

## EFFECTO DE LA RADIACION UV SOBRE LA DEGRADACIÓN DE UN CONTAMINANTE ORGANICO POR MEDIO DE LA REACCIÓN DE FENTON

Germán H. Rossetti<sup>(1,2)</sup>, Enrique D. Albizzati<sup>(2)</sup> y Orlando M. Alfano<sup>(1)</sup>

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

(2) Depto de Ing. Qca – Facultad de Ingeniería Química - U.N. del Litoral.  
Santiago del Estero 2654, (3000) Santa Fe, Argentina. Fax: 54 342 4553727

### RESUMEN

Las reacciones que generan radicales hidroxilo (OH•) altamente reactivos en solución acuosa han despertado interés en los procesos de degradación de compuestos orgánicos tóxicos en corrientes de aguas y aguas residuales. Una forma de producir OH• es a través de las conocidas reacciones del agua oxigenada con sales ferrosas (reacción de Fenton). Recientemente, se ha demostrado que el poder oxidante de la reacción de Fenton puede ser incrementado significativamente empleando radiación UV ó UV/visible (reacción de foto-Fenton). En este trabajo se modela y verifica experimentalmente la fotodegradación de un contaminante orgánico (el ácido fórmico) en solución acuosa, usando el proceso foto-Fenton; se utiliza un reactor de caras planas, perfectamente agitado, ubicado en el interior de un sistema en ciclo discontinuo. Las predicciones de la degradación del compuesto orgánico muestran que la radiación UV mejora significativamente la eficiencia del sistema Fenton. Bajo las condiciones estudiadas en este trabajo, se ha alcanzado un incremento de la conversión del contaminante de hasta un 63%.

**Palabras Claves:** Fotodegradación, Radiación UV, Reacción de Fenton, Reacción de Foto-Fenton.

### INTRODUCCIÓN

Los procesos de oxidación avanzado (AOPs) que involucran la generación in situ de radicales oxhidrilos, han tomado importancia por sus posibles aplicaciones en la descontaminación de aguas y aguas residuales. La reacción del agua oxigenada con sales ferrosas, conocida como reacción de Fenton (Zepp et al., 1992; Bigda, 1995) y la descomposición fotoasistida del agua oxigenada con sales ferrosas (reacción de Foto-Fenton) son fuentes posibles de radicales oxhidrilos para la destrucción de contaminantes orgánicos (Rupper y Bauer, 1993; Pignatello y Sun, 1995).

La reacción de Fenton se puede definir como la generación catalítica de radicales oxhidrilos a partir de la reacción en cadena entre el ion ferroso o férrico y el peróxido de hidrógeno. Los radicales oxhidrilos generados oxidan una gran variedad de moléculas orgánicas, y en la mayor parte de los casos pueden lograr la destrucción completa del compuesto (Haag y Yao, 1992); por esta razón, muchos investigadores han tratado de encontrar un mecanismo de reacción que describa adecuadamente el proceso (Pignatello, 1992). En los últimos años se han investigado nuevas tecnologías que involucren este proceso de generación de radicales altamente reactivos para la descontaminación de aguas y efluentes industriales (Huston y Pignatello, 1996).

