

Artículo original

Fotocatálisis heterogénea para la degradación de la orto-nitroanilina y la meta-nitroanilina

Heterogeneous photocatalysis for ortho- and meta-nitroaniline degradation

✉ Sandra Marcela Gómez-González¹, ✉ Jonhy Roberto Rodríguez-Pérez²,
✉ Nahury Yamile Castellanos-Blanco², ✉ Héctor Fabio Cortes-Hernández^{2,*}

¹ Grupo de Investigación en Ciencias Ambientales-INCIAM, Química, Universidad del Quindío, Armenia, Colombia

² GIEPRONAL, Escuela de Ciencias Básicas, Tecnología e Ingeniería, UNAD, Sede Nacional José Celestino Mutis, Bogotá, Colombia

Resumen

Las nitroanilinas son compuestos utilizados en pesticidas químicos, derivados de colorantes de tipo azoico, productos farmacéuticos y aditivos de combustibles, entre otros productos. El estudio del alcance de las aplicaciones de las nitroanilinas es un tema de importancia comercial e industrial, a pesar de que se ha encontrado que sus derivados, incluso en bajas concentraciones, generan una gran contaminación en los cuerpos de agua. En este sentido, el estudio de procesos y técnicas alternativas para la degradación de estos nitroderivados es un tema de interés, por lo que en este estudio se propone un proceso de degradación para los derivados de la orto-nitroanilina y la meta-nitroanilina mediante fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO₂). Se diseñó y construyó un reactor prototipo a escala de laboratorio y se evaluó la cantidad de TiO₂, el valor del pH y la concentración de oxidante (H₂O₂) para ambas nitroanilinas, lo que permitió determinar la cinética de la degradación, analizar la recuperación del catalizador, y encontrar las condiciones de degradación óptimas; se observó que la cantidad de peróxido y el valor de pH predominaron en el porcentaje de degradación. Por último, se obtuvo una mineralización del 93,5 y el 97,6 % de los isómeros de la orto-nitroanilina y la meta-nitroanilina, respectivamente, con un pseudo-orden cero para la degradación de ambos compuestos con base en el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

Palabras clave: 2-nitroanilina; 3-nitroanilina; Fotodegradación; TiO₂; Pseudo-orden cero.

Abstract

Nitroanilines are compounds widely used in chemical pesticides, derived from azo dyes, pharmaceutical products, and fuel additives, among others. The study and application of nitroanilines have been important from a commercial and industrial perspective; however, it has been found that the elimination of nitroaniline derivatives in water bodies at low concentrations generates high contamination. In this sense, the study of alternative techniques and processes for their degradation is important. In the present study, we proposed a process for the degradation of ortho- and meta-nitroaniline derivatives using heterogeneous catalysis with TiO₂. We created a laboratory-scale prototype reactor and evaluated the amount of TiO₂, the pH value, and the concentration of oxidant (H₂O₂) for both nitroanilines and we were able to determine the degradation kinetics, analyze the catalyst recovery, and establish the optimal degradation conditions. We found that the amount of peroxide and pH value account for the highest percentage of degradation. Finally, we obtained the mineralization of 93.5% and 97.6% for the ortho- and meta-nitroaniline isomers, respectively, with a pseudo-zero-order reaction for the degradation of both compounds based on the Langmuir-Hinshelwood mechanism.

Keywords: 2-nitroaniline; 3-nitroaniline; Photodegradation; TiO₂; Pseudo-zero-order.

Citación: Gómez-González SM, Rodríguez-Pérez JR, Castellanos-Blanco NY, *et al.* Fotocatálisis heterogénea para la degradación de la orto-nitroanilina y la meta-nitroanilina. Rev. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat. 45(174):300-312, enero-marzo de 2021. doi: <https://doi.org/10.18257/raccefyn.1315>

Editor: Elizabeth Castañeda

***Correspondencia:**

Héctor Cortés;
hector.cortes@unad.edu.co

Recibido: 30 de septiembre de 2020

Aceptado: 20 de enero de 2021

Publicado: 29 de marzo de 2021



Este artículo está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional

Introducción

Las nitroanilinas son un importante grupo de compuestos orgánicos que se utilizan como materia prima en la industria, principalmente como intermediarios de colorantes azoicos e inhibidores de la corrosión, así como en productos farmacéuticos y agroquímicos. Debido a la solubilidad en agua y toxicidad se han incluido como contaminantes prioritarios en diversos países (Hasani, *et al.*, 2008; Wang, *et al.*, 2014). La presencia en el agua de la 2-nitroanilina u orto-nitroanilina (2-NA) y de la 3-nitroanilina o meta-nitroanilina (3-NA), incluso en bajos niveles, es peligrosa para la vida acuática y humana debido a sus efectos carcinogénicos y mutagénicos (Blakey, *et al.*, 1994; Saupe, 1999; Naseem, *et al.*, 2017), por lo que han sido declaradas como contaminantes tóxicos y residuos peligrosos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (Naseem, *et al.*, 2017; Dong, *et al.*, 2014; Wang, *et al.*, 2015).

En dicho contexto, diversos estudios se han centrado en los procesos de absorción con bajos porcentajes de remoción de los sistemas (Al-bayati, *et al.*, 2013; Al-bayati, 2014), en tanto que los procesos de fotodegradación han logrado mejores resultados en la eliminación de los derivados de las nitroanilinas, como en el estudio de Habibi, *et al.* (2004), quienes utilizaron un reactor fotocatalítico con lámpara de Hg en presencia de óxido de zinc (ZnO) o de TiO₂ y oxígeno molecular, y obtuvieron una mejor degradación con el ZnO, con porcentajes de 86 y 90 % para la 2-NA y la 3-NA, respectivamente. Por su parte, Mirkhani, *et al.* (2009) utilizaron las mismas condiciones que Habibi, *et al.* (2004) pero cambiaron el catalizador por Ag-TiO₂, logrando así mejorar el porcentaje de degradación de la 2-NA (por encima del 90 %) y disminuyendo el de la 3-NA (por debajo del 85 %), con efectos negativos en el flujo de O₂ y un pH ácido. En el estudio de Díaz, *et al.* (2017) se evaluó la degradación de la 2-NA y la 3-NA por fotocatalisis con TiO₂ y radiación solar y se lograron porcentajes de degradación de 77 y 82 %, respectivamente; los autores indicaron que la calidad del agua resultante de la degradación era apropiada para las poblaciones de organismos acuáticos. No se han reportados otros estudios de fotodegradación con semiconductores para estos isómeros. Cabe resaltar que se han reportado otras metodologías de degradación de la 2-NA y la 3-NA, como los procesos de oxidación en agua supercrítica, con eficiencias mayores al 90 % en la eliminación de los derivados de nitroanilinas a temperaturas de 350 a 550 °C, presiones de 22 a 24 MPa y una proporción de 300 % en el exceso del flujo de O₂, aunque debe señalarse que este proceso requiere agua supercrítica y condiciones de alta demanda energética (Yang, *et al.*, 2018). En su estudio del mismo año Amritha & Manu (2018) utilizaron el proceso de oxidación por Fenton con extracción de hierro (lixiviación con ácidos inorgánicos) del suelo de la laterita, obteniendo degradaciones de 85,3, 84,3 y 98,7 % para la 2-NA, la 3-NA y la 4-nitroanilina, respectivamente. En este estudio, el efecto del pH y las concentraciones del oxidante y del hierro afectaron el porcentaje de degradación de los isómeros de las nitroanilinas. Más recientemente, Mei, *et al.* (2020 a) y Mei, *et al.* (2020b) propusieron la utilización de un biofiltro aireado por membrana (MABF) para tratar aguas residuales que contenían 4-nitroanilina y 2-NA y alcanzaron degradaciones del 100 y el 86,6 %, respectivamente. El proceso es de gran interés, pero la construcción del biofiltro de membrana es compleja. A diferencia de los isómeros 2 y 3 de las nitroanilinas, son diversos los estudios de fotocatalisis para la degradación de la 4-nitroanilina o para-anilina (Gautam, *et al.*, 2005; Sun, *et al.*, 2007; Li, *et al.*, 2009; Ma, *et al.*, 2009; Surolia, *et al.*, 2010; Huang, *et al.*, 2011; Wang, *et al.*, 2013; Silambarasan, *et al.*, 2015; Zheng, *et al.*, 2015; Sharma, *et al.*, 2020).

