

DEGRADACIÓN SOLAR DE AGUA CONTAMINADA CON DDT Y GAMMEXANO USANDO UN FOTOREACTOR DE PLACA PLANA

Roque Riggio, Héctor E. Martínez, Angélica Boucíguez, José F. Espinoza
INENCO - UNSa - CONICET
Bs. As. 177, 4400 Salta - Tel. 54-87-255423/424 - fax 54-87-255489/311611 - e-mail riggio@ciunsa.edu.ar

RESUMEN

En este trabajo se muestra como degradar el DDT (diclorodifeniltricloroetano) y el Gammexano (γ hexaclorociclohexano) utilizando como catalizador TiO_2 , el cual fue activado por medio de radiación solar en la banda UV (principalmente $\lambda = 360$ nm). Para ello se utilizó un reactor plano rectangular de fibra de vidrio, por el que se hizo circular agua, con dióxido de titanio en suspensión, contaminada con el derivado clorado a degradar. Se tomaron sucesivas muestras a lo largo del tiempo total de la experiencia (540 minutos), a intervalos de 90 minutos, analizándose la concentración del contaminante en cada muestra por cromatografía gaseosa, para obtener la variación de concentración a través del tiempo.

INTRODUCCION

El hombre en su afán de combatir los insectos ha utilizado distintos compuestos, los que en su mayoría afectan, directa o indirectamente, su propia salud. Entre estos compuestos merecen especial atención, por su difusión y toxicidad, el DDT y el Gammexano.

Ambos son insecticidas sintéticos organoclorados, que producen intoxicación por contacto, inhalación e ingestión, dependiendo el grado de toxicidad, de la dosis ingerida o aspirada y de las condiciones en que tal exposición haya tenido lugar.

En un contaminante es importante conocer su actividad a través del tiempo, o sea su degradabilidad, la cual puede ser permanente o disminuir con el tiempo, debido a su descomposición, ya sea química (quimiodegradabilidad), por acción de la luz (fotodegradabilidad) o por microorganismos (biodegradabilidad).

En este trabajo se ha estudiado la descomposición fotoquímica catalizada por la combinación UV- TiO_2 (Lindner, M. et al. 1995), de dos contaminantes clorados, el DDT y el Gammexano, para transformarlos en lo posible en ion cloruro y dióxido de carbono, analizando los resultados obtenidos, comparándolos entre sí, tal como se muestra en las secciones que siguen.

Para dicha degradación se aprovecha la radiación UV proveniente del sol (Wyness, P. et al. 1994). Dentro del espectro correspondiente a la longitud de onda de 360 nm (que representa aproximadamente el 2% de la radiación solar total), que es la que activa el catalizador produciendo la degradación del contaminante.

En las secciones que siguen se describe el dispositivo experimental utilizado, la experiencia realizada y se presentan los resultados obtenidos. Para finalizar, se analizan estos resultados, a la vez que se hace una discusión sobre los mismos y la utilización de estos pesticidas.

DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

El dispositivo experimental, construido especialmente, se muestra en la figura 1 y consta de tres partes: un depósito de material plástico con una capacidad de unos 100 litros, un sistema de bombeo constituido por una bomba con capacidad de 3000 litros/hora y un fotoreactor donde se produce la reacción catalítica. Este consiste en una placa plana de fibra de vidrio que contiene una lámina de vidrio, soportada sobre tergopol, sobre la que se desliza la suspensión líquida. Las cañerías de alimentación, circulación y desagote son de PVC. El mismo se encuentra ubicado en la terraza del edificio de Física de la Universidad Nacional de Salta, donde también se mide la radiación solar sobre superficie horizontal, total y UV (Muradov, N. 1994).

El caudal de entrada a la placa es controlado por medio de una válvula aguja, cuyo objetivo es lograr sobre ella, un flujo laminar conveniente para conseguir un tiempo de residencia adecuado de la suspensión. Antes de la válvula hay un by-pass que obliga a que la solución recircule al depósito en forma turbulenta para mantener el catalizador en suspensión.

El área efectiva de la placa es de 1.8 m^2 y tiene en su base dos tornillos sinfin, que permiten nivelarla y darle una pendiente óptima de escurrimiento de la suspensión y un adecuado espesor del film (10° y 0.2 mm , respectivamente), en esta experiencia la pendiente usada fue de 10° aproximadamente. La parte inferior de la placa tiene un colector que desagota en

un depósito de material plástico, donde se encuentra la mezcla de agua, catalizador y contaminante que recircula por la placa (Pelizzetti, E. and Schiavello, M. 1991).

