

TRATAMIENTO DE UN HERBICIDA COMERCIAL POR EL PROCESO FOTO-FENTON

L. Conte¹, J. Farias², E. Albizzati³, O. Alfano⁴

INTEC, Universidad Nacional del Litoral-CONICET, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina.

Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2654, 3000 Santa Fe, Argentina.

Tel.: 54 342 4511546. E-mail: lconte@santafe-conicet.gov.ar

RESUMEN: En este trabajo se estudia la degradación Fenton y foto-Fenton del herbicida 2,4-D. El dispositivo experimental es un foto-reactor tanque bien agitado, isotérmico, irradiado desde el fondo. Con un modelo teórico se verifica el efecto beneficioso de la radiación, la concentración de hierro y la temperatura sobre la degradación para el principio activo (ácido 2,4-diclorofenoxiacético). Para el herbicida comercial (2,4-D amina), se obtiene una conversión del carbono orgánico total (COT) cercana al 90%, usando sólo para elevadas concentraciones de hierro (10 ppm) y altos valores de la relación entre las concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno y el contaminante ($R=50$). En cambio para el principio activo, la reducción del COT es 85%, con una concentración de hierro de 1 ppm y $R=28,5$. Bajo las condiciones especificadas para el herbicida comercial, la eficiencia cuántica absoluta del proceso es 0,385 mol/ Eins y la eficiencia cuántica aparente es 0,422 mol/ Eins.

Palabras clave: foto-Fenton, ácido 2,4 diclorofenoxiacético, herbicida comercial.

INTRODUCCIÓN

Los herbicidas de uso comercial cuyo principio activo es el ácido (2,4-D) son comúnmente utilizados para el control selectivo de malezas de hojas anchas en los cultivos de cereales y oleaginosas. La alta eficacia y el bajo costo relativo han sido responsables del uso continuo de 2,4-D durante varias décadas, generando polémicas entre los beneficios y los daños que ocasiona.

La creciente preocupación por los temas relacionados con el ambiente y la contaminación, ha fomentado la búsqueda de métodos más eficientes para la eliminación de las sustancias contaminantes existentes en el agua, aire y suelos. Recientemente, los Procesos de Oxidación Avanzados (POAs) han posibilitado la degradación de sustancias orgánicas no tratables mediante otros métodos debido a su elevada estabilidad química y/o baja biodegradabilidad (efluentes industriales químicos, farmacéuticos, agroquímicos, textiles, entre otros). Estos procesos son considerados las tecnologías en desarrollo con más futuro en la materia (Cominellis et al., 2008).

Los POAs se basan en la generación de radicales hidroxilo, que tienen un fuerte carácter oxidante. Los contaminantes se destruyen convirtiéndose en iones inorgánicos, agua y dióxido de carbono. Para generar el radical hidroxilo se utilizan reactivos como el ozono y el peróxido de hidrógeno, potenciándose la destrucción de los contaminantes mediante la asistencia de la reacción química con radiación UV o UV-Vis. La radiación empleada puede provenir de lámparas (radiación artificial) o del Sol (radiación natural).

La reacción de Fenton que usa una mezcla de peróxido de hidrógeno y sales de hierro es un POA donde se producen radicales hidroxilo en fase homogénea a temperatura ambiente. La producción de radicales hidroxilo se aumenta irradiando la mezcla (reacción foto-Fenton), lo que incrementa la velocidad de degradación de los diversos contaminantes. La factibilidad de aplicar la radiación solar como fuente de energía hace que el proceso foto-Fenton sea técnicamente competitivo y atractivo desde el punto de vista económico (Blanco et al., 2009; Malato et al., 2009).

En este trabajo se describen los ensayos experimentales efectuados para aplicar el proceso foto-Fenton en la degradación del herbicida 2,4-D. Se realizan pruebas con el principio activo (ácido 2,4-diclorofenoxiacético, Merck ACS) y con un herbicida comercial (2,4-D amina ZAMBA, sal de dimetil amina del ácido 2,4 diclorofenoxiacético), usando un reactor de laboratorio asistido con radiación UV artificial.

Se analizan las principales variables que influyen al sistema, tales como temperatura, relación de las concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno / ácido 2,4-diclorofenoxiacético (R), radiación y concentración de hierro. Para todos los ensayos, la concentración estudiada del contaminante es de 30 ppm (expresado en términos del ácido 2,4-diclorofenoxiacético o la sal de dimetil amina del ácido 2,4 diclorofenoxiacético, según el caso). En las experiencias a $pH \approx 3$, se determina principalmente la evolución temporal de la concentración de 2,4-D y de carbono orgánico total (COT).