En este marco, en el presente estudio se utilizó la fotocatalisis heterogénea, uno de los procesos avanzados de oxidación, los cuales implican la generación suficiente de radicales hidroxilos (HO•) para la purificación del agua (Deng, *et al.*, 2015), para lo cual se diseñó un reactor prototipo de bajo costo a escala de laboratorio que aprovecha la mayor radiación posible para la formación de radicales hidroxilos en la degradación de los contaminantes 2-NA y 3-NA en medio acuoso. En el proceso se evaluaron las variables de pH y cantidad

de catalizador (TiO_2) y oxidante (H_2O_2) para generar las condiciones óptimas que permitieran obtener el mejor porcentaje de degradación de los derivados de nitroanilina y que superaran los obtenidos en estudios similares con otras metodologías. También se determinó la cinética de degradación utilizando el método gráfico para obtener la ecuación y predecir el orden de la reacción, aspectos que no han sido reportados en estudios previos de estos sistemas. Las ecuaciones cinéticas ayudarán a estimar los tiempos de degradación que dependen del porcentaje de mineralización a escala de laboratorio.

Materiales y métodos

Construcción del reactor fotocatalítico

El reactor fotocatalítico se construyó utilizando fibras de densidad media (*Medium Density Fibreboard*, MDF) de largo y ancho ajustados a las dimensiones de la plancha de agitación magnética (Corning™, modelo PC-420) ubicada en la parte inferior del reactor. La altura del reactor se ajustó a las dimensiones de un vaso de 500 mL como recipiente de mayor volumen en la parte interna (**Figura 1**). Para el reactor se usaron cuatro lámparas de luz ultravioleta modelo F8T5 de 30 cm de longitud con un consumo de potencia de 8 watts y una longitud de onda de 365 nm. Las lámparas se ubicaron en cada esquina del reactor, con el fin de obtener una distribución de radiación uniforme en la muestra al interior del sistema (**Figura 1**). Las paredes internas del reactor fueron recubiertas con pintura metalizada y papel aluminio, lo cual permitió una mayor concentración de radiación UV dentro de la cámara (**Figura 1S**, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1315/2972>). Para el control de las lámparas se utilizó un circuito en paralelo conectado a una fuente de corriente alterna de 120V ubicado en la parte superior interna del reactor. Además, se acopló un interruptor en la puerta (abierto/cerrado) para controlar la activación y desactivación del circuito, es decir, el flujo de corriente entre la fuente de 120V y las lámparas UV. Este sistema evita que el usuario se exponga a la radiación UV al abrir la puerta de acceso. Las dimensiones del reactor se muestran en la **figura 1** (vista en tercera dimensión, frontal y lateral, con sus respectivas medidas).

Degradación fotocatalítica

Se prepararon disoluciones de 50 ppm de 2-NA (98 %, Sigma-Aldrich) y 3-NA (98 %, Sigma-Aldrich). Las concentraciones iniciales, intermedias y finales se cuantificaron en un espectrofotómetro UV-VIS Lambda 17 (Perkin-Elmer®) a 350 nm sobre curvas de calibración previamente realizadas ($r=0,99982$ hasta 35 ppm y $r=0,99970$ hasta 10 ppm para la orto-nitroanilina y la meta-nitroanilina, respectivamente).

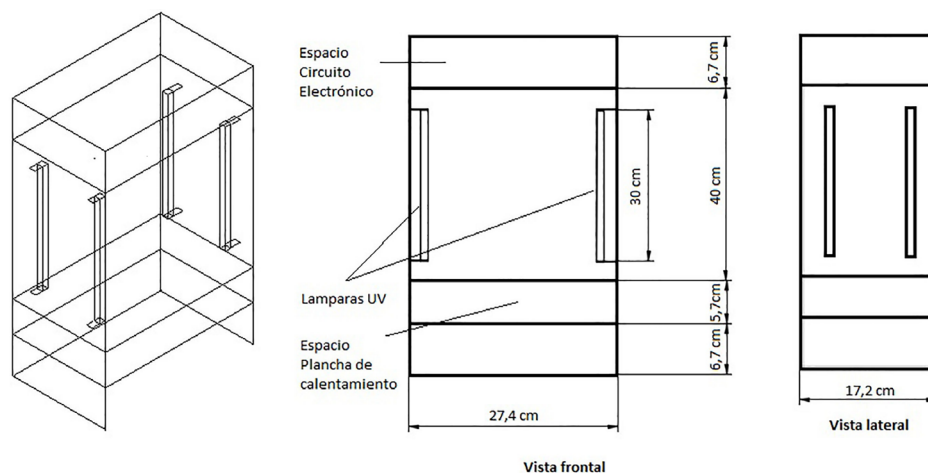


Figura 1. Esquema del prototipo del reactor fotocatalítico. Se observan los diferentes planos en las dimensiones utilizadas.

Las disoluciones de 50 ppm de 2-NA y 3-NA (la concentración de los contaminantes se propuso previo estudio de saturación del catalizador), se expusieron a radiación UV en el prototipo de reactor fotocatalítico en presencia de dióxido de titanio fase anatasa (99,8 %, Sigma-Aldrich), peróxido de hidrógeno (30 %, P.E. 1.11, Merck), ácido sulfúrico (96 %, P.E. 1,84, Merck), una proporción de 1:5 de agua destilada grado uno o 1.0 M de hidróxido de sodio (98 %, Merck) para controlar el pH. Las variables de cantidad de catalizador (0,3, 0,5, 0,7 y 0,9 g/L), de oxidante (0, 300, 500 y 700 ppm) y las condiciones del pH (2, 4, 6 y 7) se analizaron por triplicado en el proceso de degradación.

El proceso de fotodegradación se hizo a una velocidad de agitación de 700 rpm y un volumen de muestra de 50 mL. Para el muestreo se extrajeron 2 mL de solución a intervalos de 15 minutos utilizando un filtro de membrana Fisherbrand con un tamaño de poro de 0,22 μm (filtro empleado para remover las partículas de TiO_2 presentes en la muestra).

