

Afinidad

REVISTA DE QUIMICA TEORICA Y APLICADA
EDITADA POR LA ASOCIACION DE QUIMICOS DEL INSTITUTO QUIMICO DE SARRIA

Influencia del oxígeno disuelto, peróxido de hidrógeno y sales de hierro en la fotodescomposición de piridina

por Alberto Ibarz, Santiago Esplugas y José Costa
Departamento de Química Técnica. Facultad de Química. Universidad de Barcelona.

Influencia del oxígeno disuelto, peróxido de hidrógeno y sales de hierro en la fotodescomposición de piridina

por Alberto Ibarz, Santiago Esplugas y José Costa
Departamento de Química Técnica. Facultad de Química. Universidad de Barcelona.

Influence of the dissolved oxygen, hydrogen peroxide and iron salts in the pyridine photodecomposition

Influència de l'oxigen dissolt, peròxid d'hidrògen i sals de ferro en la fotodescomposició de piridina

Recibido: 19-I-1984

Versión definitiva: 13-VII-1984

RESUMEN

En este trabajo se estudia la influencia del oxígeno disuelto, agua oxigenada y sales de hierro (II y III) sobre la fotodescomposición de piridina en solución acuosa para distintos valores de la acidez del medio. Mientras que la presencia de oxígeno disuelto aumenta la velocidad de fotodescomposición, tanto el agua oxigenada como las sales de hierro la disminuyen.

SUMMARY

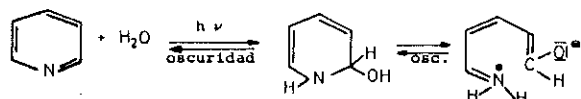
In this work it is studied the influence of the dissolved oxygen, hydrogen peroxide and iron salts (II and III) in the pyridine photodecomposition in aqueous solution for different values of the medium acidity. Whilst the presence of the dissolved oxygen increases the photodecomposition speed, the hydrogen peroxide as well as the iron salts reduce it.

RESUM

En aquest treball s'estudia la influència de l'oxigen dissolt, aigua oxigenada i sals de ferro (II i III) sobre la fotodescomposició de piridina en solució aquosa per a diferents valors de l'acidesa del medi. Mentre que la presència d'oxigen dissolt augmenta la velocitat de descomposició, tant l'aigua oxigenada com les sals de ferro la fan disminuir.

1.- INTRODUCCION

La piridina, en solución acuosa, al ser expuesta a los efectos de la radiación ultravioleta, adiciona una molécula de agua para dar una hidroxí-enamina, no aislable⁽¹⁾:



esta hidroxí-enamina, que en la oscuridad regenera piridina, puede producir otros fotoproductos, dependiendo de la acidez del medio^(1,2).

En medio fuertemente ácido o básico se observa que la hidroxí-enamina pierde el nitrógeno en forma de amoníaco, dando irreversiblemente aldehído glutacónico.

En un trabajo anterior⁽²⁾ se estudió el efecto del pH sobre la descomposición fotoquímica de piridina en solución acuosa. Se observó que la piridina se degradaba más fácilmente si el pH del medio era ácido, obteniéndose un menor grado de fotodescomposición al aumentar el valor del pH.

En este trabajo se estudia el efecto que produce el oxígeno disuelto sobre la fotodescomposición de piridina, así como la influencia de la presencia de agua oxigenada y sales de Fe(II) y Fe(III) sobre dicha descomposición fotoquímica.

2.- ESTUDIO EXPERIMENTAL

El estudio se ha llevado a cabo en un fotorreactor anular de mezcla perfecta, y tanto la instalación como las condiciones de trabajo han sido descritas en trabajos anteriores^(2,3).

Se han realizado una serie de experimentos, en los que se han irradiado soluciones acuosas de piridina de concentración inicial aproximada de $3,75 \cdot 10^{-4} M$, a diferentes valores de acidez del medio (pH = 2, 5, 7, 10 y 12).

Las tablas 1, 2, 3, 4 y 5 muestran los resultados de estas series experimentales, en las que se puede observar la variación de la concentración de piridina con el tiempo de irradiación.