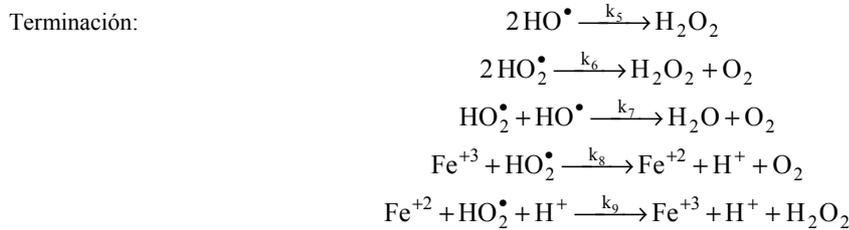
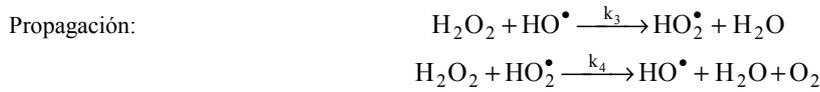
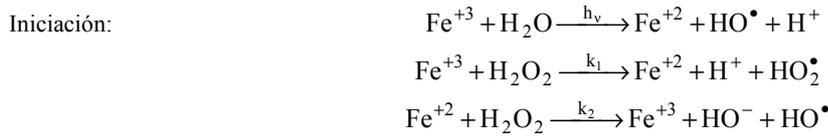
En este trabajo se modela y verifica experimentalmente la degradación de un contaminante orgánico en medio acuoso diluido, utilizando la reacción de Fenton asistida con radiación UV artificial (reacción de Foto-Fenton). A partir de un mecanismo de reacción conocido para este proceso, se deduce la velocidad de reacción de los reactivos (ácido fórmico y peróxido de hidrógeno). Se resuelven posteriormente los balances de materia en el dispositivo experimental, y del sistema de ecuaciones diferenciales resultante se obtiene la concentración de los reactivos en función del tiempo. Se realizan experiencias con el objetivo de comparar los resultados predichos por el modelo desarrollado y los obtenidos experimentalmente. Finalmente, se estudia el aumento de la conversión que se produce al asistir con radiación UV la degradación del ácido fórmico por medio de la reacción de Fenton.

Este trabajo tiene como finalidad proponer y verificar experimentalmente un modelo cinético, que pueda ser utilizado posteriormente para analizar la reacción de Fenton asistida con radiación solar natural (Rossetti et al., 1998).

### MODELO TEÓRICO

#### *Mecanismo de Reacción*

Se ha utilizado un mecanismo de reacción que involucra la fotorreducción del ión férrico y las reacciones entre el peróxido de hidrógeno, el ión férrico y el contaminante. Las etapas del mecanismo de reacción son las siguientes (Pignatello, 1992; De Laat y Gallard, 1999):



donde RH representa la molécula de ácido fórmico. En base a este mecanismo de reacción se obtienen las expresiones de velocidad de reacción de los reactivos, realizando las siguientes consideraciones: (i) hipótesis de estado estacionario cinético para los radicales peróxido y oxhidrilo, (ii) la concentración del ión ferroso durante el transcurso de la reacción permanece constante (De Laat y Gallard, 1999) y (iii) la concentración de oxígeno no es limitante.

Teniendo en cuenta que la reacción de Foto-Fenton depende de la temperatura y del campo de radiación aplicado, la velocidad de reacción fototérmica de los reactivos presentan las siguientes expresiones:

$$R_f^F = \left( \frac{\bar{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x)}{\lambda} \right) \left( 1 + \frac{\bar{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x)}{k_1 C_3 C_p} \right)^{1/2} R_f^T \quad (1)$$

$$R_p^F = - \frac{k_{10} \bar{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x)}{k_3 \left( 1 + \frac{k_{10} C_f}{k_3 C_p} \right)} \frac{C_f}{C_p} + \left( 1 + \frac{\bar{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x)}{k_1 C_3 C_p} \right)^{1/2} R_p^T \quad (2)$$

donde  $R_f^F$  y  $R_p^F$  son las expresiones de velocidad de reacción fototérmica del ácido fórmico y del peróxido de hidrógeno respectivamente,  $k_i$  son las constantes cinéticas de las reacciones involucradas en el mecanismo de reacción,  $\bar{\Phi}$  es el rendimiento cuántico promediado en el rango de longitudes de onda ( $\lambda$ ) y  $e_{\lambda}^a(x)$  es la velocidad volumétrica de absorción de fotones en función de la posición dentro del reactor fotoquímico (Cassano et al., 1995).  $R_f^T$  es la velocidad de degradación térmica del ácido fórmico y  $R_p^T$  la velocidad de reacción térmica del peróxido de hidrógeno, cuyas expresiones han sido obtenidas previamente por los autores (Rossetti et al., 1999, 2000).

### Balance de Materia

Para evaluar la dependencia de la concentración de los reactivos con el tiempo, se plantea el balance de materia para el ácido fórmico ( $C_f$ ) y el peróxido de hidrógeno ( $C_p$ ), en un sistema conformado por un reactor fotoquímico y un tanque agitado con reciclo, que opera en forma discontinua y a temperatura constante.