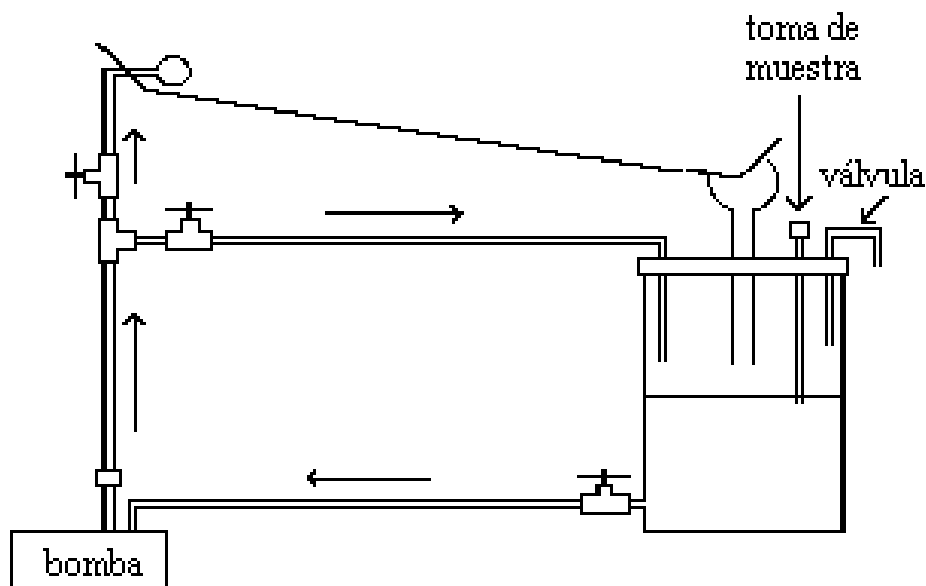


Figura 1: Esquema del dispositivo experimental utilizado.

LA EXPERIENCIA REALIZADA

Se parte de muestras comerciales de DDT y Gammexano disueltos en n-hexano, a las soluciones obtenidas se les añade el catalizador en cantidad tal que en el depósito esté el contaminante en aproximadamente 0.5 g/l y el catalizador en 0.2 g/l.

Una vez puesta en marcha la bomba, se añade al depósito la suspensión obtenida del contaminante y catalizador, acidificándose la misma hasta un pH = 5. Como catalizador se utiliza dióxido de titanio (variedad Anatasa) "Alfa Aesar - Johnson Matthey-USA", de área superficial determinada por BET=15 m²/g.

La experiencia se llevo a cabo en un día completamente despejado entre las 9 y las 16 hs., durante ese tiempo se mide la intensidad de energía solar, especialmente en la banda de $\lambda = 360$ nm, utilizando un espectro radiómetro portátil Li - Cor 1800, registrándose en promedio un valor de $1.9 \cdot 10^9$ W/m² nm. Cada 90 minutos se toman muestras que fueron luego centrifugadas para separar el dióxido de titanio del líquido sobrenadante extrayendo el contaminante con n-hexano.

Para analizar las muestras se utilizó un cromatógrafo de gas marca Hewlett - Packard 5890 - serie II, equipado con un detector de captura electrónica y una columna HP1 (d = 0.32 mm, l = 30 m, e = 0.25 μ m). Las condiciones experimentales fueron: temperatura del horno 200 °C, temperatura del inyector 240 °C, temperatura del detector 300 °C. El gas carrier fue hidrógeno (30 ml/min) y se utilizó nitrógeno como gas auxiliar. Los datos fueron obtenidos por medio de un integrador HP 3395.

RESULTADOS OBTENIDOS

Este tipo de reacciones sigue una cinética química de primer orden, la que se expresa por la ecuación:

$$v = - d [A] / dt = k [A]$$

siendo: v la velocidad de degradación del contaminante en mmoles / litro - minutos.

[A] la concentración del contaminante en mmoles / litro

k la constante específica en min⁻¹

En la figura 2 se presentan los resultados del análisis de las distintas muestras, donde puede verse la degradación de los contaminantes a la largo del tiempo, a los efectos de su mejor visualización se ha graficado ln[A] en función del tiempo y los valores experimentales se han ajustado utilizando una regresión lineal.

