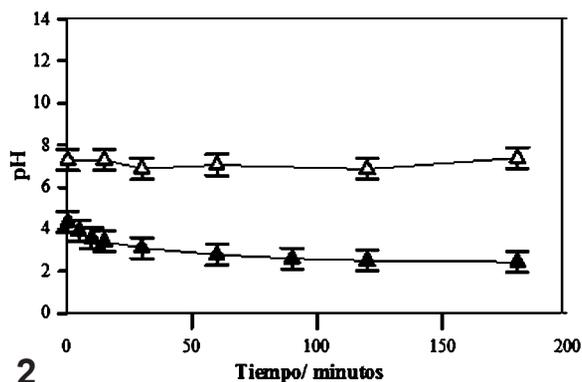
Para la calibración se utilizaron cuatro soluciones de biftalato de potasio de concentración conocida de 10, 5, 2, 1 ppm, preparadas por pesada.

Para las medidas de concentración de nitrofenoles se utilizó un equipo Hewlett-Packard HPLC modelo 1050 (Ti series) con detector de longitud de onda múltiple, inyección automática y una columna C18 Restek Pinnacle II (tamaño de partícula de  $5 \mu\text{m}$ ,  $2,1 \text{ mm}$  de diámetro interno y  $250 \text{ mm}$  de longitud).

Las muestras se inyectaron luego de ser filtradas por membrana de celulosa de  $0,45 \mu\text{m}$ , como eluyente se utilizó una mezcla de  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{PO}_4$  (50/50/0.1), previamente sonicada durante 20 minutos. Las condiciones cromatográficas fueron: flujo constante de  $0,3 \text{ mL}/\text{min}$ , volumen de inyección igual a  $15 \mu\text{L}$ , tiempo de corrida 8 minutos, longitud de onda a  $200 \text{ nm}$ . Las medidas se realizaron por comparaciones de áreas entre las muestras y los patrones respectivos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se estudió la degradación del 2-nitrofenol (2N), 4-nitrofenol (4N) y 2,4-dinitrofenol (2,4DN), iniciada por el radical anión sulfato ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ), con una concentración inicial de PS de  $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  a  $70^\circ \text{C}$ .



Figuras 2-4. Evolución del pH para el sistema a  $70^\circ \text{C}$ , sin tratamiento ( $\Delta$ ) y con tratamiento con PS ( $\blacktriangle$ ). 2) Con 2-nitrofenol. 3) Con 4-nitrofenol. 4) Con 2,4-dinitrofenol.

La variación en los valores de pH para los ensayos con 2N, 4N y 2,4DN se presentan en las Figuras 2, 3 y 4, respectivamente.

En los casos del 2N y del 4N, los valores de pH en los ensayos blanco oscilan alrededor de  $7.3 \pm 0.1$ , no mostrando variaciones hasta los 180 minutos. Para el 2,4DN se obtuvo un valor inicial

promedio de  $6.9 \pm 0.1$  llegando a  $5.0 \pm 0.1$  a los 180 minutos.

Sin embargo, los valores iniciales de pH para las muestras tratadas con PS son más bajos e iguales para todos los ensayos ( $4,0 \pm 0,3$ ). Se ha observado el mismo efecto en muestras de  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoroto-

lueno tratadas con PS (Rosso *et al.*, 1999), donde el pH inicial de las soluciones de PS es de alrededor de 2,5 debido al contenido de ácido incorporado por este anión.

A lo largo del tratamiento, el pH disminuye hasta llegar a  $2,4 \pm 0,1$  a los 180 minutos en todos los casos. Para ensayos de degradación de fenol con PS (Mora *et al.*, 2011) se informaron comportamientos similares, y se propuso un mecanismo de reacción que implica la formación de  $H^+$ .

Los resultados de la evolución del COT y de la concentración de 2N, 4N y 2,4DN en los ensayos blancos y en el tratamiento con PS se muestran en las Figuras 5, 6 y 7, respectivamente.

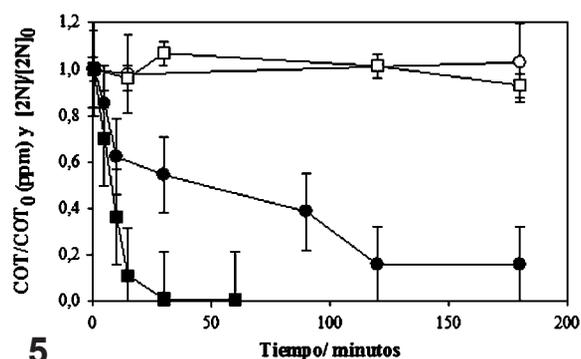
Para las muestras blanco (sin tratamiento con PS), se observa que las medidas de concentración y contenido de COT, prácticamente no varían en el transcurso del tiempo. Esta observación indica que el tratamiento térmico, sin oxidante no afecta a los nitrofenoles estudiados.