¹ Becario de Posgrado INTEC UNL CONICET

² Investigador INTEC UNL CONICET

³ Profesor Investigador Fac. Ing.Qca. UNL

⁴ Profesor Investigador INTEC UNL CONICET

DISPOSITIVO EXPERIMENTAL Y CONDICIONES DE OPERACIÓN

Dispositivo experimental

El dispositivo experimental consistió en un reactor discontinuo de laboratorio, que se muestra en la Figura 1 (Farias et al., 2009a).

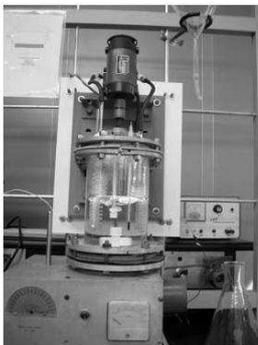


Figura 1. Foto-reactor tanque de laboratorio.

El reactor tanque cilíndrico está construido de vidrio Pyrex y la base (fondo del reactor) en cuarzo Suprasil. La fuente de radiación que irradia el fondo del reactor es una lámpara tubular Phillips TL-K40 W/09 N ubicada en el eje focal de un reflector cilíndrico construido con láminas de aluminio de sección transversal parabólica. Un agitador mecánico de teflón asegura las condiciones de mezclado. El control de temperatura se realiza a través de una serie de serpentines de vidrio conectados a un baño termostático; completan el sistema un elemento obturador de la radiación que aísla el sistema lámpara-reflector del volumen de reacción, un dispositivo de toma de muestra y un termómetro.

Condiciones de operación

Dentro de las variables de operación de mayor relevancia se encuentran el pH y la temperatura. El pH óptimo de operación es 2,8; dicho valor maximiza la concentración de los complejos acuosos monohidroxilado y dihidroxilado de Fe (III), que absorben en forma más eficiente la radiación UV-Vis en comparación con otros complejos no hidroxilados de Fe (III).

Además, se ha comprobado que la eficiencia de las reacciones Fenton y Foto-Fenton se acrecienta gradualmente con la temperatura (Farias et al., 2007). Sin embargo, a partir de los 50°C, la concentración de hierro disuelto cae de manera significativa (precipitando como hidróxido férrico) afectando directamente el proceso. Se ha determinado que para una concentración de hierro de 10 ppm, es factible usar un rango de temperaturas que va desde 20 a 55 °C sin observarse precipitación de hierro.

Es importante considerar la concentración inicial del agente oxidante (peróxido de hidrógeno) necesaria para que la reacción sea eficiente. Según la bibliografía (Pignatello et al., 1992) el valor estequiométrico de R (relación entre las concentraciones molares iniciales del oxidante y contaminante) para alcanzar la mineralización del 2,4-D, es igual a 7. Sin embargo, para llegar a niveles de conversión importantes en un tiempo de reacción razonable, muchos ensayos se han realizado con mayores valores de R.

Procedimiento experimental

El experimento comienza con la preparación de las soluciones reaccionantes, según el compuesto a degradar, ácido 2,4-diclorofenoxiacético (Merck ACS) o 2,4-D amina Comercial (concentración provista por el comerciante, 58,4 g 2,4-D Amina por 100 ml); sulfato férrico y peróxido de hidrogeno (Carlo Erba ACS, 28,5% valorada con permanganato de potasio). Luego, al reactor con agua destilada a temperatura ambiente, aislado y oscuro, se vierten las soluciones del contaminante orgánico y sulfato férrico. La temperatura del baño se fija a la temperatura de reacción (20 °C), y se agrega la solución de peróxido de hidrógeno. Se chequea el pH (valor necesario 3, ajustado con ácido sulfúrico) dejando homogeneizar un minuto la solución y se procede a extraer la muestra “cero” de la experiencia. En el momento en que se extrae la muestra, es filtrada (filtro de nylon de 0,22 µm) y dividida en cuatro alícuotas para mediciones de contaminante, COT, hierro total y peróxido de hidrógeno. Luego, manteniendo constante la temperatura en el interior del reactor, se continúa con la toma de muestras de la solución reaccionante.

