

Afinidad

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

Influencia del pH 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 pH 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 pH in the photodecomposition of pyridine

Influència del pH a la descomposició de piridina

Recibido: 3-XI-1983

Versión definitiva: 13-II-1984

RESUMEN

En este trabajo se realiza un estudio sobre la descomposición fotoquímica de piridina en solución acuosa. Se presenta un mecanismo de dicha fotodescomposición, viendo la influencia de la acidez del medio para diferentes valores de pH.

SUMMARY

In this work, a study of the photochemical decomposition of pyridine in aqueous solution is carried out. A mechanism of such a photodecomposition is presented, in view of the influence of the acidity of the medium for diverse pH values.

RESUM

En aquest treball es fa un estudi sobre la descomposició fotoquímica de piridina en solució aquosa. Es presenta un mecanisme d'aquesta fotodescomposició, i es veu la influència de l'acidesa del medi per a diferents valors del pH.

1.— INTRODUCCION

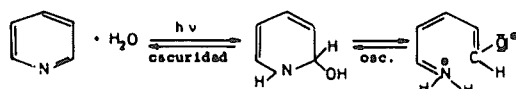
En los últimos años ha habido un gran interés por el tratamiento de aguas residuales, observándose la existencia de algunos compuestos que resultan muy difíciles o prácticamente imposibles de eliminar mediante un tratamiento biológico convencional^{(1),(2),(3),(4),(5),(6),(7),(8),(9),(10)}.

Uno de estos compuestos es la piridina, la cual es un disolvente utilizado en varios procesos orgánicos, y que aparece fundamentalmente en las aguas residuales de industrias químicas de colorantes y anilinas, plantas de gas, etc.⁽¹¹⁾. El problema del tratamiento biológico reside en la dificultad de romper el anillo piridínico. Debido a lo cual se ha pensado estudiar la acción de la radiación ultravioleta como un nuevo método de purificación de aguas residuales que contengan piridina. El efecto inicial de la radiación es la rotura del anillo piridínico. Una vez logrado esto se puede seguir la descomposición por vía fotoquímica o bien por un tratamiento convencional.

1.1.— Descomposición fotoquímica de piridina

Los productos que se forman cuando se descompone fotoquímicamente la piridina, en solución acuosa, dependen de la acidez del medio^{(12),(13),(14)}.

La piridina por acción de la radiación adiciona una molécula de agua para dar una hidroxi-enamina (P₃₆₅), no aislable, que presenta una fuerte banda de absorción a 365 nm. Este fotoproducto obtenido regenera piridina en la oscuridad:

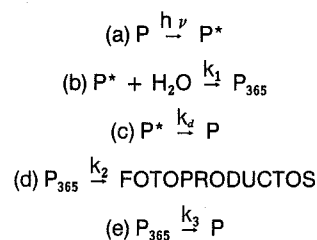


Sin embargo en medio fuertemente ácido o básico se descompone perdiendo una molécula de amoníaco.

Si el pH del medio es ácido se obtiene como producto final el aldehído glutacónico, con una banda de absorción a 306 nm.

En el caso que el pH sea básico se obtiene un fotoproducto que absorbe a 360 nm, y es el conjugado ácido-base del aldehído glutacónico.

Debido a todo ello se puede suponer que la fotodescomposición de piridina ocurre según el mecanismo siguiente:



en el que P representa la piridina, P₃₆₅ la hidroxi-enamina y P* el estado excitado de la piridina.

Aplicando la hipótesis de estado pseudoestacionario para P* se tiene:

$$C_{p^*} = \frac{\sum \mu_{\lambda} I_{\lambda}}{k_1 + k_d} \quad (1)$$

siendo C_{p*} la concentración de la piridina activada. Al sustituir este valor en las ecuaciones de velocidad de generación de piridina e hidroxi-enamina se tiene:

$$\frac{dC_p}{dt} = - \sum_{\lambda} K \cdot \mu_{\lambda} \cdot I_{\lambda} + k_3 C_H \quad (2)$$

$$\frac{dC_H}{dt} = \sum_{\lambda} K \cdot \mu_{\lambda} \cdot I_{\lambda} - (k_2 + k_3) C_H \quad (3)$$

en las que C_p y C_H son las concentraciones de piridina e hidroxi-enamina respectivamente, y $K = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$.