Teniendo en cuenta que la reacción es térmica y fotoquímica, el balance de materia de los reactivos está representado por las ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden y las condiciones iniciales siguientes:

$$\frac{dC_f}{dt} = -\frac{V_T}{V} R_f^T - \frac{V_R}{V} \langle R_f^F \rangle_{V_R} \quad C_f(t=0) = C_{f,0} \quad (3)$$

$$\frac{dC_p}{dt} = -\frac{V_T}{V} R_p^T - \frac{V_R}{V} \langle R_p^F \rangle_{V_R} \quad C_p(t=0) = C_{p,0} \quad (4)$$

donde  $R_f^F$  y  $R_p^F$  están dados por las ecuaciones 1 y 2,  $V$  es el volumen del sistema,  $V_R$  es el volumen del reactor fotoquímico y  $V_T$  el volumen del tanque agitado.

#### Campo de Radiación

La velocidad de fotorreducción del ión férrico es proporcional a la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA). Por lo tanto, es necesario obtener la dependencia de esta variable con respecto al espacio y a la concentración de la especie absorbente: el complejo  $Fe(OH)^{2+}$ .

Para poder obtener la LVRPA, se debe definir la geometría del sistema: reactor fotoquímico - fuente de radiación - reflector. El reactor fotoquímico que se utiliza para llevar a cabo la verificación experimental del modelo cinético es de caras planas paralelas, de sección transversal circular e irradiado en ambas caras por medio de dos lámparas tubulares colocadas en el eje focal de dos reflectores parabólicos (ver Figura 1). Las lámparas utilizadas son las de luz negra TL/08 marca Philips de 18 W de potencia, que emiten radiación en el rango de 300 – 410 nm.

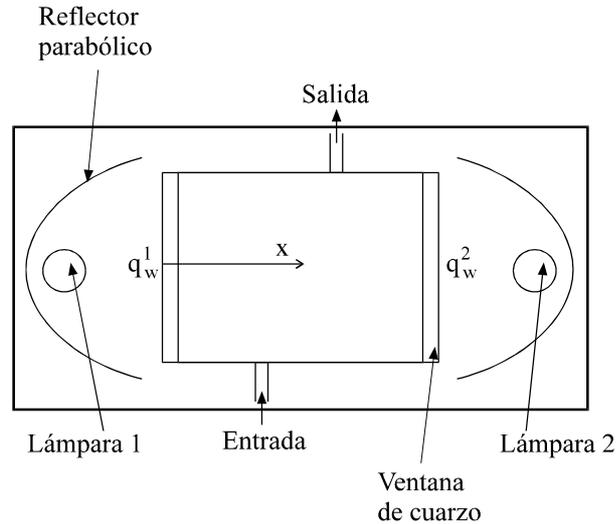


Figura 1: Esquema del sistema reactor fotoquímico - fuente de radiación - reflector.

Alfano et al. (1985) propusieron un modelo riguroso para el campo de radiación generado por una lámpara tubular UV y un reflector cilíndrico de sección transversal parabólica, que luego verificaron experimentalmente (Alfano et al., 1986 a, b). En un sistema de coordenadas cilíndricas, dicho modelo contempla la variación del campo de radiación en forma radial, angular y axial (modelo 3-D). Los autores han encontrado que, bajo ciertas condiciones ópticas y geométricas, la variación radial y angular del campo de radiación no es significativa frente a la variación axial. Por lo tanto, si se tiene en cuenta dicho modelo para el caso de un reactor plano irradiado en ambas caras y que las lámparas son iguales, la LVRPA puede ser evaluada por la siguiente expresión (modelo 1-D):

$$e_\lambda^a(x) = \kappa_\lambda q_{w,\lambda} \{ \exp(-\kappa_\lambda x) + \exp[-\kappa_\lambda(L-x)] \} \quad (5)$$

donde  $\kappa_\lambda = \alpha C_3$ ,  $\alpha$  el coeficiente de absorptividad molar del complejo  $Fe(OH)^{2+}$  en función de la longitud de onda y  $q_{w,\lambda}$  el flujo de radiación ultravioleta que llega a la pared del reactor. El flujo de radiación espectral en la pared  $q_{w,\lambda}$  puede expresarse:

$$q_{w,\lambda} = q_w f_\lambda \quad (6)$$

donde  $f_\lambda$  es el factor de distribución de potencia de la lámpara y  $q_w$  es el flujo de radiación total que llega a la pared del fotorreactor, determinado experimentalmente a través de una actinometría con el ferrioxalato de potasio (Murov et al., 1993).

