

ELEMENTOS PARA EL DISEÑO DE UN PROCESO PARA DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS RESIDUALES EMPLEANDO ENERGÍA SOLAR

E. Albizzati¹, L. Conte², O. Alfano³

Facultad de Ingeniería Química-Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2654-3000-Santa Fe-Argentina
INTEC, Universidad Nacional del Litoral-CONICET, Güemes 3450-3000-Santa Fe-Argentina
Tel.: 342 4571160-albizzati@fiq.unl.edu.ar

Recibido: 09/08/12; Aceptado: 01/10/12

RESUMEN: Los residuos de agroquímicos contenidos en envases vacíos son una fuente de contaminación para el agua y el suelo. Cuando estos envases son reciclados, el agua residual de lavado puede descontaminarse aplicando el proceso foto-Fenton (PFF) asistido con energía solar. Este artículo analiza aspectos relacionados con el PFF-solar, el recurso solar disponible y la influencia de diferentes variables en la degradación de los contaminantes. Se describen los colectores solares y los reactores aplicables al proceso, y se presenta un esquema básico para el tratamiento y reuso de las aguas residuales. El proceso propuesto incluye la captación de la radiación solar en colectores integrados, y la radiación solar fotoquímica y térmica en reactores de descontaminación.

Palabras clave: descontaminación, energía solar, aguas residuales, foto-Fenton.

INTRODUCCIÓN

El agua es un bien escaso, por lo que es necesario su adecuado uso y eventualmente su reutilización cuando está contaminada. En muchos casos las sustancias contenidas en aguas residuales no son biodegradables, o los tratamientos aplicados no tienen como objetivo degradar los contaminantes sino sólo separarlos, por lo que su eliminación posterior es un problema adicional.

En particular, los agroquímicos utilizados en la agricultura resultan potenciales focos de contaminación para el suelo y el agua, dado que en los envases quedan restos de esas sustancias que pueden alcanzar el 2,5 % del volumen total. A ello se agrega el destino final de los envases vacíos, ya que habitualmente se apilan en forma desordenada en lugares inapropiados o directamente se abandonan en el campo.

Los envases de agroquímicos son residuos peligrosos según la ley nacional 24.051 y su decreto reglamentario 831/93. En la provincia de Santa Fe se relacionan con los agroquímicos los decretos 1.844/02 y 101/03 en cumplimiento de la ley de Medio Ambiente y Desarrollo Sustentable 11.717, y la ley provincial 11.273 y su decreto reglamentario 552/97 que regulan a los productos fitosanitarios teniendo en cuenta los residuos generados.

Una posibilidad es reciclar los envases vacíos de agroquímicos para fabricar con el material diversos elementos u objetos, siendo imprescindible efectuar el lavado para remover los restos de agroquímicos y tratar luego las aguas residuales. Esta problemática está considerada por ejemplo, en un proyecto para utilizar sus resultados como insumo práctico del programa nacional de gestión de envases de agroquímicos y sus contenidos residuales (Proyecto Piloto Gestión de envases de agroquímicos y sus contenidos residuales para Rafaela y región centro de Santa Fe). También la Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes (CASAFE) a través del Programa Agrolimpio, persigue reciclar eficientemente el plástico proveniente de los envases rígidos vacíos con triple lavado o lavado a presión según la Norma IRAM N° 12.069. Según datos de CASAFE los envases despachados al mercado argentino de productos fitosanitarios alcanza alrededor de las 12.000 toneladas anuales, 10.000 de los envases son plásticos dispersos en 33 millones de hectáreas destinadas a la producción.

En este marco, la generación de diversas herramientas y tecnología para purificación de aguas contaminadas ha sido una preocupación mundial creciente. En los últimos años los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) han posibilitado la degradación de sustancias orgánicas no tratables mediante otros métodos debido a su gran estabilidad y/o poca biodegradabilidad. En los POAs se generan radicales hidroxilo que oxidan los contaminantes convirtiéndolos en iones inorgánicos, agua y dióxido de carbono, utilizándose reactivos como el ozono y el peróxido de hidrógeno. La destrucción de los contaminantes y la mineralización aumentan notablemente si se emplea radiación UV o UV-VIS proveniente de una fuente artificial o del Sol.

¹ Profesor Investigador FIQ UNL

² Becario de Posgrado INTEC UNL CONICET

³ Profesor Investigador INTEC UNL CONICET

El proceso foto-Fenton (PFF) es un POA del tipo fotocatalítico homogéneo, que involucra la reacción de peróxido de hidrógeno y sales de hierro bajo radiación, siendo además beneficiado por temperaturas mayores a la del ambiente. Estas singularidades favorecen el empleo de la energía solar como fuente de radiación fotoquímica y térmica en procesos de descontaminación de aguas (Blanco et al., 2009; Farias et al., 2009a; Malato et al., 2009).