Cinética de fotodegradación

La cinética de reacción se determinó con el método gráfico utilizando el experimento que presentó los mejores porcentajes de fotodegradación con las variables de estudio (cantidad de catalizador, concentración del oxidante y valor de pH). El experimento se hizo por triplicado con extracción de muestras cada 15 minutos hasta completar 225 minutos.

Recuperación del catalizador

La recuperación del catalizador (TiO_2) se efectuó por sedimentación, lavado y posterior secado en una mufla (Thermo Scientific™, modelo F48010-33) a 500 °C. Además, se analizó la fase cristalina antes y después del proceso de fotodegradación y calentamiento en un difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance .

Análisis estadístico

La evaluación estadística se hizo mediante un ANOVA simple, uno multifactorial y pruebas de comparaciones múltiples de Duncan utilizando el programa Statgraphics® Centurion XVI. La prueba de hipótesis en la evaluación del ANOVA se hizo comparando la prueba de significación (factor F) del valor calculado y el valor teórico en las tablas, con un límite de confianza del 95 % ($p=0,05$) y una prueba de dos colas.

Resultados y discusión

Reactor fotocatalítico

El reactor fotocatalítico construido, de bajo costo y portátil, tuvo las dimensiones y especificaciones indicadas en la **figura 1**. El recubrimiento con pintura metalizada y papel aluminio generó un aumento en la degradación del 50 % (ensayo previo de fotodegradación con la 2-NA). El circuito eléctrico (**Figura 2S**, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1315/2972>) se optimizó para reducir su complejidad, de tal manera que el mantenimiento y el control del reactor no requiriera un conocimiento especializado.

Después de construir el reactor se determinó la evolución y se evaluó el proceso fotocatalítico calculando el porcentaje de degradación (ecuación 1), donde C_i es la concentración inicial y C_t es la concentración en cada tiempo de las condiciones de degradación.

$$\% \text{ Degradación} = \left(\frac{C_i - C_t}{C_i} \right) * 100 \quad (1).$$

Para un mejor análisis se presenta primero el estudio de la 2-NA y después el de la 3-NA.

Degradación de la 2-nitroanilina

Los promedios de los ensayos de degradación de la 2-NA en diferentes concentraciones del catalizador (TiO_2) se muestran en la **figura 2**, donde se observa que las barras de error reflejaron la cercanía entre las medidas de los experimentos. Además, se evidenció una tendencia relativamente constante para las concentraciones de 0,3 g/L y 0,5 g/L. Sin embargo, en las concentraciones más altas del semiconductor, de 0,7 g/L y 0,9 g/L, se observó un aumento de la degradación, que pasó de 32 a 37 % sin adición de oxidante, con un valor

de pH de 5,7. La diferencia del 20 % en la degradación (**Figura 1**) entre las cantidades de 0,3 g/L y 0,5 g/L comparadas con las de 0,7 g/L y 0,9 g/L en un tiempo de 225 minutos, se debió al aumento de los sitios activos en la superficie del fotocatalizador (cantidad de catalizador), lo que favorece la quimisorción, es decir que la dosificación elevada del semiconductor mejoró la degradación de las nitroanilinas. Este resultado es similar al reportado por diversos autores para colorantes azoicos (**Hernández, et al., 2012; Zhang, et al., 2012; Lan, et al., 2014**).

Para verificar la validez de las diferencias en el porcentaje de degradación con relación a la cantidad de catalizador se hizo un ANOVA simple (**Tabla 1S**, <https://www.raccefyfyn.co/index.php/raccefyfyn/article/view/1315/2972>) bajo la hipótesis nula H_0 (no hay diferencia significativa entre las concentraciones de TiO_2) y la hipótesis alterna H_1 (hay diferencia significativa entre las concentraciones de TiO_2). El resultado de la prueba de significación rechazó la hipótesis nula ($p=0,0457$) y confirmó la diferencia en la dosificación del catalizador, aunque el resultado tan próximo de p en el límite estadístico reflejó la homogeneidad de los valores en algunos resultados, como se muestra en el diagrama de medias de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher en la **figura 3S**, <https://www.raccefyfyn.co/index.php/raccefyfyn/article/view/1315/2972>. En las **tablas 2S**, y **3S**, <https://www.raccefyfyn.co/index.php/raccefyfyn/article/view/1315/2972> (prueba de rangos múltiples para homogeneidad entre grupos y contrastes entre cada par de medias), se presenta el análisis estadístico adicional para la evaluación de la degradación de la 2-NA.

A partir de las concentraciones del semiconductor con el mejor porcentaje de degradación (0,7 g/L y 0,9 g/L), se analizó la variación del pH (2, 4 y 6) como se observa en la **figura 2** (las barras de error reflejan cercanía entre las medidas de los experimentos).

El pH en valores ácidos (pH=2, contribuyó al aumento de la degradación de la 2-NA hasta el doble de su porcentaje comparado con el sistema sin cambio de pH (**Figura 2**). Asimismo, en la **figura 3** se evidencia que con un pH de 6 la degradación de la 2-NA disminuyó y con uno de 4 mejoró levemente el rendimiento. No obstante, el pH=2 en la concentración de 0,7 g/L proporcionó la mejor degradación para la 2-NA como se evidencia en el hecho de que el pH de 2 se registró por debajo del pH del punto de carga cero del dióxido de titanio (pH=6,3), en el que aparecen las especies $Ti-OH$ o $Ti-OH_2^+$, las cuales generan atracciones intermoleculares para favorecer la absorción de moléculas orgánicas en la superficie del semiconductor, según los reportado en diversas investigaciones (**Ashua, et al., 2010; Ayoub, et al., 2017; Alalm, et al., 2014**).

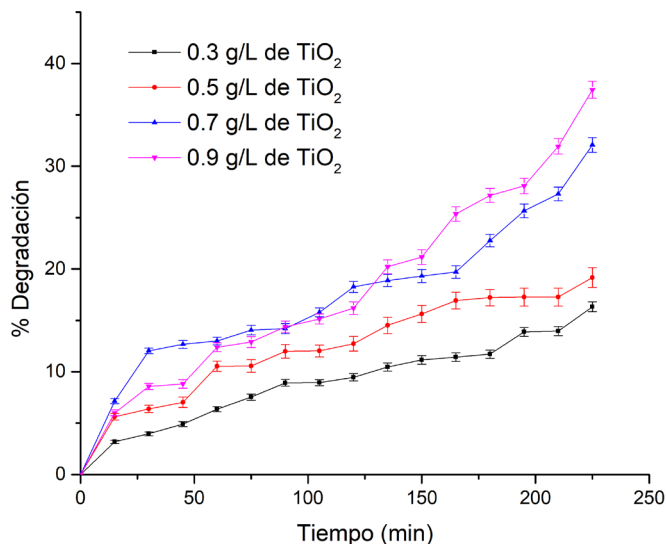


Figura 2. Porcentaje de degradación con barras de error de la 2-NA para 0,3 g/L, 0,5 g/L, 0,7 g/L y 0,9 g/L de TiO_2 , con 0 ppm de H_2O_2 y pH de 5,7

