

Degradación radiolítica de 4-nitrofenol en solución acuosa Radiolytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous solution

G. Albarrán ^{a,*}, E. Mendoza ^a, A. Rodríguez^a

^a Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ciencias Nucleares, Circuito Exterior, C.U. 045100 Cd. de México.

Resumen

La degradación del 4-nitrofenol (4-NF) fue inducida por la radiación ionizante con base a los procesos de oxidación avanzada, fue monitoreada por cromatografía de líquidos y demanda de oxígeno químico. Soluciones acuosas de 4-NF de concentración 0.2 mmol/dm³ en ambientes aireado, libre de oxígeno y saturado con N₂O fueron irradiadas a diferentes dosis. Los subproductos fueron identificados usando un equipo de cromatografía de líquidos acoplado con un detector de arreglo de diodos. Los resultados demostraron que la degradación fue afectada por el ambiente en que la solución fue irradiada. La degradación ocurrió más rápidamente en la solución saturada con N₂O ya que esta solución es altamente oxidante, lo cual fue determinado por la demanda de oxígeno químico con pendiente negativa en función de la dosis aplicada a la muestra, resultando -0.346 y -0.227 y -0.149 mg O₂ L⁻¹ min⁻¹ para las soluciones irradiadas aireada y libre de oxígeno respectivamente.

Palabras clave: Radiólisis de 4-nitrofenol, demanda de oxígeno químico, cromatografía de líquidos.

Abstract

Degradation of 4-nitrophenol (4-NF) was induced by ionizing radiation based on advanced oxidation processes and was monitored by liquid chromatography and chemical oxygen demand. Aqueous solutions of 4-NF with a concentration of 0.2 mmol/dm³ in aerated environments, free of oxygen and saturated with N₂O, were irradiated at different doses. By-products were identified using liquid chromatography equipment coupled with a diode array detector. The results showed that the degradation was affected by the environment in which the solution was irradiated. The degradation occurred faster in the solution saturated with N₂O since this solution is highly oxidizing, which was determined by the chemical oxygen demand with a negative slope as a function of the dose applied to the sample, resulting in -0.346 and -0.227 and -0.149 mg O₂ L⁻¹ min⁻¹ for the irradiated, aerated and oxygen-free solutions, respectively.

Keywords: 4-nitrophenol radiolysis, chemical oxygen demand, liquid chromatography.

1. Introducción

El agua es uno de los elementos más importantes para el desarrollo del ser humano y todos los sistemas vivos. Sin embargo, diferentes compuestos frecuentemente contaminan tanto las aguas superficiales como las residuales, los cuales provienen principalmente de industrias, hogares, hidrocarburos, entre otros. Muchos de estos compuestos contaminantes son tóxicos, por lo que constituyen un serio problema de salud pública y ambiental. La mayoría de estos compuestos son persistentes y su biodegradación es muy lenta. En especial el 4-nitrofenol (4-NF) está presente en aguas residuales y superficiales, es altamente tóxico y no se degrada

de forma natural en el ambiente. Por esta razón es de gran preocupación encontrar nuevos métodos y técnicas para mantener las fuentes de agua dulce y potable sin contaminantes.

Existen métodos convencionales para limpiar las aguas contaminadas, tales como la filtración, adsorción, intercambio iónico, entre otros, sin embargo, estos métodos no limpian del todo las aguas. La cloración es más efectiva, pero da como resultado la formación de compuestos clorados (Ge et al., 2008, Nuñez-Gaitan et al., 2010). También existen tratamientos biológicos que no dan un resultado totalmente positivo (Wang et al., 2003; Ziagova & Liakopoulou-Kyriakides, 2007; Kurt & Spain 2013; Pant et al., 2016).

*Autor para la correspondencia: albarran@nucleares.unam.mx

Correo electrónico: albarran@nucleares.unam.mx (María Guadalupe Albarrán-Sánchez), edith.mendoza@nucleares.unam.mx (Edith Mendoza-Villavicencio), alejandrordguz@gmail.com (Alejandro Rodríguez-Guzmán).