En numerosas experiencias se ha aplicado con éxito el PFF-solar para el tratamiento de aguas con productos orgánicos (plaguicidas, fenoles, disolventes, colorantes, etc.) y diversos efluentes (químicos, farmacéuticos, agroquímicos, textiles, entre otros), habiéndose demostrado que es más eficiente que los POA heterogéneos que emplean energía solar y dióxido de titanio en suspensión como fotocatalizador (Ahmed et al., 2011; Bautista et al., 2008; Farias et al., 2010; Maldonado et al., 2007; Zapata et al., 2009).

Por otra parte, debe destacarse que es muy ventajoso económicamente asistir con radiación solar el PFF en lugar de utilizar lámparas accionadas eléctricamente para obtener la radiación UV o UV-VIS. Pero además el PFF es muy conveniente desde el punto de vista ambiental, ya que como se sabe, la producción de energía eléctrica implica generalmente el consumo de combustibles fósiles y la consiguiente emisión de gases de efecto invernadero que provocan los denominados Cambio Climático y Calentamiento Global (Durán et al., 2012; García Montaña et al., 2006; Muñoz et al., 2008).

Una alternativa que está siendo explorada es usar el PFF-solar como un primer tratamiento, degradando los contaminantes de aguas residuales para lograr o aumentar su biodegradabilidad. Una vez alcanzado este objetivo, las corrientes acuosas conteniendo diferentes sustancias se someten a procesos de descontaminación biológicos (Ballesteros Martín et al., 2009; Oller et al., 2011; Zapata et al. 2010a).

En este trabajo se analizan los aspectos más importantes relacionados con la utilización de la energía solar en la descontaminación de aguas residuales aplicando el PFF. Se consideran inicialmente las características y disponibilidad del recurso solar a utilizar. Luego se resume la influencia que tienen diversas variables operativas sobre la degradación de las sustancias orgánicas contaminantes, y se describen los equipos solares aplicables al proceso. Finalmente se presenta un esquema básico de funcionamiento, para una planta PFF-solar de tratamiento y reuso de aguas residuales proveniente del lavado de envases de agroquímicos.

EVALUACIÓN DE LA RADIACIÓN SOLAR

Para el aprovechamiento de la energía del Sol se necesita tener información sobre la radiación solar UV, VIS e IR. Los mayores valores de la radiación solar en el mundo están asociados a regiones de baja latitud cercanas al ecuador, a zonas altas y a las regiones desérticas, aunque en varias regiones cuyas latitudes son medias, los valores de la radiación solar global son comparables con los más altos, debido también a sus características atmosféricas y climáticas.

La radiación global incidente en el plano horizontal es la suma de la componente directa y la componente difusa. En nuestro país en junio y diciembre la radiación global tiene valores cercanos a los mínimos y máximos esperables en relación con las características climáticas de cada región. Durante junio la radiación disminuye desde el norte hacia el sur, y los mayores valores se localizan en las zonas altas y secas del noroeste argentino. En diciembre las regiones de más alta radiación solar se extienden notablemente hacia el centro y sur; y el recurso solar presenta similares valores en la región noreste del país y en el centro de la Patagonia. En la zona centro-sur y en Cuyo la irradiación en verano es comparable con la de las regiones más soleadas del mundo (Grossi Gallegos y Righini, 2007).

En los cálculos ingenieriles interviene la radiación solar total que alcanza una superficie. Sobre superficies planas e inclinadas la radiación recibida es la suma de la radiación directa, la radiación difusa proveniente del cielo, y la radiación que es reflejada en forma difusa por el suelo que rodea a la superficie. Muchas veces es necesario además diferenciar la cantidad de radiación recibida en forma instantánea, de la cantidad de radiación recibida en un período determinado de tiempo (hora, día, mes, etc.).

El cálculo de la radiación solar diaria promedio recibida en cada mes por la superficie de los colectores solares utiliza los valores de las componentes directa y difusa de la radiación en el plano horizontal. Las componentes directa y difusa de la radiación horizontal se obtienen de la base de datos del Atmospheric Science Data Center-NASA Langley Research Center.

La Tabla 1 presenta para la ciudad de Santa Fe, valores de la radiación solar global promedio mensual en el plano horizontal, y los resultantes del cálculo sobre superficies planas posicionadas a 30° y 50° al norte. Los valores de la base de datos citada y los de la tabla, abarcan días de cielo claro y días de cielos con nubes.

Mes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Radiación global horizontal (MJ/m²)	24,70	21,82	18,14	13,61	10,84	8,89	10,15	13,39	17,50	20,30	23,76	25,02
Radiación total a 30° (MJ/m²)	22,11	21,05	19,49	16,66	15,26	13,23	14,92	17,70	19,99	20,25	21,68	21,97
Radiación total a 50° (MJ/m²)	18,32	18,38	18,21	16,81	16,41	14,58	16,33	18,47	19,35	18,05	18,20	18,00

Tabla 1. Radiación solar diaria promedio en cada mes, Santa Fe.