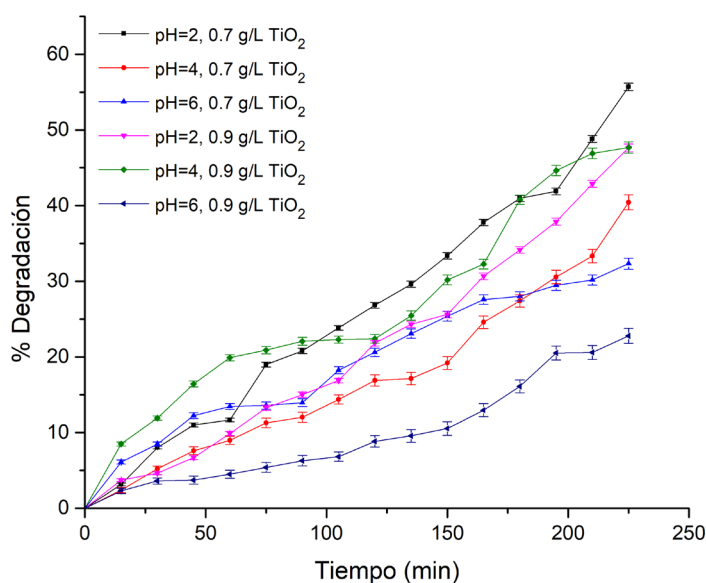


Figura 3. Porcentaje de degradación con barras de error de la 2-NA para 0,7 g/L y 0,9 g/L de TiO₂ con un pH de 2, 4 y 6 y 0 ppm de H₂O₂

Al igual que la concentración del semiconductor, se verificó la validez de las diferencias en el porcentaje de degradación con relación a la variación del pH mediante un ANOVA multifactorial (**Tabla 4S**, <https://www.raccefyfyn.co/index.php/raccefyfyn/article/view/1315/2972>) con la hipótesis nula H₀ (no existe diferencia significativa al variar el pH para las concentraciones de 0,7 y 0,9 g/L de TiO₂), y la hipótesis alterna H₁ (existe diferencia significativa al variar el pH para las concentraciones de 0,7 y 0,9 g/L de TiO₂). El resultado de la prueba de significación desechó la hipótesis nula (p=0,0028), lo que confirmó la diferencia entre los diferentes valores de pH. Por su lado, la interacción entre el pH y la cantidad de TiO₂ (p=0,3078) no presentó una diferencia significativa entre estos dos factores. En el diagrama de medias de Fisher (**Figura 4S, tablas 5S - 7S**, <https://www.raccefyfyn.co/index.php/raccefyfyn/article/view/1315/2972>), se apreció una diferencia entre las medias del pH de 2 y el de 4 con respecto al de 6, dándose la mejor degradación con el pH más ácido. Esto se evidencia en el diagrama de interacción entre el pH y la cantidad de TiO₂ (**Figura 5S**, <https://www.raccefyfyn.co/index.php/raccefyfyn/article/view/1315/2972>), donde las líneas se superponen e indican un comportamiento similar entre la concentración del TiO₂ con respecto a cada medida de pH con los mejores resultados para el pH de 2 y la concentración de 0,7 g/L.

La evaluación de la concentración del oxidante se hizo con 300, 500 y 700 ppm de H₂O₂, y las concentraciones del semiconductor de 0,7 g/L y 0,9 g/L y un pH de 2 y de 4 dieron el mejor porcentaje de degradación (**Figura 4**).

El aumento de la concentración del oxidante (700 ppm) favoreció la degradación de la 2-NA hasta el doble o triple del porcentaje comparada con los sistemas sin peróxido (**Figuras 2 y 3**). Asimismo, en la **figura 4** se observa cómo la degradación disminuyó o permaneció igual cuando las concentraciones de peróxido eran bajas, el pH de 4 y la cantidad de catalizador de 0,9 g/L. De hecho, para el sistema de la 2-NA la mejor degradación se registró con pH de 2, 700 ppm de H₂O₂ y 0,7 g/L de TiO₂ (93,5 %) (**Figura 4**). Es por ello que el aumento de la concentración del oxidante disminuyó la recombinación del electrón-hueco en el fotocatalizador y resultó en una degradación más rápida de las moléculas orgánicas (**Sapawe, et al., 2013; Gnanaprakasam, et al., 2015**).

La verificación de las diferencias en el efecto de la concentración del peróxido en relación con el porcentaje de degradación se validó con un ANOVA multifactorial (**Tabla 8S**, <https://www.raccefyfyn.co/index.php/raccefyfyn/article/view/1315/2972>) con una hipótesis

nula H_0 (no existe diferencia significativa al variar la concentración del oxidante para las dosificaciones de 0,7 y 0,9 g/L de TiO_2 y pH de 2 y 4) y una hipótesis alterna H_1 (existe diferencia significativa al variar la concentración del oxidante para las dosificaciones de 0,7 y 0,9 g/L de TiO_2 y pH de 2 y 4). El resultado de la prueba de significación desechó la hipótesis nula ($p=0,0000$) confirmando la diferencia entre los valores de concentración del oxidante. Sin embargo, en el promedio de los datos de degradación reflejados en el diagrama de medias de Fisher (**Figura 6S, tablas 9S – 11S**, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1315/2972>) se observa la similitud de los resultados entre las concentraciones de peróxido de 300 y 500 ppm en contraste con la concentración de 700 ppm, que, en promedio, aumentó 25 %.

En los gráficos de interacciones (**Figuras 7S y 8S**, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1315/2972>), se observa que el promedio de la degradación fue mayor cuando la concentración de oxidante fue alta. Con el pH de 4 la degradación promedio fue prácticamente constante al aumentar el H_2O_2 , a diferencia del pH de 2, que incrementó con la concentración del oxidante (**Figura 7S**, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1315/2972>). Asimismo sucedió con la dosificación del semiconductor (**Figura 8S**, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1315/2972>). La disminución en el porcentaje de degradación debido al aumento de la concentración del fotocatalizador podría deberse al incremento de la opacidad en la suspensión, lo que ocasiona dispersión de la luz y reduce la profundidad de infiltración de los fotones que pueden activar los semiconductores (Gnanaprakasam, et al., 2015; Seshadri, et al., 2007).

Degradación de la 3-nitroanilina

Para la degradación de la 3-NA se utilizó la dosificación de 0,7 g/L de TiO_2 con la que se habían conseguido los mejores resultados para la 2-NA. El valor de pH se fijó entre 2 y 4, y la concentración de peróxido fue de 500 y 700 ppm (**Figura 5**).