Historial del manuscrito: recibido el 10/10/2022, última versión-revisada recibida el 15/11/2022, aceptado el 18/11/2022, publicado el 12/12/2022. DOI: <https://doi.org/10.29057/icbi.v10iEspecial7.10001>



Actualmente los procesos de oxidación avanzados (AOPs por sus siglas en inglés) han mostrado ser muy útiles para la purificación de aguas contaminadas (Albarrán & Mendoza. Por publicar). Bustillo-Lecompte (2020) editó un libro muy interesante sobre los fundamentos, las aplicaciones y el trabajo futuro de los AOPs. Además, incluye investigaciones de vanguardia y aplicaciones de éstos a escala de laboratorio, piloto o industrial. Estos procesos utilizan el radical hidroxilo como la especie oxidante, con la capacidad de destruir compuestos orgánicos presentes en aguas contaminadas. La radiólisis es uno de estos procesos y no requiere de adicionar algún compuesto o catalizador, ya que el radical OH se produce *“in situ”* (Torun et al., 2014, Wojnarovits & Takács 2016, Albarrán & Mendoza 2019, 2020, 2021). En este estudio soluciones acuosas de 4-NF fueron sometidas a un tratamiento de irradiación para determinar su degradación a altas dosis de radiación en tres diferentes ambientes (saturada con N₂O, airada y libre de oxígeno) para ser identificados y cuantificados los subproductos formados por medio de la cromatografía de líquidos.

2. Experimentación

2.1. Reactivos

Los reactivos y estándares fueron de la más alta pureza encontrados en el mercado. El 4-NF, hidroquinona (HQ), benzoquinona (BQ), 4-nitrosorscinol (4-NRes) y 4-nitrocatechol (4-NCat), metanol de grado CHROMASOLV HPLC y ácido acético fueron obtenidos de la marca Aldrich. N₂O grado absorción atómica y Helio grado ultra alta pureza de la marca Praxair. El agua utilizada fue obtenida de un purificador compacto Milli-Q Plus (Millipore), Water System, para todos los experimentos de irradiación y las disoluciones patrón.

2.2. Preparación de muestras

Se prepararon soluciones acuosas de 4-NF 0.2 mmol/dm³ y se tomaron alícuotas de tres mL que se colocaron en viales o tubos y se trataron de la siguiente manera: para ambos casos en viales herméticamente cerrados y a) saturadas con N₂O, b) eliminando el O₂ burbujando helio y c) conteniendo O₂ del aire disuelto en tubos abiertos.

2.3. Irradiación de las muestras

Tanto los viales como los tubos fueron irradiados en una fuente de rayos gamma provenientes de Cobalto-60, tipo Gamma-beam PT 651. La razón de dosis utilizada fue de 103 Gy/min. La determinación de la razón de dosis se realizó usando la técnica dada por Woods y Pikaev (1994).

2.4. Análisis de las muestras irradiadas

Las muestras fueron analizadas inmediatamente después de una dosis de radiación determinada. Para ello se utilizó un cromatógrafo de líquidos Agilent 1100 LC, el cual cuenta con un detector UV-visible de arreglo de diodos. Para los análisis se utilizó una columna Thermo Scientific Hypersil C18 BDS de 150 x 4.6 mm y 3µm, como eluyente una solución amortiguadora de fosfatos 10 mmol/dm³ a pH 3 y metanol 55:45% con un flujo de 0.45 mL/min.

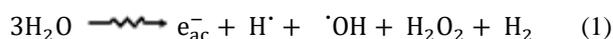
2.5. Demanda química de oxígeno

Alícuotas de 2 mL de una solución irradiada se adicionó a un tubo de digestión de la marca Hach, la mezcla se calentó en un reactor por 2 horas a 150 °C. Las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se analizaron usando un espectrofotómetro de luz UV a 450 nm. Los resultados se obtuvieron como el promedio de un mínimo de tres muestras.

3. Resultados y discusión

3.1. Consideraciones

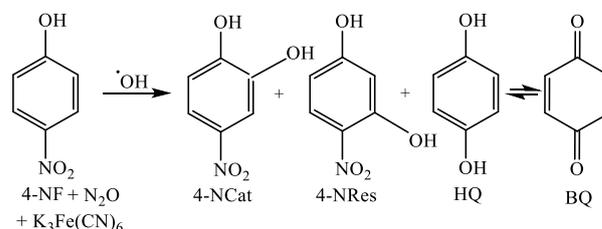
En la radiólisis del agua se generan las especies (Buxton et al., 1988).