En la primera columna de estas tablas se presentan los resultados obtenidos utilizando soluciones acuosas de piridina, en las que la concentración de oxígeno disuelto era la normal en el agua a temperatura ambiente (6,5 a 7 ppm). La segunda y tercera columnas corresponden a soluciones en que la concentración de oxígeno disuelto es prácticamente nula, y a soluciones saturadas de él, respectivamente.

La irradiación de soluciones acuosas de piridina en presencia de H_2O_2 , con una concentración de $9,7 \cdot 10^{-5} M$, se halla recogida en la columna cuarta de dichas tablas. Mientras que las columnas quinta y sexta presentan la influencia de las sales de Fe(II) y Fe(III), de concentración $4 \cdot 10^{-4} M$, sobre la fotodescomposición de piridina.

La saturación en oxígeno se logró haciendo borbotear continuamente una corriente de oxígeno en el seno de dichas soluciones. Para la obtención de las disoluciones libres de oxígeno se hizo borbotear de forma continua una corriente de nitrógeno con un contenido en oxígeno inferior a 2 ppm.

TABLA I

Irradiación de soluciones acuosas de piridina a pH = 2

tiempo (min.)	C.10 ⁴ (mol/l)					
	PIRIDINA	PIRIDINA con N ₂	PIRIDINA con O ₂	PIRIDINA con H ₂ O ₂	PIRIDINA con Fe(II)	PIRIDINA con Fe(III)
0	3.76	3.69	3.71	3.68	3.72	3.75
10	3.54	3.51	3.60	3.61	3.60	3.59
20	3.32	3.35	3.18	3.52	3.51	3.40
30	2.94	3.20	2.96	3.42	3.29	3.24
40	2.68	3.04	2.70	3.33	3.16	3.04
50	2.45	2.91	2.38	3.24	3.02	2.86
60	2.22	2.77	2.11	3.14	2.92	2.68
70	2.11	2.64	1.87	3.07	2.83	2.52
80	1.81	2.50	1.64	2.92	2.64	2.37
90	1.60	2.38	1.44	2.90	2.54	2.19
100	1.47	2.26	1.23	2.82	2.41	2.05
110	1.25	2.17	1.04	2.78	2.30	1.93
120	1.09	2.03	0.90	2.68	2.20	1.77

TABLA II

Irradiación de soluciones acuosas de piridina a pH = 5

tiempo (min.)	C.10 ⁴ (mol/l)					
	PIRIDINA	PIRIDINA con N ₂	PIRIDINA con O ₂	PIRIDINA con H ₂ O ₂	PIRIDINA con Fe(II)	PIRIDINA con Fe(III)
0	3.79	3.79	3.96	3.61	3.57	3.87
10	3.55	3.63	3.59	3.51	3.49	3.70
20	3.24	3.45	3.17	3.41	3.31	3.49
30	2.93	3.28	2.97	3.30	3.14	3.29
40	2.69	3.18	2.75	3.19	2.98	3.07
50	2.40	2.98	2.45	3.09	2.82	2.90
60	2.17	2.81	2.13	3.01	2.67	2.71
70	1.97	2.67	1.85	2.90	2.53	2.54
80	1.74	2.55	1.61	2.83	2.40	2.36
90	1.56	2.41	1.39	2.75	2.26	2.21
100	1.39	2.27	1.20	2.65	2.14	2.06
110	1.24	2.17	1.02	2.57	2.02	1.92
120	1.11	2.04	0.83	2.49	1.92	1.77

TABLA III

Irradiación de soluciones acuosas de piridina a pH = 7

tiempo (min.)	C.10 ⁴ (mol/l)					
	PIRIDINA	PIRIDINA con N ₂	PIRIDINA con O ₂	PIRIDINA con H ₂ O ₂	PIRIDINA con Fe(II)	PIRIDINA con Fe(III)
0	3.64	3.66	3.70	3.74	3.69	3.73
10	3.39	3.54	3.39	3.54	3.46	3.59
20	3.07	3.36	3.04	3.45	3.25	3.31
30	2.81	3.21	2.77	3.34	3.08	3.13
40	2.56	3.07	2.49	3.26	2.92	2.95
50	2.31	2.95	2.32	3.17	2.78	2.78
60	2.18	2.84	2.10	3.07	2.63	2.60
70	1.97	2.73	1.91	3.02	2.51	2.48
80	1.84	2.63	1.71	2.95	2.40	2.36
90	1.69	2.57	1.57	2.88	2.31	2.23
100	1.62	2.48	1.43	2.82	2.20	2.17
110	1.48	2.39	1.30	2.76	2.13	2.04
120	1.38	2.35	1.17	2.68	2.04	1.95