En el caso que el pH del medio sea fuertemente ácido P_{365} desaparece instantáneamente formando un nuevo fotoproducto⁽¹⁴⁾, y además se ha comprobado que su concentración es nula a lo largo de todo el experimento. Debido a lo cual, en este caso, no aparecerá la etapa (e) en el mecanismo de reacción; con lo que la velocidad de generación de piridina será:

$$\frac{dC_p}{dt} = - \sum_{\lambda} K \cdot \mu_{\lambda} \cdot I_{\lambda} \quad (4)$$

1.2.— Rendimiento cuántico global

Se define el rendimiento cuántico global del proceso como:

$$\Phi = \frac{- \frac{dC_p}{dt}}{\sum_{\lambda} \mu_{\lambda} I_{\lambda}} \quad (5)$$

Por tanto en el caso que el pH del medio sea fuertemente ácido el rendimiento cuántico global coincide con la constante global de fotodescomposición de piridina:

$$\Phi = K$$

2.— DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

En un trabajo anterior se ha descrito la instalación⁽¹⁵⁾ en la que se han efectuado los experimentos, en ella el fotorreactor es del tipo anular de mezcla perfecta, y aunque análogo al descrito en dicho trabajo, sus dimensiones son diferentes. Así, el fotorreactor anular utilizado tiene de radio interno $R_1 = 3,0$ cm. y de externo $R_0 = 9,7$ cm., siendo su altura $L = 6,2$ cm.

El análisis de las muestras se ha llevado a cabo espectrofotométricamente, ajustando la longitud de onda a 255 nm para conocer la absorbancia de la piridina, y a 365 nm para obtener la de la hidroxi-enamina. La concentración de esta última se obtiene, tal como indican otros autores⁽¹⁶⁾, calculando previamente el coeficiente de extinción molar de dicho fotoproducto.

En todas las series experimentales se toma como tiempo inicial una vez que la lámpara llega al estado estacionario, de ahí que inicialmente aparezca un valor no nulo de la concentración inicial de hidroxi-enamina.

3.— RESULTADOS Y DISCUSION

3.1.— Actinometría

Antes de realizar cualquier trabajo experimental es preciso efectuar un calibrado del fotorreactor que permita conocer la intensidad de radiación en la pared interna del mismo o la potencia real de la lámpara. La fotodescomposición de ácido oxálico en presencia de sales de uranilo es una reacción actinométrica que permite calcular dicha intensidad^{(17), (18)}.

Se ha realizado una serie de experimentos, operando en continuo, en los que se han irradiado soluciones acuosas de ácido oxálico 0,05 M y nitrato de uranilo 0,001 M. Con los datos experimentales se representa gráficamente los valores de la conversión X , frente al tiempo de residencia θ_r (Figura 1). Dichos datos se ajustan, por el método de los

