

DEGRADACIÓN DE UN CONTAMINANTE ORGÁNICO EN SOLUCIÓN ACUOSA, EMPLEANDO MEZCLAS DE AGUA OXIGENADA Y SALES DE HIERRO (REACCION DE FENTON)

Germán H. Rossetti^(1, 2), Enrique D. Albizzati⁽²⁾ y Orlando M. Alfano⁽¹⁾

(1) Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (CONICET-UNLitoral)
Güemes 3450, 3000 Sta Fe, Argentina. Fax. (0342) 4550944, e-mail: alfano@arcride.edu.ar

(2) Depto de Ing. Qca – Facultad de Ingeniería Química - U.N. del Litoral.
Santiago del Estero 2654, (3000) Santa Fe, Argentina. Fax: (0342) 4553727

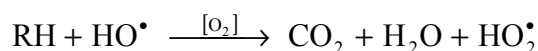
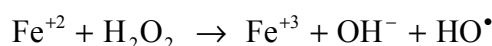
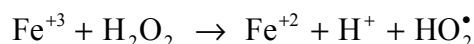
RESUMEN

En este trabajo se modela y verifica experimentalmente la degradación de un contaminante orgánico del agua, utilizando una mezcla de agua oxigenada y sales de hierro (reacción de Fenton). Se ha propuesto un mecanismo de reacción para este sistema y a partir de éste se deduce la velocidad de reacción de los reactivos. Luego se resuelve el balance de materia en el reactor químico, y del sistema de ecuaciones diferenciales resultante se obtiene la concentración de los reactivos en función del tiempo. Se realiza un estudio experimental eligiendo como contaminante modelo al ácido fórmico, para estudiar la influencia de la concentración inicial del contaminante y del peróxido de hidrógeno sobre la velocidad de degradación. Los resultados experimentales muestran que, para estas condiciones de trabajo, es posible alcanzar una elevada destrucción del contaminante. También, se comparan los resultados predichos por el modelo desarrollado y los obtenidos experimentalmente, obteniéndose un buen acuerdo entre ambos.

INTRODUCCIÓN

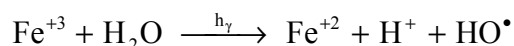
La reacción de Fenton se define, históricamente, como la generación catalítica de radicales oxhidrilos a partir de la reacción en cadena entre el ión ferroso y el peróxido de hidrógeno, aunque esta reacción puede ser también iniciada por la presencia de iones férricos. Los radicales oxhidrilos generados, oxidan una gran variedad de moléculas orgánicas, y en ciertos casos pueden lograr la destrucción completa del compuesto (Oliveros et al., 1997). Por esta razón, en los últimos años se están investigando nuevas tecnologías que involucren este proceso de generación de radicales altamente reactivos para la descontaminación de aguas y efluentes industriales (Bigda, 1995).

Muchos investigadores han tratado de encontrar un mecanismo de reacción que describa el proceso de la reacción de Fenton, llegando a la conclusión que básicamente intervienen las siguientes reacciones (Walling and Goosen, 1973; Pignatello, 1992):



donde RH representa una molécula genérica de un contaminante orgánico.

En los sistemas tipo Fenton, el poder oxidante puede ser potenciado por la aplicación de Radiación Ultravioleta y/o Ultravioleta-Visible (Haag and Yao, 1992; Zepp et al., 1992; Pignatello, 1993; Pignatello and Sun, 1995), debido a que se produce la fotoxidación del ión férrico, incrementado la concentración de radicales oxhidrilos a través de la siguiente reacción:



La utilización de la reacción de Fenton y de Fenton asistida con Radiación Ultravioleta y/o Ultravioleta-Visible para la oxidación de compuestos orgánicos es solamente efectiva en condiciones ácidas (pH $\approx$ 3.0).

En este trabajo se modela y verifica experimentalmente la degradación de un contaminante orgánico en medio acuoso diluido, utilizando la reacción de Fenton. Se ha propuesto un mecanismo de reacción para este proceso y a partir de éste se deduce la velocidad de reacción de los reactivos (contaminante y peróxido de hidrógeno). Se resuelven posteriormente los balances de materia en el reactor químico, y del sistema de ecuaciones diferenciales resultante se obtiene la concentración de los reactivos en función del tiempo. Se realiza un estudio experimental empleando el ácido fórmico como contaminante, con

el objetivo de evaluar la destrucción del compuesto orgánico y de comparar los resultados predichos por el modelo desarrollado y los obtenidos experimentalmente.