Las muestras para análisis de 2,4-D son pre tratadas con metanol. Luego, la concentración es establecida mediante cromatografía líquida, para lo cual se emplea la técnica HPLC en un cromatógrafo marca Waters (modelo 1525), equipado con una columna analítica de fase reversa de 18 carbonos (LC – 18 Supelcosil, Supelco) y un detector de absorbancia dual (Waters 2487). El contenido de COT se ha cuantificado en el equipo Shimadzu TOC-5000A. Las muestras para estas determinaciones son pre-tratadas con sulfito de sodio.

La concentración del agente oxidante (peróxido de hidrógeno) se analiza empleando un espectrofotómetro UV-Vis CARY 100 BIO a 350 nm, por medio de una técnica iodométrica modificada. Además, la concentración del hierro total en solución

se determina empleando un método colorimétrico con 1,10-fenantrolina a 510 nm. Para estas determinaciones las muestras son pre tratadas con ácido ascórbico.

Cabe aclarar, que cuando se trabaja con el herbicida 2,4-D comercial, se procede de igual forma en la toma de muestras, pero la muestra filtrada se divide solamente en tres alícuotas para mediciones de COT, hierro total y peróxido de hidrógeno. Debido a la información incompleta sobre la composición química del formulado comercial, se decidió no realizar las determinaciones correspondientes de HPLC (2,4-D) para evitar posibles obturaciones de la columna.

DEGRADACIÓN DEL PRINCIPIO ACTIVO

En la Tabla 1 se presenta un resumen de resultados obtenidos en el laboratorio para la degradación del principio activo (2,4-D), con valores de R mayores que el estequiométrico, y próximos a los usados luego con el herbicida comercial. Otros detalles de las experiencias realizadas se muestran en Farias et al. (2009a).

Reacción Fenton						
R	Fe(ppm)	T(°C)	30 min		120 min	
			X _{2,4-D} (%)	X _{PER} (%)	X _{COT} (%)	X _{PER} (%)
28,5	5	20	42,28	4,22	19,91	28,01
28,5	1	50	96,75	18,00	36,60	41,07
50	1	20	5,48	0,00	5,85	3,16
50	5	50	100,00	41,13	34,06	55,38
Reacción foto-Fenton						
R	Fe(ppm)	T(°C)	30 min		120 min	
			X _{2,4-D} (%)	X _{PER} (%)	X _{COT} (%)	X _{PER} (%)
28,5	1	20	81,40	8,81	88,03	75,36
28,5	5	50	99,20	98,25	85,55	98,76
50	1	50	99,60	38,25	86,92	98,78
50	5	20	100,00	37,43	83,66	95,83

Tabla 1. Condiciones y conversión en las experiencias con 2,4-D.

Al comparar los resultados obtenidos en ambos procesos, se observa el efecto favorable de la radiación en la degradación del contaminante con el proceso foto-Fenton. En similares condiciones, la conversión del 2,4-D en la reacción irradiada se incrementa notablemente frente a la no irradiada, y se alcanzan elevadas conversiones para el COT. Asimismo bajo condiciones irradiadas, operando con el mismo valor de R, se nota el efecto beneficioso de la mayor concentración de hierro, aunque el proceso se efectúe a una menor temperatura.

Para complementar las experiencias, se ha desarrollado un modelo cinético de la degradación del principio activo en el laboratorio (Farias et al., 2009b). Aplicando el modelo teórico se puede analizar la influencia combinada de la concentración de hierro, temperatura y R sobre la conversión del contaminante. Los resultados teóricos obtenidos y los alcanzados experimentalmente se presentan la Figura 2.

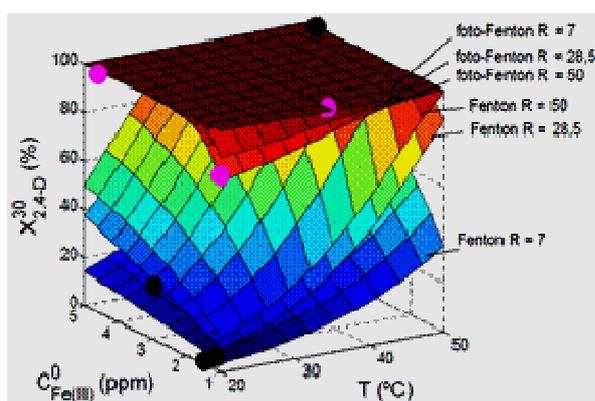


Figura 2. Conversión del principio activo en función de R, concentración de hierro y temperatura.