#### Resolución numérica

El sistema de ecuaciones diferenciales planteado (ecuaciones 3 y 4, con la expresión para la LVRPA dada por las ecuaciones 5 y 6) 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.

Los datos necesarios para el programa computacional son: los valores de las constantes de reacción involucradas en el modelo cinético que se obtuvieron de la bibliografía específica; el rendimiento cuántico promedio de la fotorreducción del ión férrico que se ha supuesto igual a uno; el flujo de radiación ultravioleta que llega a la pared del reactor, determinado por técnicas actinométricas ( $q_w = 2.9625 \times 10^{-9}$  einstein /  $\text{cm}^2 \text{ s}$ ); el volumen total del sistema ( $V$ ) y el volumen del reactor ( $V_R = 69.94 \text{ cm}^3$ ).

### VERIFICACIÓN EXPERIMENTAL DEL MODELO CINÉTICO

Para verificar el modelo desarrollado se llevaron a cabo experiencias en un dispositivo que consta de un reactor perfectamente agitado, discontinuo, con reciclo, provisto de un termómetro y un sistema de refrigeración para mantener la temperatura constante.

El procedimiento experimental comenzó con la mezcla de las soluciones de sulfato férrico y peróxido de hidrógeno. Luego se ajustó el pH a un valor de 3.0 con ácido sulfúrico concentrado. La solución preparada se colocó en el tanque agitado, luego se agregó el contaminante orgánico y por último se encendieron las lámparas.

Cada corrida experimental tuvo una duración de 120 minutos y un volumen total del sistema reaccionante de  $3000 \text{ cm}^3$ . Durante este período se extrajeron, cada 30 minutos, muestras de la solución reaccionante. Para obtener la concentración de ácido fórmico en función del tiempo, en primer lugar se congeló la reacción tratando cada muestra con bisulfito de sodio. Luego se determinó la concentración de ácido fórmico a partir de mediciones del contenido de carbono orgánico total (TOC) con el equipo TC-5000A, SHIMADZU. Además se determinaron: la concentración de peróxido de hidrógeno por el método iodimétrico modificado y la concentración de ión ferroso por un método espectrofotométrico, basado en la medición de la absorbancia del complejo ión ferroso – fenantrolina a 510 nm.

Se ha realizado un conjunto de corridas experimentales con el objetivo de analizar la influencia de la concentración inicial del contaminante y de la concentración inicial del peróxido de hidrógeno sobre la velocidad de degradación.

#### Comparación entre los resultados teóricos y experimentales

Para estudiar la influencia de la concentración inicial del peróxido de hidrógeno sobre la velocidad de degradación del contaminante, se llevaron a cabo corridas experimentales en las cuales se ha mantenido constante la concentración inicial de ácido fórmico ( $C_{f,0} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) y la concentración de ión férrico ( $C_3 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ). En la Figura 2 se representa la concentración adimensional de ácido fórmico en función del tiempo, para tres valores de  $C_{p,0}$ . 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. Se ha obtenido un error máximo del 9 % comparando los resultados teóricos y experimentales.

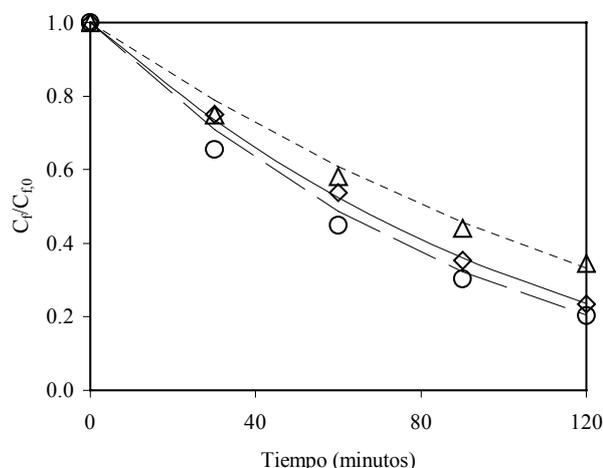


Figura 2. Variación de la concentración de ácido fórmico relativa a la concentración inicial en función del tiempo, para:  $C_{p,0} = 6.7 \times 10^{-3} \text{ M}$  (... ,  $\Delta$ ),  $C_{p,0} = 9.6 \times 10^{-3} \text{ M}$  (— ,  $\diamond$ ),  $C_{p,0} = 1.4 \times 10^{-2} \text{ M}$  (- - ,  $\circ$ ).