Este trabajo constituye la primer etapa de un próximo estudio del mismo proceso, pero asistido con Radiación Ultravioleta Solar (reacción de Foto-Fenton). Esta etapa tiene como finalidad obtener un modelo cinético, verificado experimentalmente, que pueda ser utilizado posteriormente para analizar la reacción de Fenton asistida con radiación solar natural (Rossetti et al., 1998) o simulada (Brandi et al., 1999).

MODELO TEÓRICO

Con el fin de obtener un modelo teórico que sea capaz de representar la degradación de un contaminante en función del tiempo utilizando la reacción de Fenton, se ha utilizado un mecanismo de reacción que tiene en cuenta etapas de iniciación, propagación y terminación (Walling and Goosen, 1973; Pignatello, 1992). Dichas etapas, involucran reacciones entre el peróxido de hidrógeno, el ión férrico y el contaminante. Para obtener las expresiones de velocidad de reacción de los reactivos, se ha asumido la hipótesis de estado estacionario cinético para los radicales peróxido y oxhidrilo.

El contaminante orgánico elegido para realizar este estudio es el ácido fórmico. Por lo tanto, para evaluar la dependencia de la concentración de los reactivos con el tiempo, se plantea el balance de materia en un reactor agitado discontinuo, para el ácido fórmico (C_f) y el peróxido de hidrógeno (C_p), resultando las ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden y las condiciones iniciales siguientes:

$$\frac{dC_f}{dt} = -R_f(C_f, C_p, C_3, K_i) \quad C_f = C_f^0 \quad t = 0 \quad (1)$$

$$\frac{dC_p}{dt} = -R_p(C_f, C_p, C_3, K_i) \quad C_p = C_p^0 \quad t = 0 \quad (2)$$

Teniendo en cuenta el mecanismo de reacción, la velocidad de reacción de los reactivos presentan las siguientes expresiones:

$$R_f = K_1 C_f C_p \frac{(C_3 + K_2 C_p)}{(C_p + K_3 C_f)} \quad (3)$$

$$R_p = K_4 C_f C_p + K_4 \frac{(C_3 + K_2 C_p)}{(C_p + K_3 C_f)} C_p^2 + K_5 C_p^2 \quad (4)$$

donde K_1 , K_2 , K_3 , K_4 y K_5 son combinaciones de las constantes cinéticas de las etapas involucradas en el mecanismo de reacción y C_3 es la concentración de ión férrico (Fe^{+3}).

El sistema de ecuaciones diferenciales planteado se resuelve empleando el método numérico de Runge-Kutta. El programa computacional desarrollado, proporciona las concentraciones de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno en función del tiempo.

EXPERIMENTOS

Para llevar a cabo las corridas experimentales, se utiliza un dispositivo que consta de un reactor agitado, discontinuo, con reciclo, provisto de un termómetro y un sistema de refrigeración para mantener la temperatura constante. En el reactor se ha previsto una pared de vidrio para el ingreso de la radiación, con el objetivo de realizar en un futuro la reacción de Fenton asistida con Radiación Ultravioleta.

El procedimiento para realizar las experiencias comienza con la mezcla de las soluciones de sulfato férrico y peróxido de hidrógeno. Luego se ajusta el pH a un valor de aproximadamente 3.0 con ácido sulfúrico concentrado. Se carga el dispositivo experimental con esta solución preparada y por último se agrega el contaminante orgánico.

Cada corrida experimental tiene una duración de 120 minutos. Durante este período se extraen, cada 30 minutos, muestras de la solución reaccionante, que para evitar que la reacción continúe, se las analiza en forma inmediata. Para obtener la concentración de ácido fórmico en función del tiempo, en cada muestra se analiza el contenido de carbono orgánico total (TOC) en el equipo TC-5000A, SHIMADZU. Además se analizan la concentración de peróxido de hidrógeno por el método iodimétrico modificado y la concentración de ión ferroso por un método espectrofotométrico.