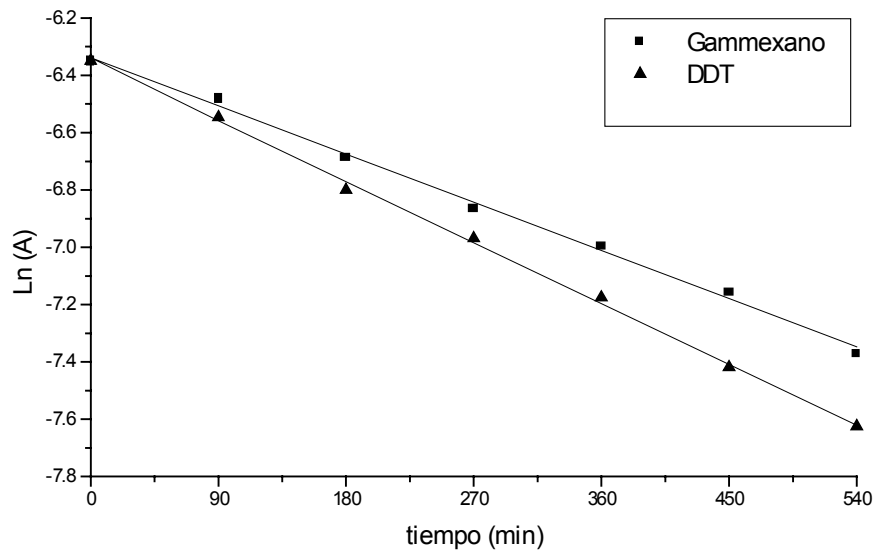


Figura 2: Logaritmo natural de la concentración de los contaminantes en función del tiempo

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS Y DISCUSIÓN FINAL

Ambos productos a temperatura ambiente son sólidos (p.f. DDT \cong 108 °C, p.f. Gammexano \cong 112 °C), son estables y solubles en disolventes orgánicos y prácticamente insolubles en agua, de allí su gran toxicidad, siendo mayor la del Gammexano que la del DDT. Ambos son nocivos para la salud, provocan trastornos respiratorios y digestivos, las intoxicaciones crónicas y severas pueden llevar a la muerte.

De los resultados obtenidos y su comparación con los valores de las constantes específicas se nota que:

$$k_{\text{Gammexano}} < k_{\text{DDT}}$$

y por ende el tiempo de semidescomposición:

$$t_{1/2 \text{ Gammexano}} > t_{1/2 \text{ DDT}}$$

Mientras que en el lapso de 540 minutos la concentración del DDT alcanzó un valor de 0,50 mmoles/litro la del Gammexano alcanzó el valor de 0,63 mmoles/litro. Esto está de acuerdo con la variación de toxicidad, cuando más tóxico es un producto más difícil de degradar.

Las dosis letales, para el ser humano, de estos pesticidas en mg de producto por Kg de peso del individuo intoxicado son: 125 para el Gammexano y 500 para el DDT.

De todo lo expuesto, puede verse que mediante este proceso, es posible degradar distintos contaminantes en forma sencilla en un tiempo relativamente corto, con diferentes rendimientos, aunque no siempre se llega a degradar hasta concentraciones no tóxicas.

El DDT absorbido en pequeñas cantidades puede acumularse, sobre todo en la grasa del cuerpo; puede absorberse por la piel y las vías respiratorias y digestivas.

El Gammexano es un veneno potente por ingestión y un insecticida de contacto persistente, es absorbido fácilmente a través de los tegumentos de muchos artrópodos, produciendo la parálisis y la muerte del animal.

Los animales lecheros que ingieren estos contaminantes lo eliminan con la leche, de allí su gran riesgo para la salud pública, lo que pone de manifiesto la necesidad de un control sobre el uso de los plaguicidas, (ambos están prohibidos, pero son igualmente usados) y de una legislación que permita penar seriamente a quienes lo utilicen; solo así se logrará acabar con su uso y sustituirlos por otros con menores riesgos para los animales y el hombre.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al INENCO - CONICET - UNSa, por la financiación recibida.

REFERENCIAS

- Linder, M. Bahnemann, D. Hirthe, B. And gribler, W. (1995) Solar Water Detoxification of Novel TiO₂ Powders as Higly Active Photocatalysts *Solar Engineering*. Vol. **1** pp.339 - 408.
- Muradov, N. (1994) Solar Detoxification of Nitroglycerine Contaminated Water Using Immobized Titania. *Solar Energy*. Vol. **52** pp.283 - 288.
- Pelizzetti , E. and Schiavello, M. (1991) Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy. *Kluwer Academic Publishers*. pp. 593 - 622.
- Wyness, P. et al. (1994) Performance of Nonconcentrating Solar Photocatalytic Oxidation Reactors, Part I: Flat Plate Configuration. *Journal of Solar Energy Engineering*. Vol. **116** pp. 2 - 8.