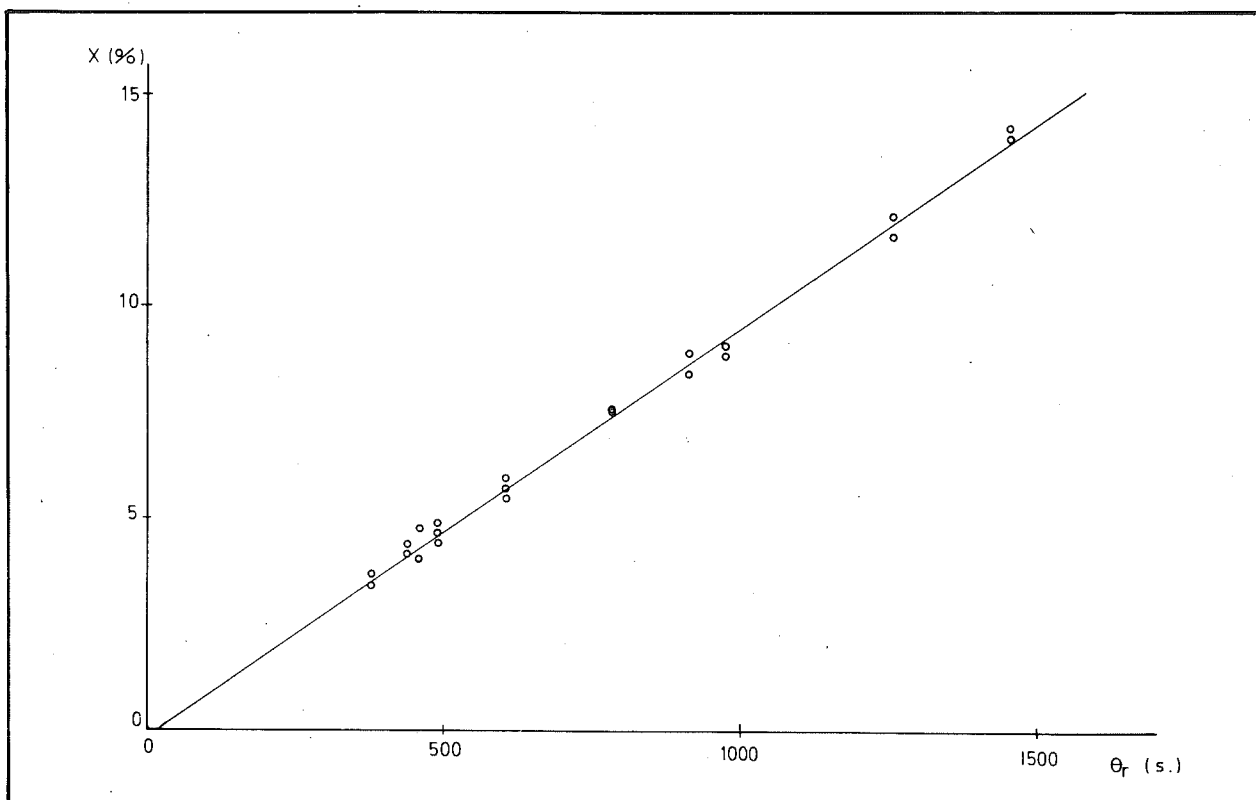


Figura 1: Actinometría.

TABLA I

Resultados de la actinometría

PENDIENTE	$(9,59 \pm 0,28) \cdot 10^{-5}$
ORDENADA ORIGEN	$(-1,14 \pm 2,36) \cdot 10^{-3}$
COEFICIENTE REGRESION	0,9988

mínimos cuadrados ponderados, a una recta, resultando tanto el ajuste como los estimados de la pendiente y ordenada en el origen significativos en un 95%.

En la tabla I se muestran los valores obtenidos en el ajuste. Se observa que el intervalo de confianza de la ordenada en el origen incluye a éste.

Si se adopta un modelo de radiación lineal esférico^{(19), (20), (21)}, a partir del valor de la pendiente obtenida, por un proceso de cálculo complejo⁽²²⁾ se obtiene que la energía emitida por unidad de longitud de la lámpara es:

$$S_L = 5,89 \cdot 10^{-6} \text{ einstein/cm} \cdot \text{s}$$

con lo que el perfil de intensidad de radiación en la pared interna del fotoreactor es:

$$I_w = 1,56 \cdot 10^{-7} \left[\tan^{-1} \left(\frac{6,2 - z}{3} \right) + \tan^{-1} \left(\frac{z}{3} \right) \right] \text{ einstein/cm}^2 \cdot \text{s}$$

en la que z es la coordenada axial expresada en cm.

3.2.— Cinética de fotodescomposición de piridina

El estudio de la descomposición fotoquímica de piridina en solución acuosa se ha realizado operando en discontinuo. Tal como se ha indicado anteriormente la cinética depende de la acidez del medio, por lo que se realizará separadamente su estudio.

3.2.1.— Fotodescomposición para pH fuertemente ácido

Al introducir la expresión de la velocidad de reacción (ecuación 4) en la del balance de materias, operando en discontinuo, se obtiene:

$$V \frac{dC_P}{dt} = -K_e \cdot C_P \cdot K_e \quad (6)$$

siendo:

$$K_e = \frac{S_L}{2} \sum_x \epsilon_x \frac{W_x}{W} \int_0^z \int_{R_1}^{R_0} \int_{-z}^{z-z} \frac{\exp(-\mu_x x)}{r^2 + z'^2} r dz' dr \quad (7)$$

en la que x es el camino óptico, definido por:

$$x = (r - R_1) \frac{(r^2 - z'^2)^{1/2}}{r} \quad (8)$$

siendo, además, ϵ_x y μ_x el coeficiente de extinción molar y la absorbancia del reactante respectivamente, a la longitud de onda λ , S_L la energía emitida por unidad de longitud de la lámpara, y W_x/W la fracción de energía luminosa emitida por la lámpara correspondiente a la longitud de onda λ .