Además, si antes de la radiólisis se burbujea el agua con N₂O, el electrón acuoso es convertido al radical hidroxilo según la siguiente reacción (Janata & Schuler 1982).



Si una solución acuosa del 4-NF se satura con N₂O y en presencia de K₃Fe(CN)₆, al ser irradiada el radical OH ataca las posiciones libres y ocupadas del anillo aromático, finalmente se forman los compuestos estables. En el siguiente esquema se muestra el mecanismo en medio altamente oxidante.



3.2. Radiólisis del 4-NF

En la figura 1 se muestra el cromatograma de la separación de los productos formados al irradiar una solución acuosa de 4-NF, en este caso particular, con una concentración de 1 mmol/dm³ y 1 mmol/dm³ de K₃Fe(CN)₆, saturada con N₂O. El

4-NCat fue el compuesto que se produjo principalmente, debido a los efectos concertados del grupo-OH que es un poderoso grupo electrodonador que favorece la activación de las dos posiciones *orto* y la posición *para*, y del grupo -NO₂ que es un fuerte electroattractor activa las dos posiciones meta a este grupo en el anillo aromático, la suma de estos dos efectos provocó que el 4-NCat fuese el principal producto de la solución irradiada. La HQ se formó por el ataque del radical OH a la posición del -NO₂, la formación del 4-NRes fue mínima, la posición 2 no es favorecida debido a que es una posición meta al grupo -OH y orto al grupo -NO₂. Aparecen algunos picos pequeños en el cromatograma que corresponden a los productos formados debido a la dosis absorbida.

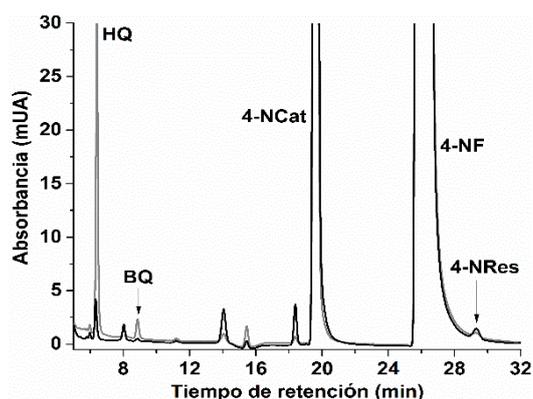


Figura 1.- Separación de los productos radiolíticos formados a partir de una solución acuosa 1 mmol/dm³ de 4-NF, conteniendo 1 mmol/dm³ de K₃Fe(CN)₆, saturada con N₂O e irradiada a una dosis de 231 Gy.

3.3. Degradación del 4-NF

La degradación del 4-NF así como la formación y su posterior destrucción de los productos, en los diferentes ambientes, fueron monitoreados por cromatografía de líquidos fase-reversa.

Una solución acuosa de 4-NF de concentración 0.2 mmol/dm³, saturada con N₂O se sometió a la degradación. Para ello fue necesario irradiarla a dosis del orden de los kGy como se muestra en la figura 2

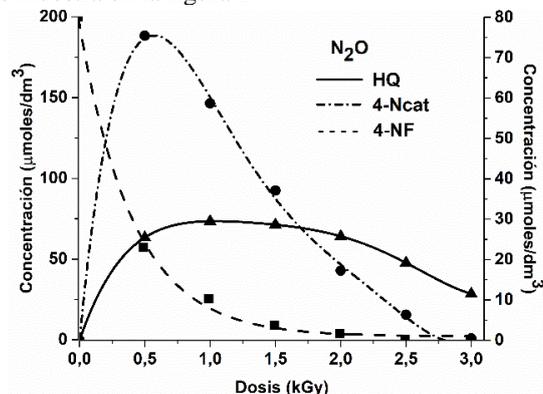
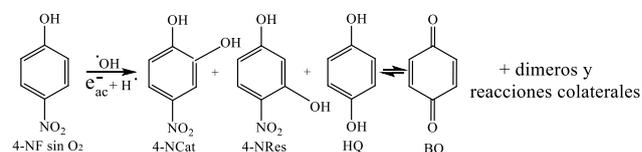


Figura 2. La curva discontinua (■) representa la dependencia de la degradación en función de la dosis del 4-NF. La línea sólida (▲), y de punto y raya (●) representan la concentración de la formación y degradación de los productos HQ y 4-NCat respectivamente.