En las muestras tratadas con PS, los tres contaminantes se degradaron completamente a los 45 minutos, en tanto que los valores de COT disminuyeron más lentamente alcanzando  $84 \pm 3$  % de mineralización a los 180 minutos, indicando que la mineralización es muy buena, aunque no total.

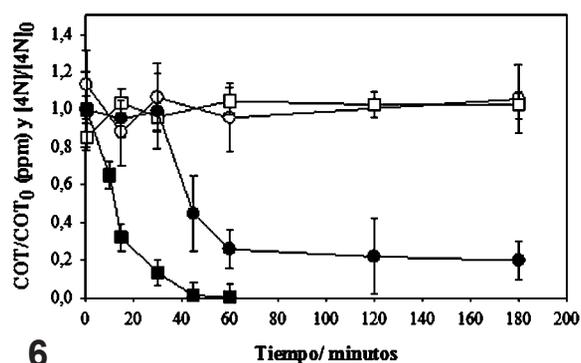
Se ha informado un comportamiento similar para el estudio de degradación de fenol. Se sabe que el PS en solución acuosa a  $70^\circ C$  se activa y genera el radical anión sulfato ( $SO_4^{\cdot-}$ ). Los radicales  $SO_4^{\cdot-}$ , por ataque al anillo aromático, degradan al fenol (Mora *et al.*, 2011). La disminución de la concentración de los nitrofenoles observada en las figuras previas se puede explicar en base al ataque del radical  $SO_4^{\cdot-}$ , de manera análoga a la reacción con el fenol.

Por otra parte, la disminución más lenta observada para los valores de COT se asocia con la formación de intermediarios de degradación de los nitrofenoles estudiados. Estos intermediarios sufren reacciones posteriores que, en algunos casos, conducen a la mineralización ( $CO_2$  y  $H_2O$ ) y la consecuente disminución del valor de COT.

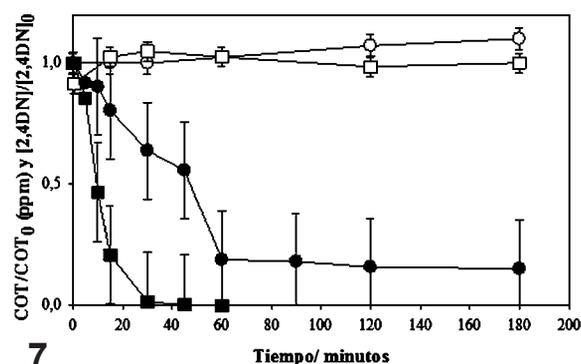
Se ha propuesto un mecanismo de reacción donde el radical  $SO_4^{\cdot-}$  ataca al anillo aromático del