Con estos datos y mediante un programa por ordenador⁽²²⁾ se obtiene la variación de K_e con la concentración. En la figura 2 se muestra esta variación para distintos valores de pH.

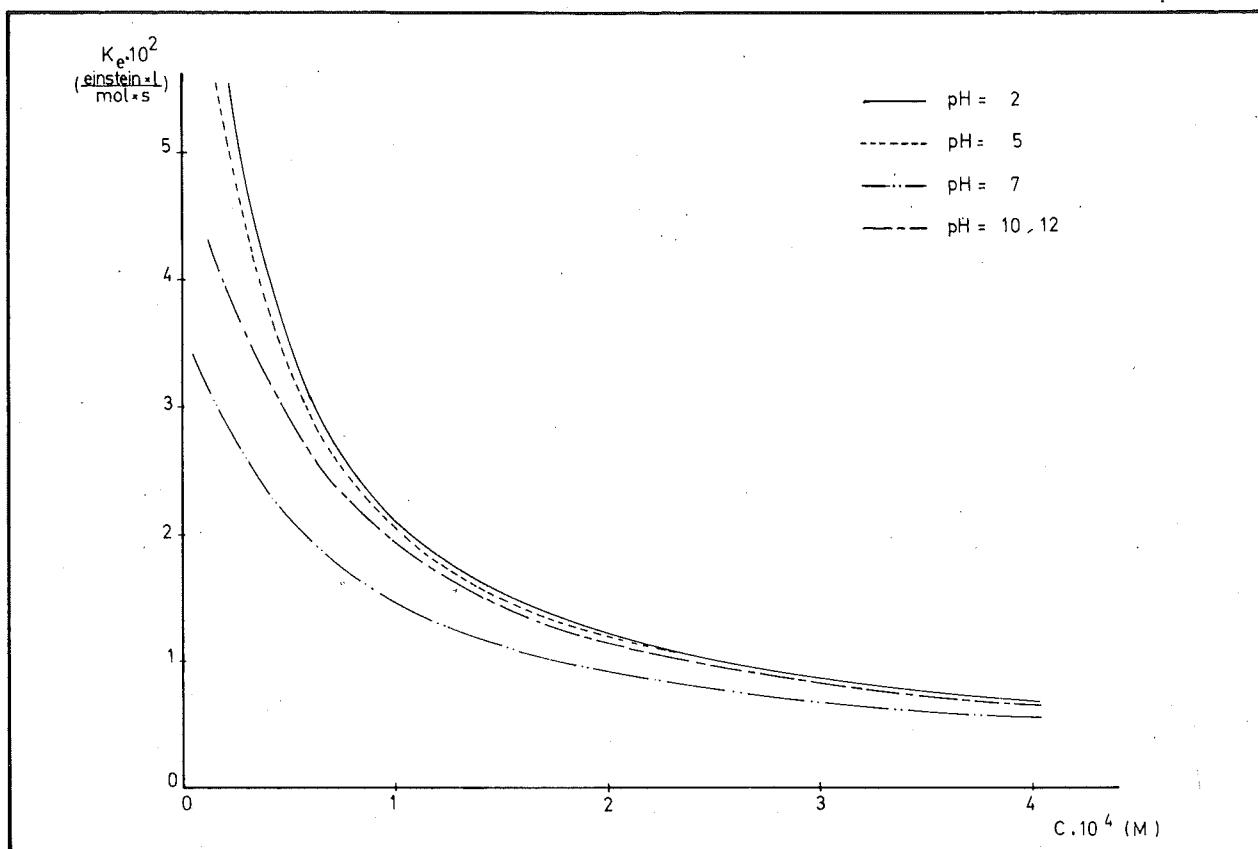


Figura 2: Variación de la función K_e con la concentración de piridina para diferentes pH.