En la solución irradiada en medio altamente oxidante, el 4-NF se degradó con 2 kGy, el 4-NCat se produjo a 0.5 kGy en su máxima concentración y a dosis mayores se degradó, siendo totalmente degradado a 3 kGy, la HQ se forma en su máxima concentración a 1 kGy y se empezó a degradar lentamente a 2 kGy y adquirió mayor velocidad de degradación a dosis mayores, ya que el radical OH interaccionó únicamente con esta molécula aun presente en la solución, sin llegar a su completa degradación a 3 kGy.

En el caso de la solución irradiada en un ambiente libre de oxígeno, todos los radicales producidos en la radiólisis del agua reaccionan con el 4-NF generando reacciones tanto oxidantes (con el radical OH) como reductoras (con el electrón acuoso y el átomo de hidrógeno), como también produciendo dímeros y otros productos colaterales. La reacción siguiente muestra este comportamiento.



La figura 3 muestra el comportamiento de la degradación del 4-NF y la formación y desaparición de los productos primarios formados.

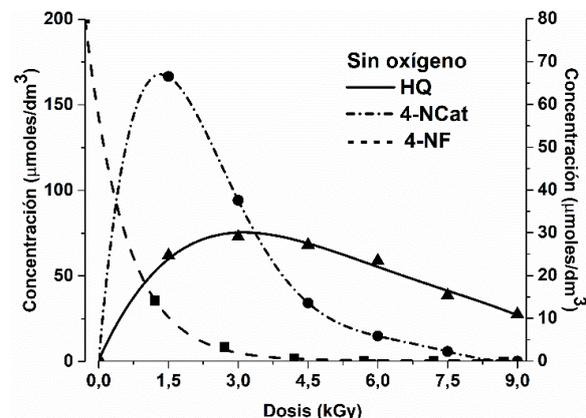


Figura 3. La curva discontinua (■) representa la dependencia de la degradación en función de la dosis del 4-NF. La línea sólida (▲) y la línea de punto y raya (●) representan la formación y degradación de los productos HQ y 4-NCat respectivamente. Para una solución irradiada a la cual se le eliminó el aire.

El 4-NF se degradó totalmente a una dosis de 4.5 kGy, sin embargo, el 4-NCat requirió el doble de dosis para ser destruido en estas condiciones, la HQ únicamente se degradó un 62 % de la concentración que se formó en mayor cantidad en la solución libre de oxígeno a la dosis de 9 kGy.

Para el caso donde la solución contenía oxígeno, todos los radicales producidos en la radiólisis del agua atacaron al 4-NF como se muestra en el esquema abajo mencionado, además, se formaron estos radicales $\cdot\text{O}_2^-$, $\text{HO}_2\cdot$ al reaccionar el electrón acuoso y el átomo de hidrógeno con el oxígeno presente en la solución. Estos nuevos radicales también reaccionaron con el 4-NF formando algunos radicales peróxidos, lo que da como resultado la destrucción del anillo aromático.

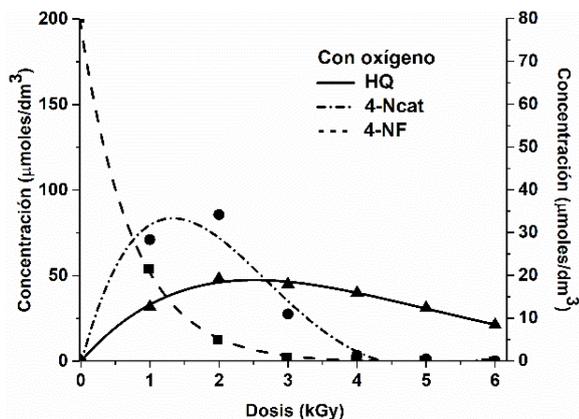
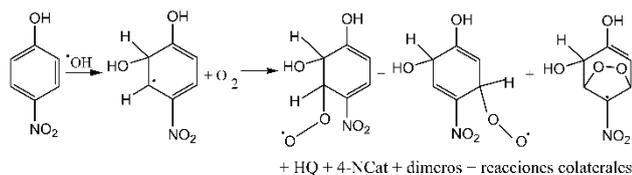