Para estimar la radiación solar total sobre los planos inclinados se utiliza el modelo de Liu-Jordan que contempla las componentes directa, difusa del cielo y reflejada por el suelo, con un valor de la reflectividad igual a 0,20 (Duffie y Beckman, 2006). Cuando la superficie está inclinada a 30°, la radiación solar recibida en el año es muy cercana al máximo posible (6820 MJ/m²); los valores son menores cuando se posiciona a 50° (6420 MJ/m²) y en el plano horizontal (6320 MJ/m²). Sin embargo con la última inclinación se favorece el aprovechamiento en otoño e invierno, en desmedro del verano en que la radiación solar es más abundante.

En la aplicación del PFF importa además la variación de la radiación solar incidente en el transcurso de la descontaminación. Dado que para Santa Fe se verifica que la radiación solar promedio anual recibida es equivalente a la radiación promedio en el mes de setiembre, se ha calculado para el día 21 de setiembre la distribución de la radiación solar horaria incidente (o irradiación horaria) sobre el plano a 30° mirando al norte. En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos con el modelo de Collares Pereira-Rabl (Duffie y Beckman, 2006).

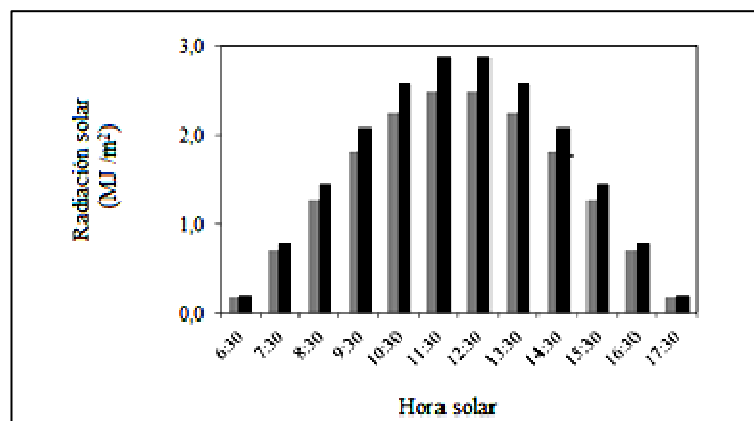


Figura 1. Radiación solar horaria promedio, Santa Fe (■ horizontal, ■ plano a 30°).

En la figura anterior se representa además la variación de la radiación global horaria horizontal, viéndose que la irradiación se acrecienta al colocar el receptor inclinado a 30°, respecto al valor en el plano horizontal. En esta última posición, el valor máximo de la radiación instantánea incidente en dicho plano se estima en 800 W/m² y el valor promedio diario de esta radiación en 470 W/m². Con cielos sin nubes los valores de la radiación solar incidente esperables son mayores a los de la figura, ya que los datos empleados en la misma incluyen cielos nublados.

Debe agregarse también que como en el PFF-solar participa la radiación fotoquímica, se debe tener en cuenta la fracción de la radiación solar UV. La radiación UV es generalmente, entre el 3,5% y el 6,5 % de la radiación en todo el espectro. Cuando la radiación solar total diaria disminuye por la presencia de nubes, la fracción de la radiación UV aumenta. A su vez en días de cielo claro, la referida fracción es mayor a medida que aumenta el ángulo cenital.

En el trabajo de Piacentini et al. (2002), se representan datos de la radiación solar UV en función del día del año, oscilando al mediodía entre 20 y 55 W/m². En particular si se quiere tener una información detallada sobre la variación espectral de la radiación solar UV, VIS e IR, se puede aplicar modelo parametrizado SMARTS2 que computa la radiación directa y difusa incidente en días de cielo claro para todas las longitudes de onda (Gueymard, 1995).

REACCIÓN FOTO-FENTON

Características de la reacción

El PFF se ha recomendado para aquellos casos en que la cantidad de carbono orgánico disuelto (COD) en las aguas residuales es menor a 100 ppm, y las sustancias orgánicas no son biodegradables. Cuando el valor de COD es mayor a 100 ppm, se ha propuesto iniciar el tratamiento mediante el PFF y luego continuarlo con un proceso biológico (Ballesteros Martín, 2009; Cominellis et al., 2008; Malato et al., 2009).

La reacción Fenton usa una mezcla de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas para producir radicales hidroxilo en fase homogénea, según se ve en la Tabla 2.

Estos radicales son capaces de degradar los contaminantes orgánicos. La producción de radicales hidroxilo es incrementada al irradiar la mezcla (es la reacción foto-Fenton). El ión férrico en solución acuosa con pH bajo, forma el complejo Fe(OH)²⁺ que absorbe la radiación UV-VIS recibida, y se fotorreduce regenerando los iones ferrosos (Tabla 2 y Figura 1)

Con el PFF entonces, se incrementa la producción de radicales hidroxilo y se aumenta la velocidad de descontaminación. El consumo de peróxido de hidrógeno y el tiempo de degradación aumentan con la cantidad de carbono orgánico disuelto, porque se requiere mayor cantidad de radicales hidroxilo.