Para el intervalo de concentraciones en que K_s es prácticamente constante, la ecuación 6 se puede integrar, tomando un valor medio de K_s , resultando:

$$V \ln \left(\frac{C_{po}}{C_p} \right) = K \cdot (K_s)_m \cdot t \quad (9)$$

En esta ecuación al representar los diferentes valores del primer miembro frente a los tiempos de irradiación, t , se obtiene una recta de pendiente $K \cdot (K_s)_m$. Con lo que conociendo el valor de $(K_s)_m$ se puede calcular el valor de K . Para determinar esta constante se han efectuado dos series experimentales. En una primera, se ha irradiado una solución acuosa a pH = 2, con una concentración inicial en piridina de $2,36 \cdot 10^{-4}$ M. En la segunda se ha partido de una solución de igual acidez, pero con una concentración inicial en piridina de $3,54 \cdot 10^{-4}$ M. En la tabla II se muestra como varía la concentración de piridina, en cada una de dichas series, con el tiempo de irradiación.

TABLA II

Irradiación de soluciones acuosas de piridina a pH = 2

tiempo de irradiación (s)	$C_p \cdot 10^4$ (mol/l)	
0	2,36	3,54
600	2,07	3,32
1200	1,80	2,94
1800	1,55	2,68
2400	1,36	2,45
3000	1,12	2,22

Estos datos se han ajustado por el método de mínimos cuadrados a una recta, según la ecuación 9, aplicando el test de t-Student para la obtención de los límites de confianza. Los resultados se hallan recogidos en la tabla III.

TABLA III

Ajuste ecuación 9

	$C_0 = 2,36 \cdot 10^{-4}$ M	$C_0 = 3,54 \cdot 10^{-4}$ M
PENDIENTE	$(3,938 \pm 0,301) \cdot 10^{-4}$	$(2,560 \pm 0,216) \cdot 10^{-4}$
ORDENADA EN EL ORIGEN	$(-1,764 \pm 5,478) \cdot 10^{-2}$	$(-1,543 \pm 3,921) \cdot 10^{-2}$
COEFICIENTE REGRESION	0,9985	0,9982

Se ha aplicado el criterio de t-Student para un nivel de probabilidad de un 95%, observándose que los intervalos de confianza de la ordenada en el origen incluyen a éste. A partir de las pendientes de las rectas ajustadas, y tomando un valor medio de K_s , se calcula el valor de la constante K en ambos casos. En el primero de ellos se obtiene $K = 0,0277 \pm 0,0021$ y en el segundo un valor de $K = 0,0281 \pm 0,0024$.

Por tanto el valor de esta constante se puede tomar como $K = 0,0280 \pm 0,0025$. Tal como se indica en el apartado 1.2, cuando el medio de reacción es fuertemente ácido la constante K coincide con el rendimiento cuántico global, y su valor concuerda con el que dan otros autores⁽¹⁶⁾.

3.2.2.— Fotodescomposición para pH neutro, básico y debilmente ácido

En estos casos cuando se introducen las velocidades de generación de piridina e hidroxi-enamina (ecuaciones 2 y 3) en la del balance de materias, se obtiene:

$$\frac{dC_p}{dt} = -\frac{1}{V} \cdot K \cdot K_s \cdot C_p + k_3 C_H \quad (10)$$

$$\frac{dC_H}{dt} = \frac{1}{V} \cdot K \cdot K_s \cdot C_p - (k_2 + k_3) C_H \quad (11)$$

en estas ecuaciones K_s viene dada por la misma expresión matemática de la ecuación 7.

Según el mecanismo de reacción planteado en el apartado 1.1 se observa que la relación k_2/k_3 es una medida de la cantidad de hidroxi-enamina que da fotoproductos respecto a la que revierte en piridina. Cuando mayor sea el valor de esta relación mayor será el grado de fotodescomposición de piridina.

Para estudiar el efecto de la acidez del medio sobre la fotodescomposición de piridina se han efectuado series experimentales para pH = 5, 7, 10 y 12. La tabla IV muestra los resultados obtenidos en los distintos experimentos.