Figura 4. La curva discontinua (■) representa la dependencia de la degradación en función de la dosis del 4-NF. La línea sólida (▲) y la línea de punto y raya (●) representan la concentración por la formación y la degradación de los productos HQ y 4-NCat respectivamente, para una solución irradiada conteniendo aire disuelto.

En la solución conteniendo aire disuelto, el 4-NF se degradó al ser irradiado 3 kGy, los productos radiolíticos se produjeron en menor cantidad, así el 4-NCat se formó únicamente en un 50 % del que se formó si aire y la HQ en un 65 %. La degradación de 4-NCat fue necesario irradiarla a 4 kGy y la HQ no llegó a su completa degradación en la solución irradiada con una dosis de 6 kGy.

Los productos en los tres casos son los mismos, aunque en diferente concentración (Figuras 2, 3 y 4). Las proporciones de formación del 4-NCat fueron 100:92:48 para las soluciones 0.2 mmol/dm³ saturada con N₂O, sin oxígeno y en aire respectivamente. A pesar de que en la solución con N₂O se formó más cantidad de 4-NCat, este se degradó a 3 kGy mientras que en el ambiente sin oxígeno requirió de 7.5 kGy para ser degradado totalmente. La hidroquinona no fue degradada en su totalidad ya que requería de dosis mayores a las que se usaron para destruir al 4-NF. Todos estos resultados fueron obtenidos mediante curvas patrón en el estudio de la cromatografía para poder determinar la degradación de estos compuestos.

3.4. Demanda de oxígeno químico

La oxidación de compuestos orgánicos en solución acuosa puede ser cuantificada mediante la técnica de la demanda de oxígeno químico (COD por sus siglas en inglés). Estos resultados fueron difíciles de obtener, ya que el nitrógeno interfiere fuertemente en su determinación. En la solución de 4-NF sin O₂ los resultados obtenidos fueron dispersos. Examinando los cambios del COD después de la irradiación de los tres ambientes de soluciones de concentración 0.2 mmol/dm³ de 4-NF, indican que éste decrece con la dosis de

irradiación. Las pendientes obtenidas del COD en función del tiempo de irradiación para N₂O, con y sin oxígeno fueron de -0.346, -0.227 y -0.149 mg O₂ L⁻¹ min⁻¹ respectivamente. Las líneas con pendiente negativa se muestran en la figura 5.

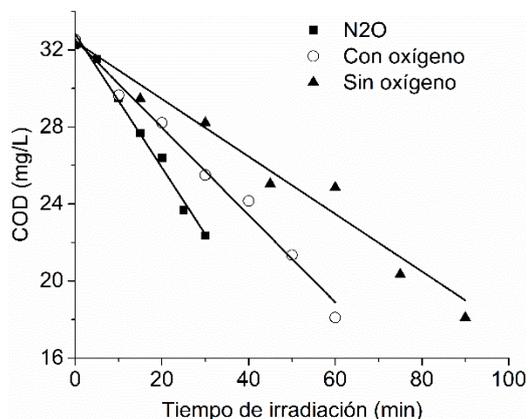


Figura 5.- El COD para una solución de 4-NF de concentración 0.2 mmol/dm³ para tres diferentes ambientes.

En la solución saturada con N₂O, la cantidad de radicales OH es dos veces mayor que en las otras 2 soluciones por lo que la interacción con el 4-NF y sus productos es mayor, así que el COD es menor. Con la solución que no contiene oxígeno las reacciones de oxidación y reducción hacen que el COD sea mayor.