<p>Reacción Fenton</p> $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \text{HO}^\bullet$
<p>Reacción foto-Fenton</p> $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \text{HO}^\bullet$ $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet + \text{H}^+$

Tabla 2. Reacciones químicas Fenton y foto-Fenton.

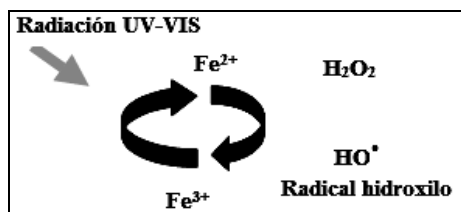


Figura 2. Esquema de la reacción foto-Fenton.

Respecto al agregado del hierro, se realiza tradicionalmente en forma de sales ferrosas o férricas, pero pueden usarse otras fuentes. Debido a la regeneración de los iones ferrosos, el proceso es fotocatalítico homogéneo, y se absorben las radiaciones fotoquímicas hasta una longitud de onda igual a 750 nm.

En los PFF se ha comprobado que cuanto mayor es la radiación solar incidente, menor es el tiempo de operación para alcanzar un determinado grado de descontaminación prefijado (Al Momani et al., 2007; Nascimento et al., 2007). Se observa que en los tratamientos con fotocatalisis heterogénea la radiación captada es UV con longitud de onda menor a 450 nm y no influye el nivel de temperatura del proceso, por eso no se aprovechan las radiaciones solares de longitud de onda mayor a 450 nm.

Variables de la reacción

Un buen número de investigaciones permiten analizar el efecto de las principales variables sobre la velocidad del proceso foto-Fenton asistido con energía solar (Blanco et al., 2009; Conte et al., 2011; Malato et al., 2009; Zapata et al., 2009; Zapata et al., 2010b).

En el PFF una de las variables de operación más importante es el pH. Para sistemas acuosos el pH óptimo es 2,8, pues dicho valor favorece la formación y acción de complejos del ión férrico que absorben en forma más eficiente la radiación UV-VIS, si se los compara con otros complejos formados cuando es mayor el valor del pH.

La velocidad de degradación de los contaminantes debe aumentar cuanto mayor es la concentración de hierro presente, mientras éste se mantenga en solución. Se han observado diferencias en la degradación de los agroquímicos al inicio del proceso según la especie de hierro utilizada sea Fe^{2+} o Fe^{3+} , pero a medida que transcurre la reacción el efecto inicial favorecido por el Fe^{2+} prácticamente se anula. Debe tenerse en cuenta que si se trabaja con pH poco ácido y/o con relativamente altas temperaturas, se produce la precipitación del ión férrico, con la consiguiente pérdida del fotocatalizador y disminución de la eficiencia del proceso.

En numerosas investigaciones se ha comprobado que la eficiencia de las reacciones foto-Fenton se acrecienta con la temperatura. Este comportamiento se explica porque el proceso tiene una componente fotoquímica y otra térmica, influyendo ambos efectos sobre la eliminación de los contaminantes. Sin embargo, a más de 50 °C, la concentración de hierro disuelto cae de manera significativa afectando la velocidad del proceso. Se ha determinado que para una concentración de hierro máxima de 10 ppm, es factible trabajar hasta 55 °C sin provocar la precipitación de hierro como hidróxido férrico.

Asimismo es importante considerar la concentración del peróxido de hidrógeno, que participa en la destrucción de los ingredientes principales y de los llamados inertes o coadyuvantes. Estos componentes son sustancias muy variadas que actúan mejorando el comportamiento de los agroquímicos, como emulsionantes, aglutinantes y humectantes.

La cantidad de peróxido de hidrógeno consumido en la descomposición de diferentes agroquímicos fue menor al aumentar la concentración de hierro. Esto se debe a que la regeneración de los iones ferrosos es más rápida, y hay más cantidad disponible para reaccionar con el H_2O_2 y producir radicales hidroxilo. Con menor concentración de hierro parte del peróxido se pierde en reacciones no deseables, como la descomposición en agua y oxígeno. Cuando la concentración de H_2O_2 es demasiado elevada se reduce la eficiencia del PFF, ya que el peróxido atrapa radicales hidroxilo, compitiendo con la degradación del contaminante y reduciendo la velocidad de reacción.

Los iones inorgánicos presentes en las aguas residuales o formados como productos de la oxidación, afectan la descomposición de los compuestos orgánicos durante el proceso. Los iones PO_4^{3-} provocan la precipitación del hierro disuelto disminuyendo su concentración y acción en la solución. La presencia de SO_4^{2-} , puede producir un aumento en el consumo de H_2O_2 debido a reacciones que actúan secuestrando al radical hidróxido o consumir el hierro disuelto. Los iones Cl^- actúan en variadas circunstancias como secuestrantes de radicales hidroxilo, produciendo otros radicales menos reactivos.