Se han programado series de corridas experimentales tendientes al estudio de la influencia de la concentración inicial del contaminante y de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno sobre la velocidad de degradación.

COMPARACIÓN ENTRE LOS RESULTADOS TEÓRICOS Y EXPERIMENTALES

Para estudiar la influencia de la variación inicial de la concentración de peróxido de hidrógeno sobre la velocidad de degradación del contaminante, se llevaron a cabo tres corridas experimentales en las cuales se ha mantenido aproximadamente constante la concentración inicial de ácido fórmico ($C_{f,0} \cong 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$) y la concentración de ión férrico ($C_3 \cong 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$). En la Figura 1 se representa la concentración de ácido fórmico en función del tiempo. Las líneas corresponden a las predicciones del modelo teórico desarrollado, mientras que los símbolos representan los valores obtenidos experimentalmente. Se observa que a medida que aumenta la concentración de peróxido de hidrógeno, la degradación del contaminante es mayor, o sea que se incrementa la conversión de ácido fórmico. En la Figura 2 se representa el consumo de peróxido de hidrógeno correspondientes a las corridas experimentales de la Figura 1. Se observa también un buen acuerdo entre los resultados teóricos y experimentales, con un error máximo del 9 %.

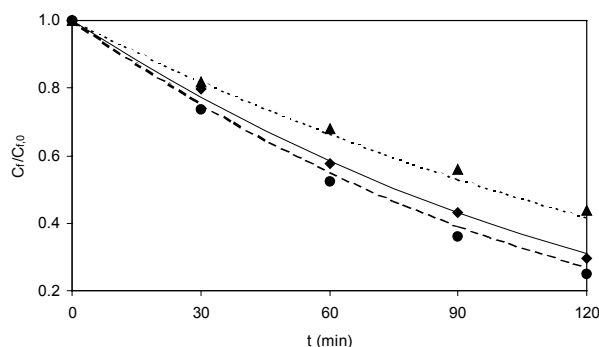


Figura 1. Variación de la concentración de ácido fórmico relativa a la concentración inicial en función del tiempo. $C_{p,0} = 6.7 \times 10^{-3} \text{ M}$ (... , $\blacktriangle$), $C_{p,0} = 9.94 \times 10^{-3} \text{ M}$ (— , $\blacktriangle$), $C_{p,0} = 1.23 \times 10^{-2} \text{ M}$ (- - , $\bullet$).

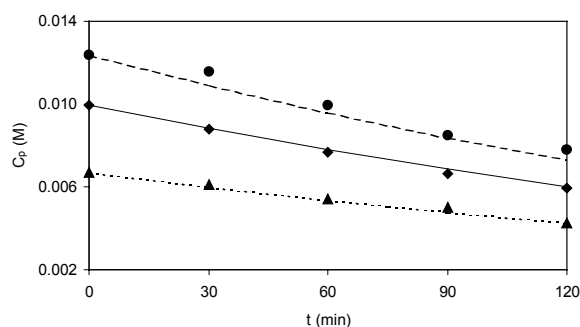


Figura 2. Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno en función del tiempo.

Finalmente, para estudiar la influencia de la variación inicial de la concentración del contaminante sobre la velocidad de degradación, se llevaron a cabo tres corridas experimentales, en las cuales se ha mantenido aproximadamente constante la concentración inicial de peróxido de hidrógeno ($C_{p,0} \cong 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$) y la concentración de ión férrico ($C_3 \cong 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$). En la Figura 3 se representa la concentración de ácido fórmico en función del tiempo. Las líneas corresponden a las predicciones del modelo teórico desarrollado, mientras que los símbolos representan los valores obtenidos experimentalmente. Se observa que a medida que aumenta la concentración inicial del ácido fórmico, las curvas correspondientes presentan una mayor pendiente a $t = 0$, es decir que se incrementa la velocidad inicial de degradación del contaminante.