5

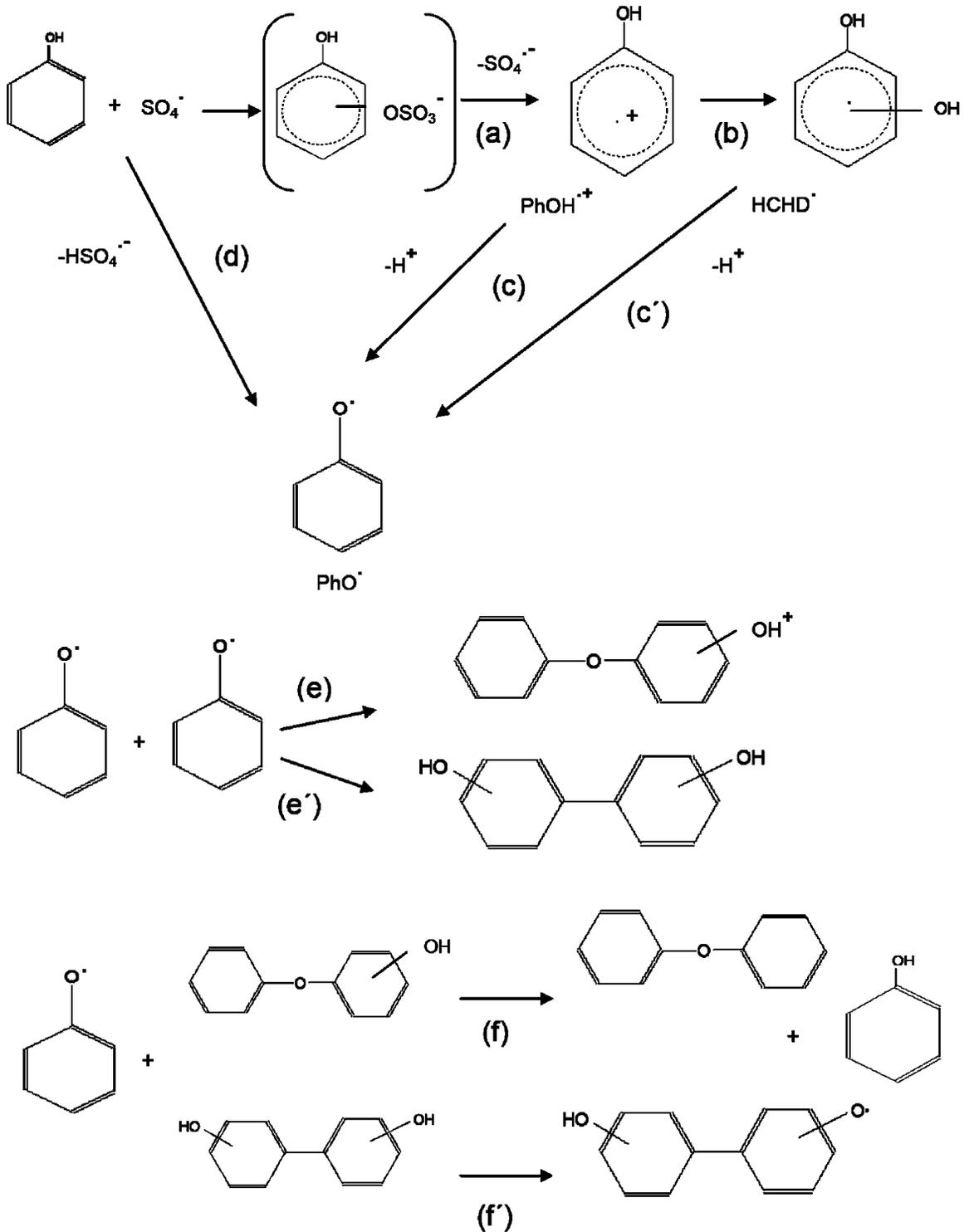


6



7

**Figuras 5-7)** Ensayos con cada X compuesto:  $[X]_0=1.10^{-4}$  M,  $[PS]_0=1.10^{-2}$  M. Evolución temporal de  $[X]/[X]_0$  blanco ( $\square$ ), tratamiento ( $\blacksquare$ ), y de  $COT/COT_0$  blanco ( $\circ$ ) y tratamiento ( $\bullet$ ).  $COT_0 = 7$  ppmC. **5)** Ensayos con 2-nitrofenol (2N). **6)** Ensayos con 4-nitrofenol (4N). **7)** Ensayos con 2,4-dinitrofenol (2,4DN).



**Figura 8** Esquema del mecanismo propuesto para la degradación del fenol en solución acuosa, iniciada por el radical anión sulfato a 70 °C, adaptado de (Mora *et al.*, 2011).

fenol generando distintos radicales orgánicos intermediarios (Figura 8). En el mismo, se plantea el ataque al anillo aromático por adición/eliminación del anión sulfato generando el radical anión  $\text{PhOH}^+$  (reacción a). Posteriormente se produce la adición/eliminación de  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$  para producir el radical dihidroxiciclohexadienilo HCHD (reacción b). La generación del radical  $\text{PhO}^\cdot$ , puede ocurrir a través de varias vías, eliminación de  $\text{HSO}_4^-$  (reacción d), eliminación de  $\text{H}^+$  a partir de  $\text{PhOH}^+$  y de HCHD (reacción c y c').

Como puede observarse, este mecanismo postula la formación de varios compuestos orgánicos y la liberación de  $\text{H}^+$  que puede asociarse con la disminución del pH.