Finalmente, para estudiar la influencia de la concentración del contaminante sobre la velocidad de degradación, se llevaron a cabo corridas experimentales en las cuales se ha mantenido aproximadamente constante la concentración inicial de peróxido de hidrógeno ( $C_{p,0} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) y la concentración de ión férrico ( $C_3 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ). En la Figura 3 se representa la concentración de ácido fórmico en función del tiempo, empleando tres valores diferentes de  $C_{f,0}$ . 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. Se observa también que la conversión del contaminante aumenta a medida que aumenta la concentración inicial del mismo. Se ha obtenido un error máximo del 7 % entre los resultados teóricos y experimentales.

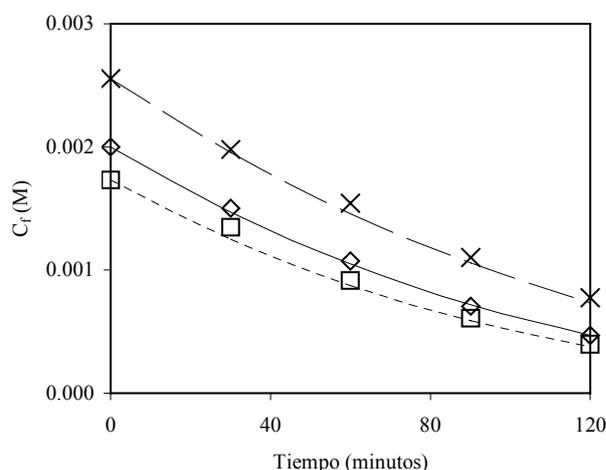


Figura 3. Variación de la concentración de ácido fórmico en función del tiempo, manteniendo constante la concentración inicial de peróxido de hidrógeno ( $C_{p,0} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ).

#### *Efecto de la radiación UV sobre la degradación del contaminante*

Se ha estudiado el aumento de la conversión que se produce entre la utilización de la reacción de Fenton y Foto-Fenton para producir la degradación del ácido fórmico, en forma teórica a través del programa computacional desarrollado y experimentalmente, realizando corridas en el dispositivo descripto. Se han llevado a cabo corridas experimentales de 60 minutos de duración, a diferentes relaciones  $C_p/C_f$  manteniendo constante la concentración inicial de ácido fórmico ( $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) y con un volumen total de reacción de  $1050 \text{ cm}^3$ . En la Tabla 1 se compara la conversión del contaminante para el caso de la reacción de Fenton y Foto-Fenton.

Origen de los valores	Relación $C_p/C_f$	Conversión		Aumento porcentual
		Fenton	foto-Fenton	
Experimental	3.1	31.2	49.2	57.8
Modelo Teórico	3.1	30.5	49.8	63.3
Experimental	6.7	43.1	65.2	51.3
Modelo Teórico	6.7	43.0	63.5	47.7

Tabla 1. Aumento porcentual de la conversión del contaminante.

Dependiendo de la relación  $C_p/C_f$  utilizada, se observa que se logra aumentar la degradación del contaminante en más del 60 % utilizando la reacción de foto-Fenton. Notar además que los mayores incrementos en la conversión del contaminante, se alcanzan con las menores relaciones entre el agua oxigenada y el ácido fórmico ( $C_p/C_f$ ).