PROCESO SOLAR PARA DESCONTAMINACIÓN

Equipos con energía solar

Teniendo en cuenta que la captación y conversión de la radiación solar IR aumenta la temperatura y favorece la degradación de las sustancias contaminantes, una posibilidad es precalentar con energía solar la corriente contaminada antes de ser tratada en los reactores solares, donde se degradará por el PFF-solar.

Los colectores y concentradores solares reciben radiación solar y la convierten en energía térmica, usándose generalmente un fluido para transportar el calor absorbido hacia un tanque de acumulación. Desde este tanque el fluido puede retornarse al colector por circulación natural o forzada, o puede destinarse para alimentar la demanda térmica.

Dado que se necesitan niveles bastante bajos de temperatura en el PFF no se deben emplear los concentradores solares (estos equipos logran altas temperaturas de los fluidos y sólo concentran la radiación directa sobre la superficie de captación). Los colectores no concentradores captan la radiación solar directa y la difusa, y entre ellos se destacan los del tipo placa plana con o sin cubierta semitransparente, los parabólicos compuestos, y los de tubos de vacío (Duffie y Beckman, 2006; Kalogirou, 2009).

Entre los colectores solares, los equipos con almacenamiento integrado son dispositivos en los cuales la captación y la acumulación de la energía solar térmica están en un solo cuerpo. Los colectores solares integrados pueden poseer diferentes características, presentan ventajas en lo relacionado con su fabricación y son muy eficientes desde el punto de vista térmico (Kalogirou, 2009; Smyth et al., 2006).

Un tipo de colector solar integrado de placa plana se muestra en la Figura 3 (Mohamad, 1997). En este equipo se han obtenido eficiencias térmicas diarias del 53%, valor que crece al 68 % cuando se coloca en el colector un diodo térmico que impide la recirculación nocturna del fluido calentado.

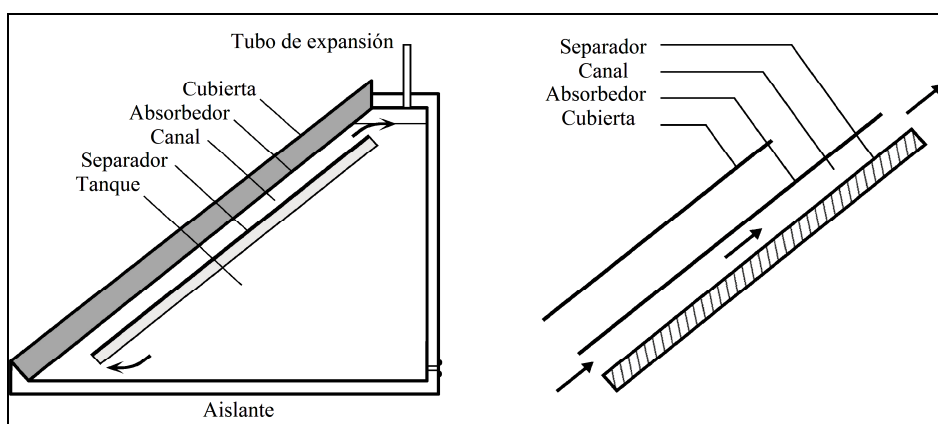


Figura 3. Colector solar con almacenamiento integrado.

La radiación solar atraviesa la ventana del colector integrado, que es una cubierta semitransparente de vidrio, se absorbe sobre una placa y se convierte en energía térmica. El fluido almacenado recibe calor desde la placa y asciende por convección natural, recirculando en forma continua por el canal conformado por la citada placa y el separador. En el transcurso del tiempo crece la temperatura del fluido contenido en el tanque aislado.

En lo relativo al PFF-solar, se han desarrollado diversos reactores solares para la purificación de aguas contaminadas. Se realizaron experiencias con reactores de película descendente y del tipo parabólicos, pero los de mayor inserción son los parabólicos compuestos (Blanco et al., 2009; Malato et al., 2009; Nascimento et al., 2007).

Los reactores tipo parabólicos compuestos usados captan la radiación fotoquímica directa y difusa en las longitudes de onda UV-VIS, pero en ellos la capacidad térmica no está prácticamente desarrollada. 150 m² de reactores parabólicos compuestos se utilizan en la planta comercial de reciclado de envases, perteneciente a la empresa ALBAIDA S.A, en Almería, España (Figura 4). En esta planta española las aguas de lavado del material de los envases de plaguicidas, son tratadas con el PFF-solar. Previamente se realizaron ensayos para seleccionar el proceso a aplicar, y se eligió la fotocatalisis homogénea frente a la heterogénea, que usa dióxido de titanio como fotocatalizador.

También en Alemania, el Centro Alemán de Investigación de Aeronáutica y Astronáutica de Lampoldshausen, opera una planta de 238 m² de reactores parabólicos compuestos. El proyecto denominado SOWARLA está en una etapa de demostración, para eliminar hidracina y otros compuestos con el PFF-solar. Antes de llegar a esta etapa se desarrollaron otras, en pequeña escala y en planta piloto (SolarPACES 7 TASK VI).