En la figura precedente se observa que luego de 30 min de reacción, a temperaturas bajas e intermedias se obtienen mejores conversiones para la reacción foto-Fenton que en la reacción Fenton. Sin embargo, a temperaturas más elevadas las diferencias entre ambas conversiones se reducen notablemente. Además para R = 50 y valores bajos de temperatura y concentración de hierro, la conversión del 2,4-D es menor que la obtenida para R = 7. Con este valor bajo de R, al incrementar la temperatura y la concentración de hierro, la conversión del contaminante se incrementa hasta casi el 100%.

DEGRADACIÓN DEL HERBICIDA COMERCIAL

En cuanto a los estudios realizados empleando el herbicida comercial, la concentración estudiada es de 30 ppm, esto expresado en términos del principio activo, sal de dimetil amina del ácido 2,4 diclorofenoxiacético. Esta concentración inicial del contaminante representa un COT teórico de 13,5 ppm.

Las determinaciones realizadas sobre el herbicida comercial (30 ppm), arrojan un COT experimental muy cercano al valor del teórico, por lo que se puede suponer que los coadyuvantes presentes en el producto comercial son de origen inorgánico. Según especificaciones del vendedor, los principales tipos de coadyuvantes presentes en este tipo de herbicidas son agentes emulsionantes, aglutinantes y humectantes. Estos productos cumplen gran cantidad de funciones que de manera individual o conjunta, ayudan a mejorar el desempeño de la aplicación del herbicida.

En las experiencias se trabajó a la temperatura ambiente, lo que resulta poco favorable, para determinar En una primera experiencia realizada con 3 ppm de hierro y $R=28,5$ sólo se obtiene un 10% en la conversión de COT luego de 120 minutos de reacción foto-Fenton. En este caso se observa una reducción en la concentración de peróxido de hidrógeno cercana al 50%, lo que implicaría un consumo adicional en la oxidación de los diversos coadyuvantes presentes en el herbicida comercial.

En otra experiencia, al aumentar las concentraciones de hierro a 10 ppm, R igual a 50 y temperatura ambiente, los resultados de la Figura 3 muestran una mayor mineralización del contaminante. En dicha figura se verifica el consumo completo del agente oxidante y una conversión de COT igual a 90% al finalizar el proceso.

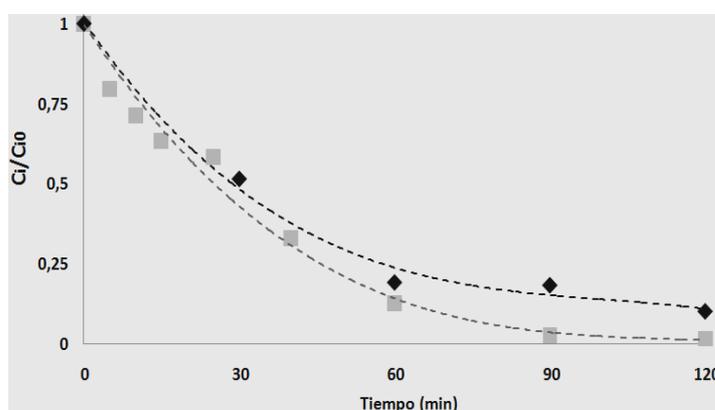


Figura 3. 2,4-D comercial. Concentraciones relativas de COT (◆) y peróxido de hidrógeno (■), en función del tiempo. $C_{Fe(III)}^{o}=10$ ppm, $R=50$ y 20 °C.

Se observa que para las mismas condiciones presentadas en la Figura 3 pero operando sin radiación (reacción Fenton), se alcanza solamente un 50% en la referida conversión luego de 120 min de reacción. Entonces, los resultados indican que los diversos iones inorgánicos presentes en el herbicida comercial (formando parte de los coadyuvantes) ejercen efectos negativos sobre la efectividad del proceso foto-Fenton (formación de complejos con las diferentes formas de hierro presentes, consumo de los radicales hidroxilo y formación de radicales menos reactivos).

Finalmente, con el fin de evaluar la eficiencia de la degradación del herbicida comercial por la reacción de foto-Fenton ($C_{Fe(III)}^{o}=10$ ppm, $R=50$ y 20 °C), se hallaron las siguientes eficiencias cuánticas del proceso: i) la eficiencia cuántica aparente de mineralización ($\eta_{COT,app}$) y, ii) la eficiencia cuántica absoluta de mineralización ($\eta_{COT,abs}$).