En la degradación de la 3-NA no se observó una tendencia frente al pH (curvas con similar crecimiento en la **figura 5**). Lo contrario sucedió con la concentración del oxidante, que produjo un aumento en el porcentaje de degradación en concentraciones de

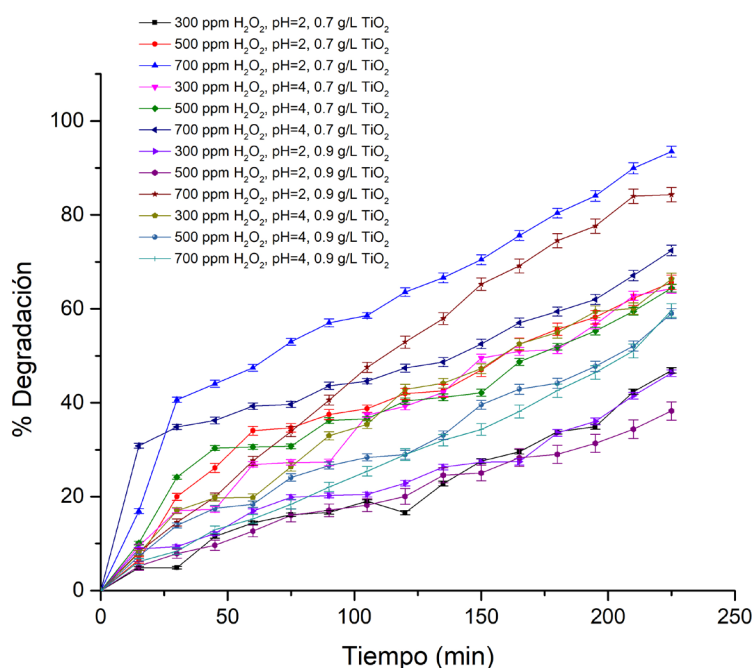


Figura 4. Porcentaje de degradación con barras de error de la 2-NA para 0,7 g/L y 0,9 g/L de TiO_2 , pH de 2 y 4, y 300, 500 y 700 de H_2O_2

peróxido de 500 ppm. Igualmente, con los pH de 2 y 4 y concentraciones bajas del oxidante se consiguió una mayor eficiencia para alcanzar altos valores de degradación. La diferencia en la concentración del oxidante para la degradación de la 2-NA y 3-NA se debe a que: i) la concentración de peróxido más allá del nivel óptimo genera radicales HO• que actúan como eliminadores de huecos y esto disminuye la eficiencia (Gnanaprakasam, *et al.*, 2015; Sobana, *et al.*, 2007), y ii) los fenómenos de interacción intramolecular debidos a la disposición de los grupos amino y nitro que favorecen la formación de un enlace de hidrógeno en la 2-NA (Panunto, *et al.*, 2015). La interacción adicional en la estructura generó rigidez, lo que conlleva condiciones más energéticas para el inicio de la degradación.

Así como con la 2-NA, en el ANOVA multifactorial se registraron diferencias en el efecto de la concentración del peróxido y el cambio de pH en cuanto al porcentaje de degradación de la 3-NA (Tabla 12S, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1315/2972>) con la hipótesis nula H_0 (no existe diferencia significativa al variar la concentración del oxidante de 500 ppm a 700 ppm con un pH de 2 y 4 para las dosificaciones de 0,7 g/L de TiO_2), y la hipótesis alterna H_1 (existe diferencia significativa al variar la concentración del oxidante de 500 ppm a 700 ppm con pH de 2 y 4 para las dosificaciones de 0,7 g/L de TiO_2). En la prueba de significación se validó la hipótesis nula ($p > 0,05$), lo que confirmó que no existían diferencias significativas entre los valores de la concentración del oxidante y el pH. Ello se corroboró en el promedio de los datos de degradación finales expresados en el diagrama de medias de Fisher (Figuras 9S, y 10S, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1315/2972>), en que las diferencias entre las medias de los niveles de pH (Figura 9S; Tablas 13S y 14S, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1315/2972>), al igual que las medias en la concentración del H_2O_2 (Figura 10S, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1315/2972>) fueron bajas, con lo que se comprobó la homogeneidad dentro de cada factor.

En el diagrama de interacción del pH y la concentración del H_2O_2 no se aprecia ninguna interacción entre los niveles de uno y otro (líneas paralelas) para la 3-NA, y en ambos casos el pH de 4 obtuvo los mejores resultados (degradación del 97,6 %) con una concentración de 500 ppm del oxidante (Figura 11S, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1315/2972>).

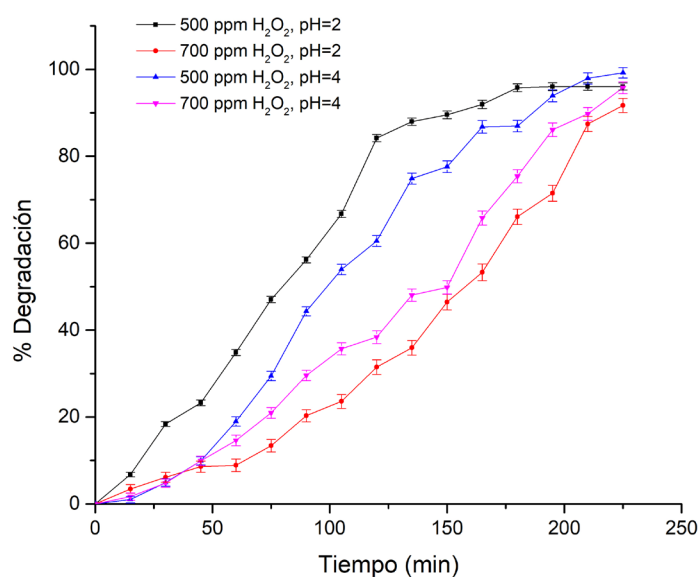


Figura 5. Porcentaje de degradación con barras de error de la 3-NA para 0,7 g/L de TiO_2 , pH de 2 y 4, y 500 y 700 ppm de H_2O_2

Cinética de reacción para la 2-NA y la 3-NA

La evaluación de la velocidad de degradación de la 2-NA y la 3-NA se hizo con los parámetros de pH, la concentración del oxidante y la dosificación del semiconductor con el mayor porcentaje de remoción (secciones G y H). En la **figura 6** (a, b y c) se observan las gráficas de pseudo-orden para la degradación de la 2-NA; en ellas el ajuste del pseudo-orden cero ($R^2=0,99144$) es mejor para describir los resultados de la cinética de degradación que el pseudo-orden uno ($R^2=0,95009$) o dos ($R^2=0,73323$). En la **figura 6a** se evidencia de forma proporcional la disminución de la concentración del derivado de nitroanilinas en el tiempo. El anterior pseudo-orden se obtuvo cuando el sustrato recurrió completamente el catalizador, cuya desaparición no depende de la concentración (**Theurich, et al., 1996**). De hecho, el ajuste de la regresión lineal con la ecuación 2 arrojó una pendiente que indica la disminución de $1,4093 \times 10^{-6}$ M/s o $0,1945$ mg/Ls de la concentración del 2-NA en agua.

$$C_{2NA} = -1.4093 \times 10^{-6}t + 3.5290 \times 10^{-4}M \quad (2).$$

De forma similar se procedió para la 3-NA. En la **figura 6d, e y f**, se presentan las gráficas de pseudo-orden para la cinética de degradación. El ajuste de la regresión lineal favoreció el pseudo-orden cero ($R^2=0,97151$) en comparación con el pseudo-orden uno ($R^2=0,79522$) o el dos ($R^2=0,30999$). Por lo tanto, se puede inferir que sucede el mismo fenómeno observado para la 2-NA. Para este isómero de la nitroanilina en agua se encontró una disminución de la concentración de $2,9816 \times 10^{-6}$ M/s o $0,5784$ mg/Ls, cuya ecuación de ajuste corresponde al número 3.