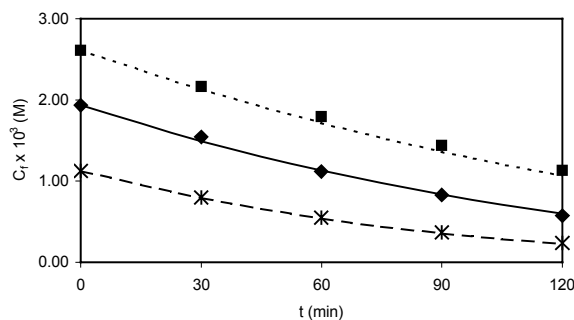


Figura 3. Variación de la concentración de ácido fórmico en función del tiempo, manteniendo constante la concentración inicial de peróxido de hidrógeno ($C_{p,0} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$).

En la Figura 4 se representa el consumo de peróxido de hidrógeno relativo a la concentración inicial, correspondiente a las corridas experimentales de la Figura 3. También en este estudio se observa una buena concordancia entre los resultados del modelo y los experimentales, siendo el error máximo del 6 %.

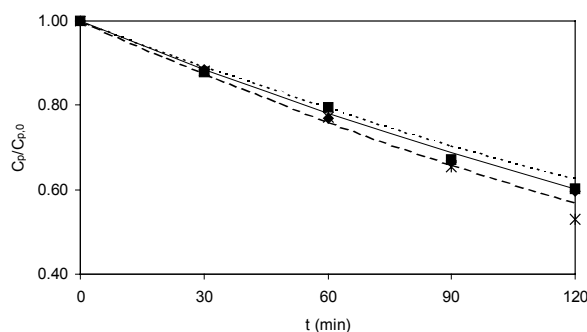


Figura 4. Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno relativa a la concentración inicial en función del tiempo. $C_{f,0} = 2.61 \times 10^{-3}$ M (... , ■), $C_{f,0} = 1.93 \times 10^{-3}$ M (—, ♦), $C_{f,0} = 1.13 \times 10^{-3}$ M (—, ×).

CONCLUSIONES

Se ha presentado y verificado experimentalmente un modelo cinético general para la degradación de un contaminante orgánico utilizando una mezcla de agua oxigenada y sales de hierro (reacción de Fenton). En relación con dicho modelo y experiencias, se pueden citar las siguientes conclusiones:

- Para establecer el mecanismo de reacción se han tenido en cuenta las etapas de iniciación, propagación y terminación, realizando la hipótesis de estado estacionario cinético para obtener la velocidad de reacción de los reactivos.
- Al estudiar la influencia de la variación inicial de la concentración de peróxido de hidrógeno sobre la velocidad de degradación del contaminante, se observa que a medida que aumenta la concentración de peróxido de hidrógeno se incrementa la conversión del contaminante.
- Al estudiar la influencia de la variación inicial de la concentración del contaminante sobre la velocidad de degradación del mismo, se observa que a medida que aumenta la concentración inicial del compuesto orgánico se incrementa la velocidad de degradación del contaminante.
- En las condiciones de operación utilizadas para este trabajo, el método de descontaminación propuesto permite alcanzar conversiones del contaminante de hasta un 80%.
- Se ha logrado un buen acuerdo entre los valores predichos por el modelo desarrollado y los resultados experimentales, obteniéndose un error relativo máximo del 9 %.

REFERENCIAS

- Bigda R. (1995) Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering Progress*, december 1995, 62-68.
- Brandi R. J., Alfano O. M. and Cassano A. E. (1999) Rigorous model and experimental verification of the radiation field in a flat-plate solar collector simulator employed for photocatalytic reactions. *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 2817-2827.
- Haag W. and Yao C. C. D. (1992) Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 5, 1005-1013.
- Oliveros E., Legrini O., Hohl M., Müller T. and Braun M. (1997) Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction. *Chemical Engineering and Processing*, **36**, 397-405.
- Pignatello J. J. (1992) Dark and photoassisted Fe^{+3} -Catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 5, 944-951.
- Pignatello J. J. and Sun Y. (1995) Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction. *Wat. Res.*, **29**, 8, 1837-1844.
- Rossetti G. H., Albizzati E. D. and Alfano O. M. (1998) Modeling and experimental verification of a flat-plate solar photoreactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3592-3601.
- Sun Y. and Pignatello J. J. (1993) Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4 - D by $Fe^{+3}/H_2O_2/UV$. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2, 304-310.
- Walling C. and Goosen A. (1973) Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates. *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 9, 2987-2991.
- Zepp R. G., Faust B. C. and Hoigné J. (1992) Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH = 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 2, 313-319.