La eficiencia cuántica absoluta mide la cantidad de moles de COT convertido por mol de fotones absorbidos en el medio. Al compararla con la eficiencia cuántica aparente, se puede conocer cuántos de los fotones que llegan a la base del reactor son absorbidos.

Dichas eficiencias se definen según (Satuf et al., 2007):

$$\eta_{TOC,app} = \frac{[\text{cantidad de CO T convertido}]}{[\text{cantidad de fotones que llegan a la pared del reactor}]} = \frac{(COT_0 - COT_f) V_T}{q_W A_W (\Delta tiempo)} \quad (1)$$

$$\eta_{TOC,abs} = \frac{[\text{cantidad de COT convertido}]}{[\text{cantidad de fotones absorbidos}]} = \frac{(COT_0 - COT_f)}{\langle e^a(x) \rangle_{V_R} (\Delta tiempo)} \quad (2)$$

En las expresiones, q_w es el flujo de radiación sobre la ventana del reactor, $\langle e^a(x) \rangle_{V_R}$ es la velocidad volumétrica promedio de absorción de fotones en el interior del reactor y A_w el área de la ventana del reactor.

A partir de los estudios realizados por Alfano et al. (1985) para un foto-reactor de laboratorio similar al utilizado en el presente trabajo, se propone un modelo del campo de radiación en una dimensión para calcular la velocidad volumétrica de absorción de fotones (monocromática) en el interior del reactor como una función de la coordenada espacial x . Esto es:

$$e_{\lambda}^a(x) = \kappa_{\lambda} * q_w * f_{\lambda} * \exp(-\kappa_{T,\lambda} * x) \quad (3)$$

f_{λ} es la función de distribución espectral de la potencia de salida de la lámpara (proporcionada por el proveedor), κ_{λ} el coeficiente de absorción volumétrica de las especies reaccionantes y $\kappa_{T,\lambda}$ el coeficiente de absorción del medio reaccionante.

Para resolver la ec. (3), se considera que el $Fe(OH)^{2+}$ es la especie de hierro predominante a pH 3 (Faust et al., 1990) y que la absorción de radiación relativa al peróxido de hidrógeno y al ión ferroso es despreciable para longitudes de onda mayores a 300 nm.

$$\kappa_{T,\lambda} = \sum_i \alpha_{i,\lambda} * C_i \cong \alpha_{Fe(OH)^{2+},\lambda} * C_{Fe(OH)^{2+}} \quad (4)$$

La absorptividad molar de la especie absorbente [$\alpha_{Fe(OH)^{2+}}$] es una función de la longitud de onda (Faust et al., 1990).

Considerando que la potencia de salida de la lámpara y las propiedades ópticas de los reactivos son funciones de la longitud de onda, una integración sobre el espectro de longitudes de onda útiles es necesaria para obtener $e^a(x)$.

$$e^a(x) = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} e_{\lambda}^a(x) d\lambda \cong \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) \quad (5)$$

$\lambda_{min} = 320 \text{ nm} ; \lambda_{max} = 400 \text{ nm}$

Al promediar la ec. (3) en el volumen del reactor, y considerando las ecuaciones (4) y (5), se obtiene:

$$\langle e^a(x) \rangle_{V_R} = \frac{1}{L_R} * q_w * \sum_{\lambda} f_{\lambda} * \left[1 - \exp(-\alpha_{Fe(OH)^{2+},\lambda} * C_{Fe(OH)^{2+}} * L_R) \right] \quad (6)$$

siendo la sección transversal del reactor constante y L_R la longitud del mismo.

En la Tabla 2 se resumen los resultados obtenidos en el cálculo.

VARIABLES	VALOR	UNIDADES
$\langle R_{TOC}(t=0) \rangle_{V_R}$	$3,25 \times 10^{-10}$	$mol / cm^3 s$
q_w	$1,67 \times 10^{-8}$	$Eins / cm^2 s$
$\langle e^a(x) \rangle_{V_R}$	$7,71 \times 10^{-10}$	$Eins / cm^3 s$
$\eta_{COT,app}$	0,385	$mol / Eins$
$\eta_{COT,abs}$	0,422	$mol / Eins$

Tabla 2. Eficiencias cuánticas de mineralización.