$$C_{3NA} = -2.9816 \times 10^{-6}t + 2.4708 \times 10^{-4}M \quad (3).$$

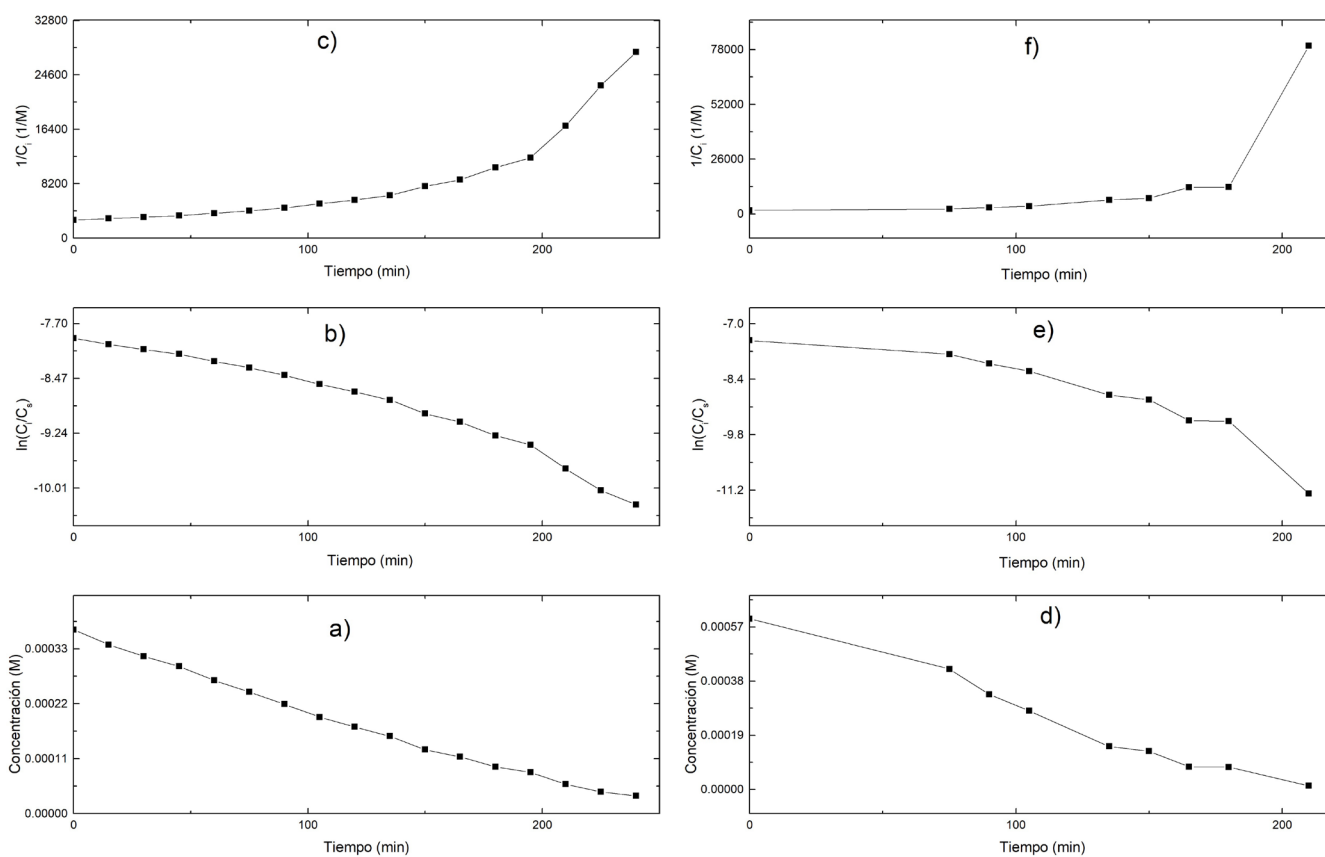


Figura 6. Gráficas de pseudo-orden: **a)** cero, **b)** uno y **c)** dos para la degradación de la 2-NA, y de pseudo-orden: **d)** cero, **e)** uno y **f)** dos para la degradación de la 3-NA

Para comprobar el pseudo-orden cero obtenido en los dos sistemas, se asumió que la quimisorción puede describirse por el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (L-H), cuya velocidad de degradación se indica en la ecuación 4.

$$-\frac{1}{m_c} \frac{d[X - NA]}{dt} = \frac{k_a K[X - NA]}{1 + K[X - NA]} \quad (4),$$

donde $d[X-NA]/dt$ es la velocidad de degradación de la 2-NA o 3-NA por masa del catalizador (m_c), k_a es la constante de velocidad aparente de la reacción, K el coeficiente de adsorción de la 2-NA o 3-NA, y $[X-NA]$ la concentración molar de la 2-NA o 3-NA. De la ecuación 4 se infieren dos condiciones: i) si la concentración es baja, el denominador tiende a 1 y la ecuación depende de la concentración de los isómeros de la nitroanilina, considerándose de primer orden; ii) si la concentración es alta, el denominador tiende a $K[X-NA]$, llegando a ser dependiente de las constantes y se considera de orden cero.

En este estudio se consideró el análisis propuesto por **Theurich, et al.** (1996), aplicado a la degradación del 4-clorofenol en suspensiones acuosas de dióxido de titanio. Al graficar la concentración en cada tiempo con relación a la concentración inicial (**Figura 7**) se puede generar una tendencia de los datos, si estos son de correlación lineal. Como se observa en la **figura 7**, ambos isómeros de la nitroanilina se consideran de orden cero o pseudo-orden cero, lo que respalda los resultados de la cinética de la reacción mediante el método gráfico (**Figura 6 a y d**).

Recuperación del catalizador TiO2

El dióxido de titanio recuperado después de la fotodegradación fue de 70 % (pérdidas por filtración en la toma de muestras). Además, se caracterizó el TiO₂ inicial por difracción de rayos X (DRX) en polvo (**Figura 11S**, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1315/2972>), y mediante la superposición de picos en el difractograma se encontró una relación de 70:30 de las fases anatasa:rutilo, en el que las líneas verdes corresponden a la fase de anatasa sintética y las líneas rojas a la fase de rutilo sintético.

Después del calentamiento a 500 °C durante 24 horas, se observó un cambio en la proporción del sólido (relación 80:20 de rutilo:anatasa) (**Figura 12S**, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1315/2972>) debido a la transición de la fase de anatasa a rutilo, que ocurre entre los 400 y los 1.000 °C. La relación de fases obtenidas no afectó el proceso fotocatalítico para los compuestos bajo estudio.