3.5. Comparación de diferentes AOPs

Se ha realizado una comparación del proceso por radiación ionizante de este trabajo para la degradación de 4-NF con otros procesos de oxidación avanzados, a continuación, se presenta la forma en que fueron realizados. Sudha et al., (2020) realizaron la mineralización del 4-NF mediante procesos de oxidación homogénea, las condiciones óptimas del proceso fueron pH 3, una concentración de 4 mmol/dm³ de H₂O₂, 0.2 mmol/dm³ de Fe²⁺ y 40 min de tiempo de reacción. Ma et al., (2000) utilizó el proceso Fenton para degradar el 4-NF, sus condiciones de trabajo fueron 5 mmol/dm³ de H₂O₂, 5 mg/dm³ de Fe²⁺ y tiempo de reacción de 2 horas. Biswal et al., (2013) irradió soluciones acuosas de 4-NF 0.1 mmol/dm³ a pH 5.2 con rayos gamma y estudió el ataque de los radicales OH y N₃. Una eficiente eliminación del 4-NF se realizó mediante el proceso de irradiación gamma de la solución de 50 mg/dm³ conteniendo TiO₂ entre 0 y 2 g/dm³, un efecto sinérgico fue observado, sin embargo, la sola irradiación produjo la descomposición del compuesto estudiado a una dosis de 9 kGy (Yu et al 2010). La actividad catalítica del CuO en nanopartículas fue investigada en la fotodegradación del 4-NF por Fan et al., (2022), donde utilizaron una solución 4.8 mmol/dm³ de 4-NF a pH 6.0, conteniendo 0.48 g/dm³ del óxido de cobre y 1.4 % de H₂O₂ con un tiempo de degradación de 90 minutos de irradiación de luz visible usando una lámpara de Xenon. La Tabla 1 muestra los resultados de diferentes tratamientos en la degradación del 4-NF. En el presente estudio se encontró que el ambiente influencia mucho en la total mineralización del 4-NF, para un ambiente de N₂O se

requirieron únicamente 2 kGy, para la solución conteniendo aire (oxígeno), se requirió de 3 kGy y la solución libre de oxígeno fue necesario 4.5 kGy, nuestro trabajo indica que es muy eficiente para la degradación a relativamente bajas dosis de radiación.

Tabla 1. AOPs en la degradación del 4-NF

Proceso	Tiempo de reacción o dosis	Degradación (%)	Referencia
Reacción Fenton homogénea	40 minuto	93.6	Sudha et al., 2020
Reacción Fenton Radiólisis	2 horas	99	Ma et al., 2000
Radiólisis y TiO ₂	4.4 kGy	98 a total	Biswal et al., 2013
Luz visible y CuO	9 kGy	total	Yu et al., 2010
Radiólisis	90 minutos	93.5	Fan et al., 2022
	2 kGy - N ₂ O	total	Este trabajo
	3 kGy - con O ₂		
	4.5 kGy sin O ₂		

4. Conclusiones

En el caso estudiado, el 4-NF se degrada a un tiempo de irradiación relativamente corto a razón de dosis de 103 Gy/min. El COD ayuda a determinar la cantidad de contaminantes remanentes después de un tratamiento, en este trabajo la solución acuosa diluida de 4-NF dependió fuertemente del ambiente de la solución, la oxidación fue más rápida en la solución que contenía N₂O y más lenta en el ambiente libre de oxígeno. Los procesos de oxidación avanzados usando la radiación ionizante son útiles para la degradación de contaminantes del agua y la cromatografía de líquidos es un método analítico excelente para dicha determinación.

Referencias

Albarrán, G., Mendoza, E. (2022) Procesos de oxidación avanzados para la purificación de agua: revisión. *Avances en Ciencia e Ingeniería*. 13 (2), 21-41. ISSN: 0718-8706

Albarrán, G. & Mendoza, E. (2019) Radiolytic oxidation and degradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solutions. *Environmental Science Pollution Research* 26, 17055-17065. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04845-4>

Albarrán, G. & Mendoza E. (2020) Radiolytic degradation of chlorobenzene in aerated and deoxygenated aqueous solutions. *Environmental Science*

Pollution Research 27, 22855-22864. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08227-z>

Albarrán, G. & Mendoza E. (2021) Radiolysis induced degradation of 1,3-dichlorobenzene and 4-chlorophenol in aqueous solution. *Radiation Physics and Chemistry* 182, 109318. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.109318>

Biswal, J., Paul, J., Naik, D.B., Sarkar, S.K., Sabharwal, S. (2013) Radiolytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous solutions: Pulse and steady state radiolysis study. *Radiation Physics and Chemistry* 85, 161-166. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.01.003>

Bustillo-Lecompte, C. (2020). *Advanced Oxidation Processes – Applications, Trends, and Prospects*. IntechOpen Book Series. <https://doi.org/10.5772/intechopen.85681>
Print ISBN978-1-78984-890-8

Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P. (1988). Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals in Aqueous Solution. *Journal Physical Chemical Reference Data*. 17 (2), 512-886.