En este trabajo se utilizaron concentraciones iniciales de cada nitrofenol de  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  y siempre la concentración de PS fue  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , a  $70^\circ\text{C}$ . El tiempo de degradación de estos compuestos fue de 45 minutos aproximadamente. Comparando con los ensayos de degradación del fenol en las mismas condiciones experimentales reportado en (Mora *et al.* 2011), el tiempo requerido para la desaparición de los nitrofenoles es mayor que el requerido para el fenol (15 minutos). Esto puede explicarse en base al carácter del grupo nitro ( $-\text{NO}_2$ ) en un anillo aromático, que actúa como desactivante fuerte, ante un ataque de los radicales  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  (Wade 2004).

En base a los resultados obtenidos y la relación estructural de los contaminantes se postula un mecanismo similar al descrito para el fenol a  $70^\circ\text{C}$ . La confirmación del mecanismo requeriría la realización de ensayos adicionales, que evidencien los intermediarios propuestos.

### CONCLUSIONES

Se ha estudiado la degradación del 2-nitrofenol, 4-nitrofenol y 2,4-dinitrofenol en solución acuosa, mediante la activación térmica del persulfato. Se determinaron los tiempos de degradación y porcentajes de mineralización. En todos los casos se ensayaron sistemas control y tratamiento.

En nuestras condiciones experimentales se logró la degradación total de los nitrofenoles estudiados en 45 minutos. Sin embargo los valores de COT

llegaron a  $84 \pm 3 \%$  a los 180 minutos, demostrando que la mineralización fue buena pero no total.

### RECOMENDACIONES

Este método es eficiente para la degradación de nitrofenoles y podría utilizarse para la descontaminación de efluentes que los contenga. Posiblemente también sea aplicable a otros compuestos fenólicos. La determinación de los intermedios y productos de reacción en estos sistemas podría verificar el mecanismo de reacción propuesto.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar sus agradecimientos a CONICET (Argentina), INIFTA (La Plata, Argentina) y CONACyT (Paraguay), por la financiación de esta investigación.

### LITERATURA CITADA

- ANIPSITAKIS, G.P.; DIONYSIOU, D.D. 2004. Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination. *Appl. Catal. B Environ.* 54:155–163. [accessed 2014 May 26]. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337304003698>
- DOMÈNECH, X.; JARDIM, W.F.; LITTER, M.I. 2001. Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes. In: Blesa MA, editor. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. La Plata, Argentina: Gráfica 12 y 50.
- GARCÍA EINSCHLAG, F.; MORA, V.C.; CARLOS, L.; VERCHER, R.; AMAT, A.M. 2009. Métodos Térmicos y Fotoquímicos. In: *Procesos químicos y Fotoquímicos ambientalmente benignos para la degradación de efluentes acuosos industriales*. Alcoy. España.
- HERRMANN, H. 2007. On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of  $\text{O}^-/\text{OH}$ ,  $\text{SO}_x^-$  and  $\text{Cl}$  in aqueous solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9:3935–3964. [accessed 2014 May 25]. <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2007/cp/b618565g>
- HUIE, R.E.; CLIFTON, C.L.; NETA, P. 1991. Elec-

- tron transfer reaction rates and equilibria of the carbonate and sulfate radical anions. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part C Radiat. Phys. Chem.* 38:477–481. [accessed 2014 May 25]. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135901979190065A>
- MORA, V.C.; ROSSO, J.A.; CARRILLO, L.E.; ROUX, G.; MÁRTIRE, D.O.; GONZALEZ, M.C. 2009. Thermally activated peroxydisulfate in the presence of additives: A clean method for the degradation of pollutants. *Chemosphere* 75:1405–1409. [accessed 2014 May 26]. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653509002227>
- MORA, V.C.; ROSSO, J.A.; MÁRTIRE, D.O.; GONZALEZ, M.C. 2011. Phenol depletion by thermally activated peroxydisulfate at 70°C. *Chemosphere* 84:1270–1275.
- ROSSO, J.A.; ALLEGRETTI, P.E.; MÁRTIRE, D.O.; GONZÁLEZ, M.E. 1999 Nov. Reaction of sulfate and phosphate radicals with  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotoluene. *J. Chem. Soc.*:205–210.
- RUÍZ MUÑOZ, G. 2010. Fotólisis Homogénea de 2-,3-,4-Nitrofenol. [Doctoral]. Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química: CARLOS III DE MADRID.
- WADE, L.G.J. 2004. *Química Orgánica*. 5ta ed. México: McGraw Hill/Interamericana Editores, S.A. DE CV.