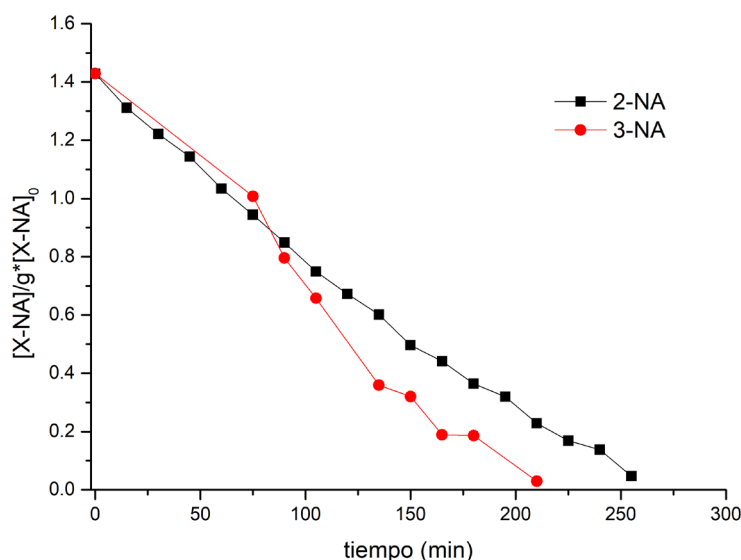


Figura 7. Gráficas de la relación de la concentración en el tiempo en relación con la concentración inicial por masa de catalizador con respecto al tiempo para 2-NA y 3-NA

Conclusiones

El prototipo de reactor fotocatalítico construido sirve para evaluar procesos de degradación de contaminantes en agua a escala de laboratorio. En el proceso de degradación de la 2-NA y la 3-NA en el reactor prototipo, con variaciones en el pH, la concentración de oxidante y la cantidad de semiconductor, se llegaron a obtener degradaciones de 93,5 y 97,6 % de los compuestos, respectivamente. Para la degradación de la 2-NA se requirieron altas concentraciones del oxidante y pH ácidos, contrario a la degradación del isómero 3-NA. La cinética de degradación obtenida mediante el método gráfico y el análisis mediante el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood resultó en un pseudo-orden cero para ambos sistemas, lo que indica que los isómeros de la nitroanilina recubren el catalizador en su totalidad durante la degradación. Por otro lado, el análisis DRX no evidenció un cambio significativo en la estructura por saturación del catalizador o la incorporación de materia orgánica en el semiconductor.

Información suplementaria

Figuras suplementarias. Vea la información suplementaria en <https://www.raccefyfyn.co/index.php/raccefyfyn/article/view/1315/2972>

Agradecimientos

Al Grupo de Investigación en Ciencias Ambientales (INCIAM) de la Universidad del Quindío y el grupo GIEPRONAL de la Universidad Nacional Abierta y a Distancia-UNAD. Cortés le agradece al M.Sc Luis Alfonso Salazar por todo el apoyo en la instrumentación química empleada en el presente trabajo.

Contribución de los autores

SMGG diseñó el reactor y realizó medidas experimentales de las concentraciones de la 2-NA y la 3-NA; JRRP contribuyó en la evaluación de las concentraciones y el análisis estadístico; NYCB aportó al análisis estadístico y la evaluación de los difractogramas; HFCH se encargó de la evaluación del seguimiento de la degradación, el análisis estadístico y la cinética química, además de supervisar la escritura del artículo.

Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener ningún conflicto de intereses.

Referencias

- Alalm, MG. & Tawfik, A.** (2014). Solar Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Solutions Using Titanium Dioxide. *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Science Index* 86, *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*. **8** (2): 144-147. Doi: 10.5281/zenodo.1090934
- Al-bayati, TM.** (2014). Removal of Aniline and Nitro-Substituted Aniline from Wastewater by Particulate Nanoporous MCM-48. *Particulate Science and Technology An International Journal*. **32** (6): 616-623. Doi: 10.1080/02726351.2014.948973
- Al-bayati TM. & Doyle, AM.** (2013). Shape-Selective Adsorption of Substituted Aniline Pollutants from Wastewater. *Adsorption Science & Technology*. **31** (5): 459-468. Doi: 10.1260/0263-6174.31.5.459
- Amritha, AS. & Manu, B.** (2018). Degradation of nitroaromatic compounds: a novel approach using iron from laterite soil. *Appl Water Sci*. **8**: 136. Doi: 10.1007/s13201-018-0778-7
- Asuha, S., Zhou, X.G., Zhao, S.** (2010) Adsorption of Methyl Orange and Cr(VI) on Mesoporous TiO₂ Prepared by Hydrothermal Method. *Journal of Hazardous Materials*. **181**: 204-210. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.117
- Ayoub, H., Kassir, M., Raad, M., Bazzi, H., Hijazi, A.** (2017). Effect of Dye Structure on the Photodegradation Kinetic Using TiO₂ Nanoparticles. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. **5**: 31-45. Doi: 10.4236/msce.2017.56004