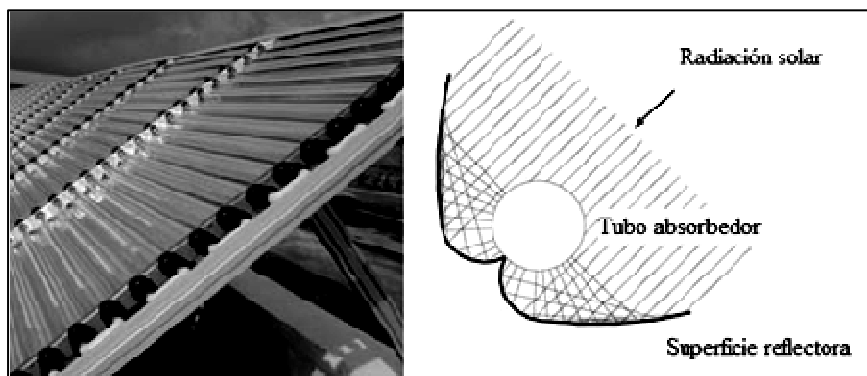


Figura 4. Reactor solar tipo parabólico compuesto.

Un reactor a escala piloto que aprovecha tanto la energía fotoquímica como la térmica del Sol, dio lugar a la presentación de una patente de invención en Argentina y se aplicó a la descontaminación de aguas conteniendo ácido fórmico y el herbicida 2,4-D (Conte et al., 2012; Farias et al. 2009a; Farias et al., 2009b).

El referido reactor solar fue diseñado para captar la radiación solar UV-VIS e IR. Es del tipo placa plana, presentando dos zonas divididas por una placa metálica que absorbe la radiación IR y una ventana formada por dos placas paralelas de acrílico que permiten el ingreso de la radiación solar. La corriente acuosa recorre la zona inferior transversalmente y en zig-zag, al mismo tiempo que es calentada. Luego circula axialmente por la zona superior, recibiendo energía térmica y absorbiendo radiación UV-VIS. El dispositivo experimental está totalmente aislado, contando con una bomba centrífuga, cañerías de interconexión y tanque de almacenamiento (Figura 5).

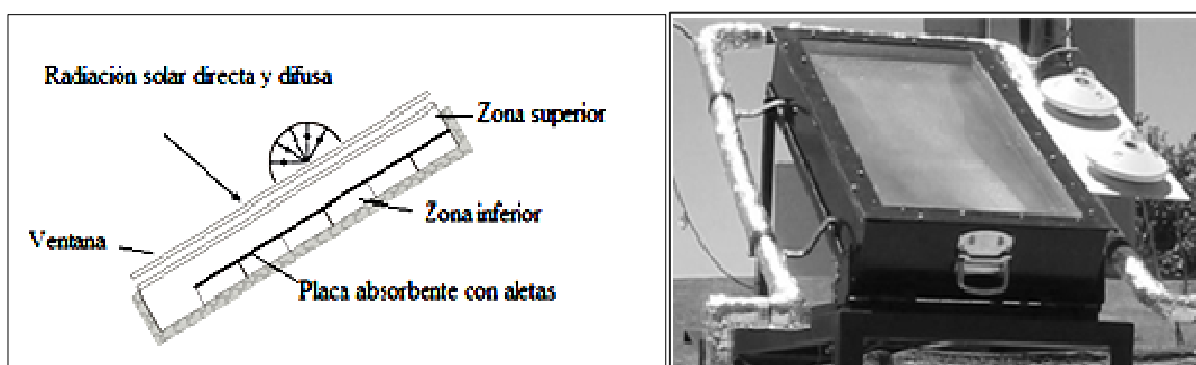


Figura 5. Reactor colector solar a escala piloto.

Tratamiento foto-Fenton-solar

Los elementos antes descriptos posibilitan proponer un esquema básico para el diseño de un proceso de tratamiento y reuso de aguas residuales contaminadas con agroquímicos. Debe tenerse en cuenta que luego del lavado del material de los envases la concentración de COD esperable en la solución acuosa conteniendo agroquímicos es menor que 100 ppm.

En la Figura 6 se ve que la corriente de agua de lavado de los envases prefiltrada y mezclada eventualmente con una parte de la corriente de reuso, se somete a una primera etapa de calentamiento. En esta etapa la solución acuosa contaminada permanece en colectores solares con almacenamiento integrado, hasta alcanzar una temperatura adecuada.

Luego de elevar la temperatura del agua tratada en los colectores solares integrados, la misma es sometida al proceso químico-solar. En el tanque de mezclado se agregan en forma controlada el reactivo peróxido de hidrógeno y las sales de hierro, necesarios para el PFF-solar, ajustándose también el pH de la solución. La corriente tratada se recircula continuamente entre el reactor solar y el tanque para lograr disminuir la concentración de COD. La conversión de COD a alcanzar al finalizar la operación del sistema, se estima que debe ser como mínimo del 80%.