Fan, Y., Wu, D., Zhang, S., Zhang, L., Hu, W., Zhu, Ch., Gong, X. (2022) Effective photodegradation of 4-nitrophenol with CuO nano particles prepared by ionic liquids/water system. *Green Chemical Engineering* 3 (2022) 15-24. <https://doi.org/10.1016/j.gce.2021.07.009>

Ge, F., Zhu, L., Wang, J. (2008). Distribution of chlorination products of phenols under various pHs in water disinfection. *Desalination* 225, 156-166. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.03.016>

Janata, E & Schuler, R.H. (1982). Rate constant for scavenging eaq- in nitrous oxide-saturated solutions. *The Journal of Physical Chemistry*. 86, 2078-2084. <https://doi.org/10.1021/j100208a035>

Kurt, Z. & Spain, J.C. (2013). Biodegradation of Chlorobenzene, 1,2-Dichlorobenzene, and 1,4-Dichlorobenzene in the Vadose Zone. *Environmental Science & Technology*. 47 (13), 6846-6854. <https://doi.org/10.1021/es302897j>

Ma, Y.S., Huang, S.T., Lin, J.G. (2000) Degradation of 4-nitrophenol using the Fenton process. *Water Science Technology*;42, 155-160. <https://doi.org/10.2166/wst.2000.0373>

Núñez-Gaytan, A.M., Vera-Avila, L.E., García de Llasera, M., Covarrubias-Herrera, R. (2010). Speciation and transformation pathways of chlorophenols formed from chlorination of phenol at trace level concentration. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 45, 1213-1222. <https://doi.org/10.1080/10934529.2010.493785>

Pant, R., Pandey, P. & Kotoky, R. (2016). Rhizosphere mediated biodegradation of 1,4-dichlorobenzene by plant growth promoting rhizobacteria of *Jatropha curcas*. *Ecological Engineering*. 94 (1-3), 50-56. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.05.079>

Sudha, M., Renu, G., Sangeeta, G. (2020) Mineralization and degradation of 4-Nitrophenol using homogeneous Fenton oxidation process. *Environmental Engineering Research*. 26 (3), 190145. <https://doi.org/10.4491/eer.2019.145>

Torun, M., Solpan, D., Guven, O. (2014) Removal of dissolved organic pollutants from water by gamma irradiation based advanced oxidation processes (AOPs). *Hacettepe Journal Biology Chemistry*.42, 115-127.

Wang, L., Zhou, Q., Zhang, B., Li, Z., Chua, H. & Ren, D.M. (2003). The Biodegradation of 1,3-Dichlorobenzene by an Adapted Strain *Bacillus cereus* PF-11 Derived from Town-Gas Industrial Effluent. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental A*. 38 (9), 1837-1848. <https://doi.org/10.1081/ESE-120022882>

Wojnarovits, L., Takács, E. (2016) Wastewater treatment with ionizing radiation. *Journal Radioanalytical Nuclear Chemistry* 311, 973-981. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-4869-3>

Woods, R. J., Pikaev, A. K. (1994). *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*. New York: A Wiley Interscience Publication. ISBN: 978-0-471-54452-4.

Yu, S., Hu, J. Wang, J. (2010) Radiation-induced catalytic degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of TiO₂ nanoparticles. *Radiation Physics and Chemistry* 79 1039-1046. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.05.008>

Ziagova, M. & Liakopoulou-Kyriakides, M. (2007). Comparison of cometabolic degradation of 1,2-dichlorobenzene by *Pseudomonas* sp. and *Staphylococcus xylosum*. *Enzyme and Microbial Technology*. 40 (5), 1244-1250. <https://doi.org/10.1016/j.enzmitec.2006.09.004>