- Blakey, DH., Maus, KL., Bell, R., Bayley, J., Douglas, GR., Nestmann, ER.** (1994). Mutagenic activity of 3 industrial chemicals in a battery of in vitro and in vivo tests. *Mutat Res-Gen Tox.* **320** (4): 273-283. Doi: 10.1016/0165-1218(94)90080-9
- Deng, Y. & Zhao R.** (2015). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Curr Pollution Rep.* **1**: 167-176. Doi: 10.1007/s40726-015-0015-z
- Díaz, WD., Cortés, HF., Rodríguez, JA.** (2017). Degradación fotocatalítica de la orto y meta-nitroanilina en un reactor cilíndrico – parabólico compuesto. *Entre Ciencia e Ingeniería.* **11** (22): 95-100. Doi: 10.31908/19098367.3554
- Dong, Z., Le, X., Li, X., Zhang, W., Dong, C., Ma, J.** (2014). Silver nanoparticles immobilized on fibrous nano-silica as highly efficient and recyclable heterogeneous catalyst for reduction of 4-nitrophenol and 2- nitroaniline. *Appl Catal B.* **158** (129): 129-135. Doi: 10.1016/j.apcatb.2014.04.015
- Gautam, S., Kamble, SP., Sawant, SB., Pangarkar, VG.** (2005). Photocatalytic degradation of 4-nitroaniline using solar and artificial UV radiation. *Chemical Engineering Journal.* **110** (1-3): 129-137. Doi: 10.1016/j.cej.2005.03.021
- Gnanaprakasam, A., Sivakumar, VM., Thirumarimurugan, M.** (2015). Influencing Parameters in the Photocatalytic Degradation of Organic Effluent via Nanometal Oxide Catalyst: A Review. *Indian Journal of Materials Science.* **2015**: 1-16. Doi: 10.1155/2015/601827
- Habibi, MH., Khaledisardashti, M., Montazerzohori, M.** (2004). Photocatalytic Mineralisation of Aniline Derivatives in Aquatic Systems Using Semiconductor Oxides. *Annali di Chimica.* **94** (5-6): 421- 428. Doi: 10.1002/adic.200490051
- Hasani, M. & Emami F.** (2008). Evaluation of feed-forward back propagation and radial basis function neural networks in simultaneous kinetic spectrophotometric determination of nitroaniline isomers. *Talanta.* **75**: 116-126. Doi: 10.1016/j.talanta.2007.10.038
- Hernández, JM., García, LA., García, R., Cueto, A., Carmona, J.** (2012). Estudio cinético de la fotodegradación del naranja de metilo en presencia de TiO₂: efecto de la fuente de radiación U.V., concentración del azo-colorante y del catalizador. *Av. cien. Ing.* **3** (2): 25-34.
- Huang, W. & Liu, R.** (2011). Photocatalytic Degradation of p-Nitroaniline with Composite Photocatalyst H3P12W40/TiO₂. *Advanced Materials Research.* **233-235**: 967-970. Doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.233-235.967
- Lan, S., Liu, L., Li, R., Leng, Z., Gan, S.** (2014). Hierarchical Hollow Structure ZnO: Synthesis, Characterization, and Highly Efficient Adsorption/Photocatalysis toward Congo Red. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* **53** (8): 3131-3139. Doi: 10.1021/ie404053m
- Li, K., Zheng, Z., Feng, J., Zhang, J., Luo, X., Zhao, G., Huang, X.** (2008). Adsorption of p-nitroaniline from aqueous solutions onto activated carbon fiber prepared from cotton stalk. *Journal of Hazardous Materials.* **166** (2-3): 1180-1185. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.035
- Ma, H., Wang, M., Pu, C., Zhang J., Zhao, S., Yao, S., Xiong, J.**(2009). Transient and steady-state photolysis of p-nitroaniline in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials.* **165** (1-3): 867-873. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.10.077
- Mei, X., Ding, Y., Wang, Y., Yang, Y., Xu, L., Wang, Y., Shen, W., Zhang, Z., Ma, M., Guo, Z., Xiao, Y., Yang, X., Zhou, B., Xu, K., Guo, W., Wang, C.** (2020a). A novel membrane-aerated biofilter for the enhanced treatment of nitroaniline wastewater: Nitroaniline biodegradation performance and its influencing factors. *Bioresource Technology.* **307**: 123241. Doi: 10.1016/j.biortech.2020.123241
- Mei, X., Wang, Y., Yang, Y., Xu, L., Wang, Y., Guo, Z., Shen, W., Zhang, Z., Ma, M., Ding, Y., Xiao, Y., Yang, X., Yin, C., Guo, W., Xu, K., Wang, C.** (2020b). Enhanced treatment of nitroaniline-containing wastewater by a membrane-aerated biofilm reactor: Simultaneous nitroaniline degradation and nitrogen removal. *Separation and Purification Technology.* **248**: 117078. Doi: 10.1016/j.seppur.2020.117078
- Mirkhani, V., Tangestaninejad, S., Moghadam, M., Habibi, MH., Vartooni, AR.** (2009). Photodegradation of aromatic amines by Ag-TiO₂ photocatalyst. *Journal of the Iranian Chemical Society.* **6**: 800-807. Doi: 10.1007/BF03246172
- Naseem, K., Begum, R., Farooqi, Z.H.** (2017). Catalytic reduction of 2-nitroaniline: a review. *Environ Sci Pollut Res.* **24**: 6446-6460. Doi: 10.1007/s11356-016-8317-2
- Panunto, TW., Urbanczyk, Z., Johnson, R., Etter, CM.** (1987). Hydrogen-bond formation in nitroanilines: the first step in designing acentric materials. *Journal of the American Chemical Society.* **109** (25): 7786-7797. Doi: 10.1021/ja00259a030
- Sapawe, N., Jalil, AA., Triwahyono, S.** (2013). Photodecolorization of methylene blue over EGZrO₂/

- EGZnO/EGFe₂O₃/HY photocatalyst: effect of radical scavenger. *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*. **9** (2): 67-73. Doi: 10.11113/mjfas.v9n2.85
- Saupe, A.** (1999). High-rate biodegradation of 3- and 4-nitroaniline. *Chemosphere*. **39** (13): 2325-2346. Doi: 10.1016/S0045-6535(99)00141-1
- Seshadri, H., Chitra, S., Paramasivan, K., Sinha, PK.** (2008). Photocatalytic degradation of liquid waste containing EDTA. *Desalination*. **232** (1-3): 139-144. Doi: 10.1016/j.desal.2007.12.013
- Sharma, S., Kumar, S., Arumugam, SM., Elumalai, S.** (2020), Promising photocatalytic degradation of lignin over carbon quantum dots decorated TiO₂ nanocomposite in aqueous condition. *Applied Catalysis A: General*. **602**: 117730. Doi: 10.1016/j.apcata.2020.117730
- Silambarasan, S. & Vangnai, A.** (2016). Biodegradation of 4-nitroaniline by plant-growth promoting *Acinetobacter* sp. AVLB2 and toxicological analysis of its biodegradation metabolites. *Journal of Hazardous Materials*. **302**: 426-436. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.10.010
- Sobana N., Swaminathan, M.** (2007). The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of acid red 18 by ZnO. *Separation and Purification Technology*. **56** (1): 101-107. Doi: 10.1016/j.seppur.2007.01.032
- Sun, JH., Sun, SP., Fan, MH., Guo, HQ., Qiao, LP., Sun, RX.** (2007). A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*. **148** (1-2): 172-177. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.02.022
- Surolia, PK., Tayade, RJ., Jasra, RV.** (2010). TiO₂-Coated Cenospheres as Catalysts for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue, p-Nitroaniline, n-Decane, and n-Tridecane under Solar Irradiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **49** (19): 8908-8919. Doi: 10.1021/ie100388m
- Theurich, J., Lindner, M., Bahnemann, DW.** (1996). Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol in Aerated Aqueous Titanium Dioxide Suspensions: A Kinetic and Mechanistic Study. *Langmuir*. **12** (26): 6368-6376. Doi: 10.1021/la960228t
- Wang, H., Jiang, H., Song, N., Liu, X., Jia, Q.** (2014). Application of cloud point methodology to the determination of nitroanilines in natural water, *Korean J. Chem. Eng.* **31**: 2261-2265. Doi: 10.1007/s11814-014-0182-4
- Wang, N., Zheng, T., Jiang, J., Wang, P.** (2015). Cu(II)-Fe(II)-H₂O₂ oxidative removal of 3-nitroaniline in water under microwave irradiation. *Chemical Engineering Journal*. **260**: 386-392. Doi: 10.1016/j.cej.2014.09.002
- Wang, Y., Zhang, YN., Zhao, G., Wu, M., Li, M., Li, D., Zhang, Y., Zhang, Y.** (2013). Electrosorptive photocatalytic degradation of highly concentrated p-nitroaniline with TiO₂ nanorod-clusters/carbon aerogel electrode under visible light. *Separation and Purification Technology*. **104**: 229-237. Doi: 10.1016/j.seppur.2012.11.009
- Yang, B., Cheng, Z., Fan, M., Jia, J., Yuan, T., Shen, Z.** (2018). Supercritical water oxidation of 2-, 3- and 4-nitroaniline: A study on nitrogen transformation mechanism. *Chemosphere*. **205**: 426-432. Doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.029
- Zhang, Z., Xu, Y., Ma, X., Li, F., Liu, D., Chen, Z., Zhang, F., Dionysiou, DD.** (2012). Microwave degradation of methyl orange dye in aqueous solution in the presence of nano-TiO₂-supported activated carbon (supported-TiO₂/AC/MW). *Journal of Hazardous Materials*. **209-210**: 271-277. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.01.021
- Zheng, K., Zhang, TC., Lin, P., Han, YH., Li, HY., Ji, RJ., Zhang HY.** (2015). 4-Nitroaniline Degradation by TiO₂ Catalyst Doping with Manganese. *Journal of Chemistry*. **2015**: 1-6. Doi: 10.1155/2015/382376