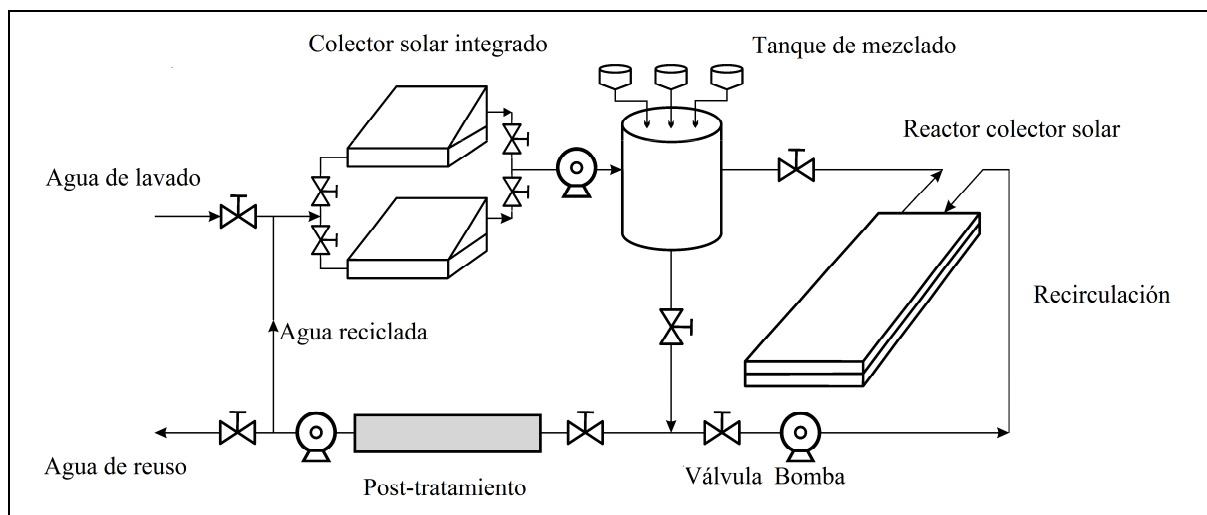


Figura 6. Proceso para tratamiento y reuso de agua residual.

En la última etapa, y en la medida que lo requiera el tipo de agroquímicos, la solución descontaminada se puede someter a un post-tratamiento que incluya la precipitación y/o el filtrado de sólidos conteniendo iones inorgánicos que en concentraciones elevadas perjudican el PFF-solar (por ejemplo el ión fosfato que produce la eliminación del hierro en solución). Después del último tratamiento la corriente de agua puede reusarse en el lavado de envases o mezclarse parcialmente con la corriente proveniente del lavado.

CONCLUSIONES

La problemática relacionada con los envases de agroquímicos exige el desarrollo de nuevas tecnologías que contribuyan a evitar los daños derivados de sus contenidos residuales.

El recurso solar disponible especialmente en la región centro y norte de Argentina es abundante y aprovechable en diversos procesos térmicos y químicos solares.

La reacción foto-Fenton se puede aplicar controlando diversas variables que afectan a su velocidad de reacción (pH, temperatura, concentración de hierro, concentración de peróxido de hidrógeno y concentración de iones inorgánicos).

El tratamiento propuesto para las aguas residuales incluye la captación de energía térmica solar (IR) en los colectores integrados, y de radiación solar fotoquímica (UV-VIS) y también térmica en los reactores de descontaminación.

El PFF-solar es una tecnología muy conveniente desde el punto de vista económico y ambiental, habiéndose aplicado en varias escalas para la purificación de aguas contaminadas.

REFERENCIAS

- Ahmed B., Limem E., Abdel-Wahab A., Bensalah N. (2011). Photo-Fenton treatment of actual agro-industrial wastewaters. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50, 11, 6673-6680.
- Al Momani F. A., Shawaqfeh A. T., Shawaqfeh M. S. (2007). Solar wastewater treatment plant for aqueous solution of pesticide. *Solar Energy*, 81, 10, 1213-1218.
- Atmospheric Science Data Center-NASA Langley Research Center (<http://eosweb.larc.nasa.gov/sse/>).
- Ballesteros Martín M.M., Sánchez Pérez J.A., Casas López J.L., Oller I., Malato S. (2009). Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation. *Water Research*, 43, 3, 653-660.
- Bautista P., Mohedano A.F., Casas J.A., Zazo J.A., Rodríguez J.J. (2008). An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1338, April, 1323-1338.
- 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, 1437-1445.
- CASAFE. Gestión de envases vacíos de productos fitosanitarios. Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes, Argentina (http://www.casafe.org/agrolimpio_index.php).
- 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