TABLA IV

Influencia del pH en la fotodescomposición de piridina

tiempo (s)	pH= 5		pH= 7		pH= 10		pH= 12	
	$C \cdot 10^{-4}$ M		$C \cdot 10^{-4}$ M		$C \cdot 10^{-4}$ M		$C \cdot 10^{-4}$ M	
	P	P ₃₆₅	P	P ₃₆₅	P	P ₃₆₅	P	P ₃₆₅
0	2,69	0	2,50	0	2,37	0	2,48	0
600	2,43	0,027	2,25	0,250	2,17	0,200	2,27	0,210
1200	2,12	0,061	2,04	0,458	1,96	0,410	2,20	0,406
1800	1,85	0,088	1,75	0,587	1,72	0,571	1,99	0,495
2400	1,61	0,104	1,53	0,599	1,54	0,587	1,85	0,518
3000	1,31	0,112	1,35	0,600	1,36	0,588	1,74	0,526
3600	1,10	0,119	1,19	0,599	1,21	0,586	1,68	0,509
4200	0,88	0,114	1,09	0,589	1,11	0,577	---	0,484
4800	0,69	0,109	0,98	0,563	0,95	0,555	1,54	0,439
5400	0,54	0,102	0,87	0,516	0,90	0,516	1,49	0,389
6000	0,44	0,087	0,79	0,445	0,83	0,449	1,47	0,335
6600	0,37	0,074	---	0,368	0,72	0,368	1,43	0,281

Con los datos de esta tabla, el valor de K obtenido anteriormente y los valores de K_s , adecuados en cada caso y que se dan en forma gráfica en la figura 2; mediante un programa por ordenador⁽²²⁾ se obtienen los valores de los parámetros desconocidos, para los distintos pH ensayados. Para la obtención de estas constantes se utiliza como valor inicial de la concentración el correspondiente a tiempo $t = 600$ s, ya que la lámpara tarda unos cuatro minutos en llegar a una emisión estacionaria.

Los resultados obtenidos en estos ajustes se muestran en la tabla V.

TABLA V

Valores de los parámetros de las ecuaciones 10 y 11

pH	$k_3 \cdot 10^3$	$(k_2 + k_3) \cdot 10^3$	$(k_2/k_3) \cdot 10^3$
5	6,543 ± 0,608	10,473 ± 1,017	0,601
7	0,914 ± 0,090	1,376 ± 0,094	0,506
10	1,277 ± 0,125	1,663 ± 0,104	0,302
12	1,496 ± 0,095	1,754 ± 0,061	0,173

El criterio t-Student se ha aplicado para un nivel de probabilidad de un 95%, en los cálculos de los intervalos de confianza de las constantes calculadas.

Se observa que la relación k_2/k_3 disminuye al aumentar el pH del medio. Como esta relación es una medida del grado de fotodescomposición se puede afirmar que cuando la acidez del medio aumenta, se favorece la descomposición fotoquímica de piridina.

Para el caso de pH = 12 se ha realizado una serie experimental a distinta concentración inicial de piridina obteniéndose resultados análogos ($k_3 = (1,426 \pm 0,099) \cdot 10^{-3}$; $k_2 + k_3 = (1,687 \pm 0,093) \cdot 10^{-3}$; $k_2/k_3 = 0,183$).

4.— CONCLUSIONES

— La descomposición fotoquímica de piridina en solución acuosa, para pH = 2, sigue una cinética de orden uno con respecto a la intensidad absorbida. Para esta fotodescomposición se obtiene un rendimiento cuántico de $0,0280 \pm 0,0025$.
— Se ha observado que la velocidad de fotodescomposición de piridina en solución acuosa disminuye a medida que aumenta el valor del pH del medio de reacción. Este hecho se explica en base al aumento de la absorbancia del medio y a la desaparición del intermedio P_{365} (hidroxi-enamina) cuando aumenta la acidez del medio.

5.— NOMENCLATURA

- C: Concentración de la especie reaccionante (molg.l⁻¹).
- C₀: Concentración inicial de la especie reaccionante (molg.l⁻¹).
- C_p: Concentración de piridina (molg.l⁻¹).
- C_p^{*}: Concentración de piridina activada (molg.l⁻¹).
- C_h: Concentración de hidroxi-enamina (molg.l⁻¹).
- h: Constante de Planck ($6,6262 \cdot 10^{-34}$ J.s).
- I: Intensidad de radiación (einstein.cm⁻².s⁻¹).
- I_λ: Intensidad de radiación correspondiente a la longitud de onda λ (einstein.cm⁻².s⁻¹).
- I_w: Intensidad de radiación en la pared interna del reactor (einstein.cm⁻².s⁻¹).
- k: Constante de velocidad de reacción.
- K: = $k_1/(k_1 + k_2)$.
- K₇: Ver ecuación 7.
- L: Altura del reactor y longitud de lámpara (cm).
- P: Piridina.
- P^{*}: Piridina activada.
- P₃₆₅: Hidroxi-enamina.
- r: Coordenada cilíndrica radial (cm).
- R₀: Radio externo del fotorreactor anual (cm).