TABLA IV

Irradiación de soluciones acuosas de piridina a pH = 10

tiempo (min.)	C.10 ⁴ (mol/l)					
	PIRIDINA	PIRIDINA con N ₂	PIRIDINA con O ₂	PIRIDINA con H ₂ O ₂	PIRIDINA con Fe(II)	PIRIDINA con Fe(III)
0	3.62	3.71	3.66	3.69	3.58	3.68
10	3.41	3.52	3.41	3.59	3.43	3.50
20	3.26	3.39	3.15	3.50	3.25	3.35
30	—	3.23	2.96	3.39	3.16	3.21
40	2.77	3.14	2.79	3.30	3.02	3.05
50	2.56	3.01	2.63	3.24	2.90	2.97
60	2.39	2.89	2.48	3.18	2.81	2.84
70	2.21	2.80	2.31	—	2.73	2.69
80	2.05	2.71	2.13	3.12	2.61	2.56
90	1.93	2.61	1.99	3.04	2.52	2.46
100	1.82	2.55	1.91	2.96	2.43	2.35
110	1.71	2.48	1.79	2.86	2.35	2.26
120	1.62	2.39	1.68	2.83	2.28	2.17

TABLA V

Irradiación de soluciones acuosas de piridina a pH = 12

tiempo (min.)	C.10 ⁴ (mol/l)					
	PIRIDINA	PIRIDINA con N ₂	PIRIDINA con O ₂	PIRIDINA con H ₂ O ₂	PIRIDINA con Fe(II)	PIRIDINA con Fe(III)
0	3.76	3.65	3.60	3.93	3.61	3.63
10	3.52	3.53	3.43	3.92	3.46	3.49
20	3.31	3.38	3.24	3.77	3.32	3.37
30	3.13	3.26	3.04	3.63	3.22	3.24
40	3.00	3.16	2.88	3.52	3.11	3.13
50	2.91	3.08	2.79	3.45	3.01	3.06
60	2.74	2.97	2.64	3.39	2.88	2.99
70	2.66	2.89	2.55	3.35	2.81	2.95
80	2.57	2.79	2.46	3.29	2.75	2.88
90	2.49	2.73	2.37	3.22	2.69	2.81
100	2.46	2.65	2.34	3.20	2.66	2.75
110	2.40	2.55	2.21	3.15	2.57	2.69
120	2.33	2.50	—	3.13	2.55	2.65

3.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1.- Influencia del oxígeno disuelto

Al comparar los resultados obtenidos en las tres columnas de las tablas anteriores, se observa que se obtiene una mayor fotodescomposición en los casos en los que se utilizan soluciones saturadas de oxígeno disuelto, mientras que si se trabaja con soluciones en las que la concentración de oxígeno disuelto es prácticamente nula, el grado de fotodescomposición es mucho menor.

En principio el oxígeno disuelto no debería afectar a la descomposición fotoquímica de piridina, pero, como ya indican algunos investigadores⁽¹⁾, sí puede tener influencia sobre los intermedios de reacción, acelerando su descomposición, y de este modo aumentar el grado de fotodescomposición de piridina.

Como, en realidad, se ha comprobado que la presencia de oxígeno disuelto acelera la fotodescomposición de piridina, cabe pensar que, efectivamente, el oxígeno influya en las reacciones

de descomposición del intermedio formado en el proceso primario de fotohidratación. Es decir, que la hidroxí-enamina formada al irradiar piridina en solución acuosa, desaparece más rápidamente del medio en presencia de oxígeno.