Cabe mencionar la importancia de ambos parámetros al momento de realizar comparaciones entre diferentes dispositivos de reacción y fuentes de hierro posibles de utilizar en el proceso foto-Fenton. Además, su conocimiento implica una medida de la eficiencia energética del proceso, que permitirá realizar comparaciones con otras alternativas para la degradación del contaminante.

CONCLUSIONES

- A partir de los ensayos realizados en un reactor batch de laboratorio, se analiza bajo diversas condiciones, la eficiencia de la reacción foto-Fenton en la degradación del principio activo de un herbicida y del herbicida comercial.

- Para la degradación del principio activo, con el modelo teórico aplicado se verifica el efecto beneficioso de la radiación, la concentración de hierro y la temperatura. Asimismo para $R=50$ se obtiene menos conversión del contaminante que para $R=7$, cuando se trabaja a temperatura ambiente y concentración de hierro igual a 1 ppm.

- En las experiencias a temperatura ambiente con el herbicida comercial, la conversión para el COT en condiciones irradiadas es cercana al 90%, sólo para valores elevados de R y más altas concentraciones de hierro (10 ppm). Sin embargo, para el principio activo (condiciones irradiadas y valores de R intermedios y altos), se obtienen elevadas conversiones de COT operando con menores concentraciones de hierro (1-5 ppm).

- Para el herbicida comercial operando con $R=50$ y 10 ppm de hierro a temperatura ambiente, la eficiencia cuántica absoluta del proceso es 0,385 mol/ Eins, mientras que la eficiencia cuántica aparente es 0,422 mol/ Eins.

REFERENCIAS

- Alfano O., Romero R., Cassano A.E. (1985). A cylindrical photoreactor irradiated from the bottom. I. Radiation flux density generated by a tubular source and a parabolic reflector. *Chemical Engineering Science*, 40, 2119-2127.
- Blanco J., Malato S., Fernández-Ibañez P., Alarcón D., Gernjak W., Maldonado M.I. (2009). Review of feasible solar energy applications to water processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 2009, 1437-1445.
- Comninellis C., Kapalka A., Malato S., Parson S., Poullos I., Mantzavinos D. (2008). Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 769-776.
- Farias J., Rossetti G., Albizzati E., Alfano O. (2007). Solar degradation of formic acid: temperature effects on the photo-Fenton reaction. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 46, 7580-7586.
- Farias J., Barlatey A., Albizzati E., Alfano O. (2009a). Degradación foto-Fenton del ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D). *Avances en Energía Renovables y Medio Ambiente*, 13, 03.39-03.46.
- Farias J., Albizzati E., Alfano O. (2009b). Estudio teórico y experimental de la Degradación Foto-Fenton de un Herbicida en un Reactor Solar Térmico/Fotoquímico, *Livro de Resumos V Encontro Sobre aplicações ambientais de processos Oxidativos Avançados - V EPOA*, São Paulo/SP y Cubatão/SP, Brasil, Octubre 26-30 2009, 145-147.
- Faust B., Hoigné J. (1990). Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmospheric Environment*, 24A, 79-89.
- Malato S., Fernández-Ibañez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W. (2009) "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recents overview and trends. *Catalysis Today*, 147, 1-59.
- Pignatello J. (1992). Dark and photoassisted Fe^{3+} catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, 26, 944-951.
- Satuf M., Brandi R., Cassano A., Alfano, O. (2007). Quantum efficiencies of 4-chlorophenol photocatalytic degradation and mineralization in a well-mixed slurry reactor. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 46, 43-51.

ABSTRACT

This work studies the Fenton and photo-Fenton degradation of the herbicide 2, 4-D. The experimental device is a well-stirred tank photoreactor irradiated from the bottom. The beneficial effects of temperature, radiation and iron concentration on the degradation of the active principle (2, 4-dichlorophenoxyacetic acid) are verified with a theoretical model. For the commercial herbicide (2, 4-D amine), was obtained a reduction near to the 90% of the total organic carbon (TOC) only using iron concentration of 10 ppm and high value of initial hydrogen peroxide to contaminant ratio ($R=50$). On the other hand for the active principle (2, 4-dichlorophenoxyacetic acid), a TOC conversion of 85% is obtained with iron concentration of 1 ppm and $R= 28.5$. Under the conditions specified for the commercial herbicide, the absolute quantum efficiency of the process is 0.385 mol /Eins and the apparent quantum efficiency is 0.422 mol /Eins.

Keywords: photo-Fenton, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, commercial herbicide 2,4-D amine.