- R_i: Radio interno del fotorreactor anual (cm).
- S_z: Energía emitida por unidad de longitud de la lámpara (einstein.cm⁻¹.s⁻¹).
- t: Tiempo (s).
- V: Volumen del reactor (l).
- W: Energía emitida por la lámpara por unidad de tiempo (einstein.s⁻¹).
- W_λ: Energía emitida por la lámpara por unidad de tiempo correspondiente a la longitud de onda λ (einstein.s⁻¹).
- x: Camino óptico.
- X: Conversión.
- z: Coordenada axial (cm).
- ε_λ: Coeficiente de extinción molar correspondiente a la longitud de onda λ (l.cm⁻¹.molg⁻¹).
- λ: Longitud de onda (nm).
- μ_λ: Absorbancia correspondiente a la longitud de onda λ (cm⁻¹).
- ν: Frecuencia (s⁻¹).
- Φ: Rendimiento cuántico.
- Θ: Tiempo de residencia (s).

BIBLIOGRAFIA

- (1). Bulla, C.D. y Edgerley, E., Jour. Water Poll. Control Fed. **40**, 546 (1968).
- (2). Boval, B. y Smith, J.M., Chem. Engng. Science, **28**, 1661 (1973).
- (3). Crosby, D.G. y Wong, A.S., J. Agr. Food Chem., **21**, 1049 (1973).
- (4). Ware, G.W., Crosby, D.G. y Giles, J.W., Arch. Environ. Contam. Toxic., **9** (2), 135 (1980).
- (5). Galán, M.A. y Smith, J.M., Chem. Engng. Science, **31**, 1047 (1976).
- (6). Henderson, G.L. y Crosby, D.G., J. Agr. Food Chem., **15**, 888 (1967).
- (7). Maldonado, E.A.J., Mangas, F. y Galán, M.A., Anales de Química, **77**, 129 (1981).
- (8). Sargent, J.W., Sanks, R.L. y Asce, F., Jour. Environ. Eng. Div., **102**, 879 (1976).
- (9). Bickel, M.H., Experientia, **38** (8), 879 (1982).
- (10). Murai, T., Jpn. Pestic. Inf., **38**, 13 (1981).
- (11). Milyayeva, N.M., Linnik, P.N. y Memordruk, A.A., Ukr. Khim. Zh., **43**, 1022 (1977).
- (12). Jousot-Dubien, J., Tetrahedron Letters, **44**, 4389 (1967).
- (13). Jousot-Dubien, J. y Pereyre, J., C.R. Acad. Sci., **267**, 866 (1968).
- (14). Jousot-Dubien, J. y Pereyre, J., Bull. Soc. Chim. Fr., **8**, 2619 (1969).
- (15). Costa, J. y Esplugas, S., Ingeniería Química, **101**, 123 (1977).
- (16). Andre, J.C., Niclause, M., Jousot-Dubien, J. y Deglise, X., Journal of Chem. Ed., **54**, 387 (1977).
- (17). Cassano, A.E., Rev. Fctad. Ing. Quím. Sta. Fé (Argentina), **37**, 447 (1968).
- (18). Burrows, H.D. y Kemp, T.J., Chemical Society Reviews, **13** (2), 139 (1974).
- (19). Jacob, S.M. y Dranoff, J.S., Chem. Eng. Progr. Symposium Series, **62** (68), 47 (1969).
- (20). Harris, P.R. y Dranoff, J.S., A.I.Ch.E. Journal, **11** (3), 497 (1965).
- (21). Esplugas, S., Tesis Doctoral, Univ. de Barcelona (1975).
- (22). Dpto. Química Técnica, Univ. de Barcelona, «Colección de programas por ordenador».