#### **CONCLUSIONES**

Se ha presentado y verificado experimentalmente un modelo cinético general para la degradación de un contaminante orgánico, utilizando la reacción de foto-Fenton (agua oxigenada, sales de hierro y radiación ultravioleta), y se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Se ha desarrollado un modelo cinético completo que permite distinguir dos términos diferentes en la expresión de la velocidad de degradación: térmico (sin radiación UV) y fotoquímico (con radiación UV, función de la velocidad volumétrica de absorción de fotones).
- Al estudiar la influencia de la concentración inicial del 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 concentración inicial 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 y la conversión.
- 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 %.
- En las condiciones de operación de este trabajo, se ha logrado aumentar en más del 60% la degradación del contaminante, asistiendo al sistema Fenton con un flujo de radiación UV de  $2.962 \times 10^{-9}$  einstein / cm<sup>2</sup> s.

## REFERENCIAS

- Alfano O.M., Romero R.L. y Cassano A.E. (1985). A Cylindrical Photoreactor Irradiated from the Bottom. I. Radiation Flux Density Generated by a Tubular Source and a Parabolic Reflector. *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 11, 2119-2127.
- Alfano O.M., Romero R.L. y Cassano A.E. (1986). A Cylindrical Photoreactor Irradiated from the Bottom. II. Models for the Local Volumetric Rate of Energy Absorption with Polychromatic Radiation and their Evaluation. *Chem. Eng. Sci.*, **4**, 5, 1155-1161.
- Alfano O.M., Romero R.L., Negro C.A. y Cassano A.E. (1986). A Cylindrical Photoreactor Irradiated from the Bottom. III. Measurement of Absolute Values of the Local Volumetric Rate of Energy Absorption. Experiments with Polychromatic Radiation and their Evaluation. *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 5, 1163-1169.
- Bigda R. (1995). Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Progress*, december, 62-68.
- Cassano A.E., Martín C.A., Brandi R. J. y Alfano O.M. (1995). Photoreactor Analysis and Design: Fundamentals and Applications. *Ind. Eng. Chem., Res.*, **34**, 2155-2201.
- De Laat J. y Gallard H. (1999). Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Fe(III) in Homogeneous Aqueous Solution: Mechanism and Kinetic Modeling. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2726-2732.
- Haag W. y Yao C.C.D. (1992). Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 5, 1005-1013.
- Huston P. L. y Pignatello J.J. (1996). Reduction of Perchloroalkanes by Ferrioxalate-Generated Carboxylate Radical Preceding Mineralization by the Photo-Fenton Reaction. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 3457-3463.
- Murov S. L., Carmichael I. y Hug, G. L. (1993). Handbook of Photochemistry, 2<sup>o</sup> edición, Marcel Dekker, New York.
- Pignatello J. J. y 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. y Alfano O. M. (1998). Modeling and Experimental Verification of a Flat-Plate Solar Photoreactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3592-3601.
- Rossetti G. H., Albizzati E. D. y Alfano O. M. (1999). Degradación de un Contaminante Orgánico en Solución Acuosa, empleando Mezcla de Agua Oxigenada y Sales de Hierro (Reacción de Fenton). *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, **3**, 1, 01.05-01.08.
- Rossetti G. H., Albizzati E. D. y Alfano O. M. (2000). Decomposition of Formic Acid in Water Solution Employing the Fenton Reaction (Hydrogen Peroxide + Ferrous Salts). *Proceeding of the 6<sup>th</sup> International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation, London, Ontario, Canadá, June, 233-234.*
- Ruppert G. y Bauer R. (1993). The Photo-Fenton Reaction – An Effective Photochemical Wastewater Treatment Process. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **73**, 75-78.
- Zepp R. G., Faust B.C. y 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.

## ABSTRACT

Reactions that generate highly reactive hydroxyl (OH•) radicals in aqueous solution have attracted interest for degradation of toxic organic compounds in water and wastewater streams. One way to produce OH• is by the well-known reactions of hydrogen peroxide with ferrous salts (Fenton reaction). It has been recently demonstrated that the oxidizing power of the Fenton reaction can be greatly increased by irradiation with UV or UV/visible radiation (photo-Fenton reaction). In this paper the photodegradation of an organic pollutant (the formic acid) in aqueous solution, using the photo-Fenton process, has been modeled and experimentally verified; a flat plate, well-stirred reactor placed inside a batch recycling system has been employed. Predictions of the organic compound degradation show that UV irradiation improves the effectiveness of the Fenton system significantly. Under the studied conditions, an increase of the pollutant conversion up to 63% has been achieved.