- Conte L., Farias J., Albizzati E., Alfano O. (2011). Tratamiento de un herbicida comercial por el proceso foto-Fenton. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 15, 3.87-3.92.
- Conte L., Farias J., Albizzati E., Alfano O. (2012). Photo-Fenton degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in laboratory and solar pilot-plant reactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51, 4181–4191.
- Duffie J. A., Beckman W. A. (2006). *Solar engineering of thermal processes*. 3rd Ed. J. Wiley.
- Durán A., Monteagudo J.M., San Martín I. (2012). Photocatalytic treatment of an industrial effluent using artificial and solar UV radiation: An operational cost study on a pilot plant scale. *Journal of Environmental Management*, 98, 15 May, 1–4.
- Farias J., Barlatey A., Albizzati E., Alfano O. (2009a). Degradación foto-Fenton del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 13, 03.39 -03.46.
- Farias J., Rossetti G., Albizzati E., Alfano O. (2009b). Reactor solar para descontaminación de aguas. Patente 080103697, República Argentina. *Boletín de Patentes INPI*, N° 559, 48.
- Farias J., Albizzati E., Alfano O. (2010). New pilot-plant photo-Fenton solar reactor for water decontamination. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49, 1265-1273.
- García Montañó J., Ruiz N., Muñoz I., Domènech X., J.A. García-Hortal J.A., F. Torrades F., J. Peral J. (2006). Environmental assessment of different photo-Fenton approaches for commercial reactive dye removal. *Journal of Hazardous Materials*, B138, 218-225.
- Grossi Gallegos H., Righini R. (2007). *Atlas de Radiación Solar de la República Argentina*. Universidad Nacional de Luján, Buenos Aires, Argentina.
- Gueymard C. (1995). SMARTS2, a simple model of the atmospheric transfer of sunshine: algorithms and performance assessment. Report FSEC-PF-270-95. Florida Solar Energy Center, Florida.
- Kalogirou S. (2009). *Solar energy engineering: processes and systems*. Academic Press.
- 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.
- Maldonado M.I., Passarinho P.C., Oller I., Gernjak W., Fernández P., Blanco J., Malato S. (2007). Photocatalytic degradation of EU priority substances: a comparison between TiO₂ and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 185, 2-3,354-363.
- Mohamad A. (1997). Integrated solar collector-storage tank system with thermal diode. *Solar Energy*, 61, 3, 211-218.
- Muñoz I., Malato S., Rodríguez A., Domènech, X (2008). Integration of environmental and economic performance of products and processes. Case study on advanced oxidation processes for wastewater treatment. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 11, 2, 270-275.
- Nascimento C.A.O., Teixeira A.C.S.C., Guardani, R., Quina F.H., Chiavone -Filho O., Braun A.M. (2007). Industrial wastewater treatment by photochemical processes based on solar energy. *Journal of Solar Energy Engineering*, 129, 45-52.
- Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A. (2011). Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. *Science of the Total Environment*, 409, 20, 4141-4166.
- Piacentini R., Alfano O., Albizzati E., Luccini E., Herman J. (2002). Solar ultraviolet irradiance for clear sky days incident at Rosario, Argentina. Measurements and model calculations. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107, 10.1029/2001JD000586.
- Proyecto Piloto Gestión de envases de agroquímicos y sus contenidos residuales para Rafaela y región centro de Santa Fe (<http://www.ambiente.gov.ar/archivos/web/UniDA/file/Plaguicidas/GT4/Rafaela/resumenejecutivo.pdf>)
- Smyth M., Eames P.C., Norton B. (2006). Integrated collector storage solar water heaters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, 503-538.
- SolarPACES Annual report 2010. TASK VI: Solar energy and water processes and applications (www.solarpaces.org/Tasks/documents/Task6.pdf).
- Zapata A., Oller I., Bizani E., Sánchez-Pérez J.A., Maldonado M.I., Malato S. (2009). Evaluation of operational parameters involved in solar photo-Fenton degradation of a commercial pesticide mixture. *Catalysis Today*, 144, 94-99.
- Zapata A., Malato S., Sánchez-Pérez J.A., Oller I., Maldonado M.I. (2010a). Scale-up strategy for acombined solar photo-Fenton/biological system for remediation of pesticide contaminated water. *Catalysis Today*, 15, 1-2, 100–106.
- Zapata A., Oller I., Rizzo L., Hilgert S., Maldonado M.I., Sánchez-Pérez J.A., Malato S. (2010b). Evaluation of operating parameters involved in solar photo-Fenton treatment of wastewater: Interdependence of initial pollutant concentration, temperature and iron concentration. *Applied Catalysis B: Environmental*, 97, 292-298.

ABSTRACT

The agrochemical residues contained in empty containers are a source of contamination for water and soil. When these containers are recycled residual wash water can be decontaminated using photo-Fenton process (PFF) assisted with solar energy. This article discusses issues related to the PFF-solar, the solar resource available and the influence of different variables on the degradation of pollutants. It describes the solar collectors and reactors applicable to the process, and a basic scheme for treatment and reuse of wastewaters is presented. The proposed process includes the captation of solar radiation in integrated collectors, and photochemical and thermal radiation in decontamination reactors.

Keywords: decontamination, solar energy, wastewater, photo-Fenton.