Al comparar las columnas primera y tercera se observa que la diferencia en la fotodescomposición es pequeña. Esto se explica, ya que las soluciones preparadas utilizando agua a temperatura ambiente contenían de 6,5 a 7 ppm de oxígeno disuelto, mientras que las saturadas contenían de 8 a 9 ppm a la temperatura de trabajo. Esta pequeña diferencia, en la concentración de oxígeno disuelto, hace que también lo sea el grado de fotodescomposición.

3.2.- Influencia de la presencia de agua oxigenada

Debido a la influencia positiva del oxígeno disuelto, en la descomposición fotoquímica de piridina, cabe pensar que el H₂O₂ activará dicha fotodescomposición. Además, debe tenerse en cuenta que el agua oxigenada se emplea usualmente como un

agente oxidante que, junto con la radiación, ayuda a degradar sustancias refractarias contenidas en agua residuales^(4, 5, 6). Sin embargo, de los resultados obtenidos en el presente trabajo, al comparar las columnas primera y cuarta de las tablas anteriores, se observa que, si en la solución de piridina se halla presente el H₂O₂, el grado de fotodescomposición es menor. Esto se explica al solaparse la banda de adsorción del H₂O₂^(6, 7) con la de la piridina. Esto hace que el H₂O₂ también absorba radiación, resultando la fotólisis del agua oxigenada una reacción competitiva con la degradación fotoquímica de piridina. Con lo cual la presencia de H₂O₂ ejerce un efecto de apantallamiento sobre la fotodescomposición de piridina.

3.3.- Influencia de la presencia de sales de hierro

En muchos casos en que la degradación de algún contaminante es difícil de lograr, se utilizan los llamados fotosensibilizadores. La fotosensibilización es el proceso por el cual tiene lugar una alteración fotoquímica o fotofísica en una entidad molecular como resultado de una absorción inicial de radiación por otra entidad molecular denominada fotosensibilizador.

Tanto las sales de Fe(II) como de Fe(III) se emplean frecuentemente como fotosensibilizadores de muchas reacciones fotoquímicas^(4, 5, 8).

Al observar las columnas quinta y sexta de las tablas anteriores y compararlas con la primera, se aprecia que el efecto producido por estas sales es la de disminuir la velocidad de fotodescomposición. Esta disminución de la fotodegradación de piridina se puede explicar considerando que estas sales absorben la radiación, pero no transfieren su energía acumulada a la piridina.

Por tanto las sales de Fe(II) y Fe(III) no se pueden utilizar como fotosensibilizadores en la descomposición fotoquímica de piridina, sino que, por el contrario, su presencia actúa como filtros internos de la radiación.

4.- CONCLUSIONES

Para los distintos pH estudiados se observa que, en todos ellos, se obtiene una mayor conversión si las soluciones se encuentran saturadas de oxígeno disuelto.

En todos los casos estudiados se obtienen conversiones mayores cuando el pH del medio es ácido, concordando con lo expuesto en un trabajo anterior⁽²⁾ y los resultados obtenidos por otros autores^(1, 4).

Cuando en las soluciones se halla presente H₂O₂ la fotodegradación de piridina es la menor obtenida para cada pH estudiado, debido al efecto de apantallamiento que ejerce el agua oxigenada sobre la fotodescomposición.

5.- BIBLIOGRAFIA

- (1). Jousset-Dudien, J. y Pereyre, J., Bull. Soc. Chim. Fr., **8**, 2619 (1969)
- (2). Ibarz, A., Esplugas, S. y Costa, J., *Afinidad* **42**, (397), 265-269 (1985)
- (3). Costa, J. y Esplugas, S., *Ingeniería Química*, **101**, 123 (1977)
- (4). Milyayeva, N.M., Linnik, P.N. y Memordruk, A.A., *Ukr. Khim. Zh.*, **43**, 1022 (1977)
- (5). Koubek, E., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **14** (3), 348 (1975)
- (6). Legan, R.W., *Chemical Engineering*, **89** (2), 95 (1982)
- (7). Calvert, J.G. y Pitts, J.N. Jr., *Photochemistry*, Wiley, New York (1966)
- (8). Matsuura, T. y Smith, J.M., *Ind. Eng., Chem. Fundam.*, **9** (2), 252 (1970)